

GUÍA DE PERPLEJOS PARA UN CURSO SOBRE TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES¹

***Carlos Eduardo de Jesús Sierra Cuartas,
Profesor Asociado***

***Universidad Nacional de Colombia
Sede Medellín
Facultad de Minas
2007***

¹ Obra escrita con motivo de una solicitud hecha por el comité organizador de los 120 años de la Facultad de Minas a fines del año 2006. Con el consentimiento del autor, ha estado disponible desde entonces para su uso en los cursos de termodinámica de soluciones a su cargo.

ÍNDICE

<i>Dedicatoria</i>	3
<i>Acerca del autor</i>	4
<i>Exordio</i>	5
<i>Capítulo I: Fuste inicial</i>	8
<i>Capítulo II: Red termodinámica concomitante</i>	22
<i>Capítulo III: Equilibrio líquido-vapor a presiones bajas y moderadas</i>	42
<i>Capítulo IV: Método de la ecuación de estado y efectos térmicos</i>	59
<i>Capítulo V: Equilibrios líquido-líquido y líquido-sólido: De mayonesas y cubos salados</i>	75
<i>Capítulo VI: Equilibrio químico: De porqué la Roma imperial se hizo polvo</i>	90
<i>Epílogo: Sapientia Aedificavit Sibi Domum</i>	106

DEDICATORIA



Existe una categoría especial de libros, los llamados libros maravillosos, aquellos que poseen la rara virtud de potenciar en nosotros el asombro filosófico. Entre éstos, tenemos las obras clásicas de la ciencia recreativa, clásicas por su doble vertiente tanto de fruición como de vuelta a crear del mundo merced a nuestra comprensión del mismo. Así las cosas, deseo dedicar este libro a un gran maestro del género, Yakov Isidorovich Perelman (1882-1942), quien armonizó lo frutivo con el modo científico de ver el mundo².

² Fotografía obtenida de <http://fisicarecreativa.net/biografia/biografia.html>.

ACERCA DEL AUTOR



Carlos Eduardo de Jesús Sierra Cuartas es Magíster en Educación Superior de la Pontificia Universidad Javeriana, Sede Bogotá. Así mismo, es Ingeniero Químico de la Universidad Nacional de Colombia y Profesor Asociado de la misma. Además, es miembro de la Academia de Ciencias de Nueva York, al igual que de las siguientes sociedades en el campo de la historia de la ciencia y la ingeniería: *The History of Science Society*, *The British Society for the History of Science*, *The Newcomen Society for the Study of the History of Engineering and Technology* y *The International Committee for the History of Technology*. También, es miembro de número de la Sociedad Julio Garavito para el Estudio de la Astronomía y miembro del Consejo Editorial de la Circular de la Red de Astronomía de Colombia. Durante cuatro años, desde 2010 hasta 2014, fungió como miembro del Comité de Ética de la Investigación de la Sede Medellín de la Universidad Nacional de Colombia. Por lo demás, es autor de un buen número de publicaciones aparecidas en diversos medios de Colombia, Argentina, Venezuela, Estados Unidos, Gran Bretaña, México y España, cuyo núcleo central corresponde a temas de bioética, educación e historia de la ciencia y la tecnología.

EXORDIO

En el mundo actual, hay miríadas de palabras que reclaman borrón y cuenta nueva a fin de que puedan recuperar el poder transformador de la realidad que alguna vez tuvieron, cuando vieron la luz por primera vez, pues, su significado prístino se ha tornado evanescente en extremo. Una de esas palabras es *ciencia*. Creyérase que la misma se comprende bien en nuestro tiempo, habida cuenta que se la emplea en abundancia al estar nuestra época plagada de creaciones tecnológicas por doquiera y que un gran porcentaje de los científicos que han existido a lo largo de la historia están vivos en la actualidad. Sin embargo, es una ilusión vana pretender que se comprende bien el significado de la palabra ciencia, sobre todo en Latinoamérica, máxime cuando tomamos en cuenta los lúcidos y profundos escritos de intelectuales serios de los últimos tiempos. Y esto es de suma importancia, puesto que una *conditio sine qua non* para iniciar con altura y elegancia un curso de un campo del saber científico consiste precisamente en tener claridad en materia del estatuto epistemológico concomitante. Desde luego, la termodinámica no constituye excepción al respecto, sea la de sustancias puras, sea la de soluciones.

Con claridad meridiana, el celeberrimo Richard Feynman, uno de los grandes físicos del siglo XX, diagnosticó, en la década de 1960, una situación aberrante que él denominó *Cargo cult science*, o ciencia del tipo de adoración a los aviones. Tal diagnóstico surgió al observar Feynman ciertos modos de hacer investigación científica en la Norteamérica de la época, sobre todo en el campo de las ciencias sociales. De facto, se trata de una situación que no ha hecho sino agravarse desde entonces ante el embate de la ideología postmoderna, verdadero calambre mental que aún campa por sus respetos hoy por hoy. En el caso de la América Latina, intelectuales serios como Mario Bunge, Marcelino Cerejido, Heinz Dieterich y Guillermo Jaim Etcheverry han descrito bien la situación correspondiente. Pero, ¿en qué consiste lo que Feynman llamó *Cargo cult science*? Veamos.

Durante la Segunda Guerra Mundial, en el escenario del Océano Pacífico, los norteamericanos instalaron una base militar en cierta isla. Los nativos de ésta quedaron muy complacidos por ello, puesto que así los aviones que aterrizaban allí les traían gran cantidad de cosas muy atractivas provenientes de la cultura occidental. Empero, al concluir dicha conflagración, los norteamericanos desmantelaron la base y se marcharon a su país, por lo que no volvieron los aviones a la isla, con la natural congoja de los nativos al no seguir recibiendo cosas lindas de Occidente. En su candor, los isleños pasaron a imitar lo que les veían hacer a los militares estadounidenses. Construyeron con los materiales disponibles en la isla (madera, bambú y esas cosas) pistas de aterrizaje, torres de control y aviones, amén de los accesorios respectivos. Una vez hecho esto, pusieron a varios de los suyos, equipados con auriculares hechos de bambú, a recitar lo que para ellos eran *mantras* pronunciadas por el personal norteamericano para hacer venir a los aviones. Desde luego, los *mantras* de marras no eran otra cosa que las diversas instrucciones emitidas desde la torre de control. Pero, pese a los esfuerzos de los isleños, y como cabía esperar, los aviones jamás regresaron.

En el campo científico, Richard Feynman hizo uso del anterior relato para describir la situación deplorable en la que había caído la investigación científica de su tiempo, sobre todo

en psicología y educación. En concreto, los científicos de marras no pasaban de imitar modas intelectuales que destacaban por su laxo rigor intelectual, modas reflejadas en prácticas investigativas, situación que, por el estilo de los isleños con su parafernalia de madera y bambú, conducía a la esterilidad en materia de resultados científicos de valía. Hoy día, la ideología postmoderna ha conducido a un buen sector de la academia mundial al trasplante de términos tecnocientíficos hacia áreas en las que su significado se pierde por completo al haberseles sacado de contexto, aparte del abuso de las metáforas y las analogías. Ahora bien, cuando una disciplina o profesión acude a tales trasplantes y al uso excesivo de metáforas y analogías, quiere decir que la disciplina o profesión implicada aún está en pañales en lo que concierne a la adquisición de un estatuto epistemológico propiamente dicho sin ir más lejos.

En el caso de la termodinámica y su docencia, estamos ante un panorama similar en lo operativo. En efecto, la mayoría de cursos al respecto suelen dictarse las más de las veces con fundamento en un esquema acuñado en Norteamérica, el cual consiste en centrar el desarrollo de un curso en el aprendizaje de técnicas basadas en tablas, cartas, nomogramas y otros instrumentos de similar jaez, enfoque que, hasta donde puede decirse, va en detrimento del apuntalamiento de unos fundamentos conceptuales sólidos. Claro está, las tablas y demás son el equivalente a las construcciones de madera y bambú de los isleños del relato de Feynman, mientras que los aviones, los genuinos, representan los fundamentos científicos. Naturalmente, a despecho del esfuerzo invertido en aprender el manejo de tablas y esas cosas, la comprensión de los principios no llega por parte alguna. En la práctica, no he conocido al primer físico, químico, biólogo o ingeniero educado de la manera descrita que esté en posición de ofrecer un discurso coherente y riguroso en materia de principios epistemológicos de la termodinámica, o de algún otro campo de la física, máxime que desconocen también su historia, esto es, tampoco han adquirido la sucesión de paradigmas y revoluciones que han conformado el saber correspondiente. En especial, V. M. Brodianski destaca, con enojo, que un buen número de patentes presentadas en las últimas décadas a propósito de nuevos tipos de máquinas térmicas caen en la categoría de los móviles perpetuos de segunda especie³. Ahora bien, las patentes en cuestión, según cuenta Brodianski, son obra de científicos e ingenieros con formación de alto nivel. Así, Brodianski muestra que estas personas, pese a su formación, adolecen de una comprensión malísima de las leyes naturales.

A estas alturas, la conclusión que extraemos se cae de su peso: los cursos de las áreas tecnocientíficas han de recobrar la formación fundamental sólida, lo que no excluye la adquisición de técnicas de cálculo, pero como un *además*, no como un *en vez de*. De lo contrario, su talante científico se torna evanescente en grado sumo.

Por lo demás, por tratarse de una ciencia, la termodinámica no se sustrae a los tres principios básicos que conforman el método científico, a saber: el principio de inteligibilidad, el principio de objetividad y el principio dialéctico. Un buen curso de termodinámica, lo mismo que de otras ciencias, debe tenerlos en cuenta. En particular, el principio dialéctico connota el diálogo a dos bandas entre teoría y experimento. Bueno, tres en realidad si no perdemos de vista las posibilidades brindadas por la simulación mediante ordenador. Así las

³ Brodianski, V. M. *Movimiento perpetuo: Antes y ahora*. Moscú: Mir, 1989. Disponible en <http://fisicarecreativa.net/perpetuum/index.html>.

cosas, la comprensión de los intrínquilis de la termodinámica mejora sobremanera si no nos limitamos al mero devaneo con los aspectos teóricos y tomamos en consideración que la mano es el filo del cerebro como bien lo hizo ver en su momento Immanuel Kant. Por lo tanto, además de ciertos libros de texto que han adquirido el sabor añejo de lo clásico, amén de su calidad pedagógica, el recurso a una serie de revistas excelentes, con material copioso para el montaje de bellos y fascinantes experimentos, es de lo más sensato a fin de sacar el mayor provecho de un curso científico. Botón de muestra, revistas como *Scientific American* (con su versión española *Investigación y Ciencia*), *La Recherche* (con su versión española *Mundo Científico*), *The Physics Teacher* o *Journal of Chemical Education* son ejemplos elocuentes al respecto. Sobre esta base, no perderemos de vista que la cocina de nuestra casa es, en el fondo, un laboratorio de investigación bien dotado a la hora de acometer el montaje de numerosos experimentos de gran valía educativa al recobrar el sentido del asombro filosófico. He aquí un principio pedagógico práctico que no han perdido de vista los anglosajones, lo que se refleja en sus publicaciones al respecto. De facto, el *ethos* anglosajón se caracteriza por el gusto del taller y el laboratorio, reflejo de su singular pragmatismo.

Ahora bien, no sólo hay que cultivar la dimensión manual en virtud de su carácter de filo del cerebro. También, es menester cultivar éste al ser el órgano por excelencia en el cual nace la ciencia según nos hace ver con tino Marcelino Cerejido, aspecto bastante olvidado en las instituciones educativas latinoamericanas⁴. En la misma tónica, Gonzalo Arcila Ramírez y Esperanza Gaona apostillan que la existencia de estructuras lógico-formales es una premisa necesaria para el abordaje de cualquier profesión o disciplina en el pregrado universitario, aspecto omitido por el flamante discurso actual sobre formación por competencias⁵. Ni se diga en el postgrado. En otras palabras, un verdadero curso de ciencias debe estar apuntalado en los aportes de Piaget, Vygotsky, Brunner, Wallon y Merani. De esta suerte, el buen manejo del lenguaje, al ser vehículo del pensamiento, acompaña la dimensión manual antedicha, puesto que piensa realmente quien lee y escribe bien. En forma concreta, esto nos lleva al cultivo de la escritura ensayística como un ejercicio excelente para apuntalar la comprensión científica al poner en práctica su talante bifronte, esto es, el rigor en la presentación de las ideas y el uso elegante del recurso idiomático.

En este punto, han aparecido los elementos centrales constitutivos de este curso de termodinámica de soluciones según lo he ido estructurando a lo largo de muchos años: estudio pormenorizado de los fundamentos, reproducción de experimentos históricos, realización de ensayos científicos y práctica de técnicas básicas de cálculo de equilibrios de fases y en reacciones químicas. Pero, bueno, de todo esto hablaremos con cierto detenimiento en lo que seguirá de este libro, una guía de perplejos como lo he llamado habida cuenta que la perplejidad y su manejo son elementos consustanciales al método científico *stricto sensu*, como bien lo sabe toda persona que haya buceado con rigor en los intrínquilis de la filosofía de la ciencia.

⁴ Cerejido, Marcelino. *Por qué no tenemos ciencia*. México: Siglo XXI, 2004.

⁵ Arcila Ramírez, Gonzalo y Gaona, Esperanza. *Crear competencias para pensar las ciencias (hacia una enseñanza universitaria sin aprendizaje)*. Bogotá: Le Monde Diplomatique Colombia y Desde Abajo, 2006.

CAPÍTULO I: FUSTE INICIAL

“Saber, con recta intención: Aseguran fecundidad de aciertos. Monstruosa violencia fue siempre un buen entendimiento casado con una mala voluntad. La intención malévola es un veneno de las perfecciones, y, ayudada del saber, malea con mayor sutileza. ¡Infeliz eminencia la que se emplea en la ruindad! Ciencia sin seso, locura doble”. (Baltasar Gracián⁶).

¿Qué es la ciencia?

Sin duda alguna, con la idea de ciencia pasa lo mismo que con el condón, esto es, los que lo usan no saben usarlo, o lo evitan, o no saben para qué rayos sirve. En efecto, cada vez que leemos algún texto sobre política científica, o que escuchamos alguna disertación o cualquier apreciación sobre el asunto en los mentideros académicos, salta de inmediato a la vista la falta de rigor intelectual. Todo se queda en la *doxa* y jamás se pasa a la *episteme*. Ahora bien, como para entender la red conceptual de la termodinámica es menester comprender la idea de ciencia, será prudente poner los puntos sobre las íes antes de entrar en materia.

Es posible ser investigador sin ser científico, y ser éste sin ser aquél. En rigor, la historia de la ciencia es la de aquellos seres que imbricaron ambas dimensiones. Por ejemplo, es el caso de Albert Einstein o el de Santiago Ramón y Cajal. Veamos el porqué.

Por ciencia, entendemos un modo de ver el mundo ajeno al dogma y al principio de autoridad, rasgo que la distingue de la religión, lo que no es óbice para que una persona religiosa cultive la ciencia, siempre y cuando deslinde debidamente los respectivos estatutos epistemológicos, de lo que hay un buen ejemplo en la persona de fray Diego Rodríguez, conspicuo científico novohispano del siglo XVII⁷. En una palabra, la ciencia se apoya en la razón para la comprensión del mundo como totalidad, impronta que la torna ecuménica como la que más, hecho que nace de su propia génesis, por lo que el saber científico se opone así mismo al saber esotérico.

Retrocedamos en el tiempo. En la Grecia de los arcontes, tiranos en toda regla, la sociedad estaba jerarquizada, por lo que los individuos de un estrato superior sojuzgaban a los de más abajo. Llegó el momento de la caída de semejante régimen, por lo que los griegos de entonces afrontaron un problema que la humanidad no había tenido nunca: gobernarse entre iguales. El proceso de solución a dicho problema tomó varios siglos, requirió el tanteo y el error, lo que arrojó como resultado las *reglas del tener razón*, características de la sana discusión. De aquí, nacieron dos vocablos claves: *demostrar*, tan caro a la ciencia, y *democracia*. Obsérvese su comunidad etimológica, lo cual explica que los griegos de la época clásica fueran conscientes de que la democracia sería tanto más libre y perfecta cuanto más

⁶ Gracián, Baltasar. (1943). *Oráculo manual*. Buenos Aires: Anaconda.

⁷ Sobre la vida y obra de fray Diego Rodríguez, véase: Trabulsee, Elías. (1994). *Los orígenes de la ciencia moderna en México (1630-1680)*. México: Fondo de Cultura Económica.

desarrollados estuviesen los individuos que la integraban. Por ende, la primera línea defensiva de su estilo de vida fue la educación.

Empero, las reglas del tener razón no bastan para conformar el llamado método científico. Por los mismos tiempos, los antiguos hebreos acuñan el monoteísmo tras su huida de Egipto. En rigor, el Faraón Akenatón fue el inventor del mismo al imponer el culto al disco solar, un dios material por supuesto. El aporte hebreo consistió en proponer un dios inmaterial. De hecho, esa fue una situación nueva en la historia humana habida cuenta que las religiones habían sido politeístas hasta ese momento. Pero, ¿qué tiene que ver el monoteísmo con el fuste del método científico? No perdamos de vista que el monoteísmo implica captar el universo como un todo, como una estructura, algo imposible con la fragmentación politeísta.

Con el correr del tiempo, ambas tradiciones, la griega y la hebrea, confluyen en el imperio romano, iniciándose así una fusión que tomaría todo el medioevo. Llegado el Renacimiento, la fusión está completa y la revolución científica puede darse al disponer de un método para conocer el mundo que contiene tanto las reglas del tener razón como la visión del universo como estructura. De aquí que cualquier ciencia no es un simple montón de ladrillos sueltos sin orden ni concierto, sino un cuerpo estructurado de conocimientos. Ante todo, la ciencia connota un método para el tratamiento de las ideas, no tanto para su gestación.

El método científico así decantado consta de tres principios: el de inteligibilidad, el de objetividad y el dialéctico. Mientras que el primero se refiere a la posibilidad de resumir lo esencial de un conjunto de datos en alguna expresión (por ejemplo, la ecuación del gas ideal para recoger una gran cantidad de datos sobre presiones, volúmenes y temperaturas), el principio de objetividad destaca que los resultados obtenidos no dependen del estado de humor del investigador, y el principio dialéctico consagra el diálogo a dos bandas entre teoría y experimento, siendo éste el juez irrecusable ante el cual se someten las teorías.

Por consiguiente, una persona es científica si interpreta la realidad en consonancia con el método respectivo, si prescinde del dogma y del principio de autoridad. Para serlo, no hace falta que investigue formalmente, mas debe saber sortear la perplejidad sin quedarse inmovilizada. A su vez, un investigador es quien se mueve en la frontera entre el orden de lo conocido y el caos de lo desconocido a fin de arrancar de éste una porción de aquél para extender la frontera de marras. Para hacerlo, no precisa tener la actitud científica, hasta podría ser alguien dogmático y autoritario en grado sumo, pues, le bastaría con el entrenamiento en las técnicas de investigación del caso. Lo raro es encontrar quien imbrique lo científico con lo investigativo.

Soluciones y su tipología

Desde los cursos de química preuniversitarios, se dice que una solución está compuesta, al menos, por un par de sustancias. A la una la llamamos soluto; a la otra, solvente. Por lo general, el solvente es la sustancia presente en mayor proporción, si bien nos permitimos una excepción en el caso de las soluciones acuosas, puesto que el agua siempre será el solvente sin importar la proporción de la misma. Con esta primera distinción, se ha hecho uso del principio de inteligibilidad antedicho. Pero, hay más.

Con facilidad, podemos hacer el siguiente experimento⁸: tomemos un tubo de ensayo (digamos que tiene 20 cm³ de capacidad) y echemos en él 12 cm³ de benceno y 8 cm³ de tolueno. Tapémoslo y lo agitamos. Una vez hecha la mezcla de ambas sustancias, veremos que el volumen de solución obtenida es de 20 cm³, es decir, justo la suma de los volúmenes iniciales de ambas sustancias, o componentes, puros. En otras palabras, no varió el volumen de la solución formada frente a la suma de los volúmenes iniciales. Además, si hemos tenido el cuidado de acoplar un termómetro al tubo de ensayo con su contenido, no apreciaremos diferencia de temperatura alguna. Así, no habrá indicio alguno de efectos endo o exotérmicos. A toda solución que, al formarla, satisfaga ambos requisitos, el de la constancia del volumen y el de la ausencia de efectos térmicos, la llamaremos una *solución ideal*.

Bien podemos hacer también este otro experimento: en un tubo de ensayo de 20 cm³ de capacidad echamos 12 cm³ de alcohol etílico y 8 cm³ de agua. Tapamos y agitamos. Observaremos una contracción del volumen, o sea, el volumen de solución formada es menor que la suma de los volúmenes iniciales de las dos sustancias tomadas en este caso. Es más, habrá también un efecto exotérmico patente. Ahora, al no satisfacer los dos requisitos mencionados, esta solución de alcohol etílico y agua no será ideal. De facto, es una *solución real* en toda regla.

Si nos fijamos bien en los dos experimentos previos, veremos que la pareja de benceno y tolueno presenta cierta similitud estructural, no siendo así para la pareja de etanol y agua. Esto nos brinda un criterio útil para sospechar si un par de sustancias podría formar una solución razonablemente ideal con sólo fijarnos si sus estructuras químicas son parecidas o no.

Propongamos ahora un tercer experimento: tomemos 12 cm³ de clara de huevo (albúmina) y 8 cm³ de agua. Al mezclar ambas, acaso varíe el volumen al formar la mezcla, pero no tendremos efectos térmicos de por medio. No es ninguno de los casos de los dos experimentos previos. En cierto modo, es una situación intermedia. En suma, a una solución como la de albúmina con agua la llamaremos una *solución atermal*.

Un cuarto experimento: tomemos alguna cantidad de naftaleno (la familiar matapolilla) y disolvámosla en algún hidrocarburo. Podría tenerse algún efecto térmico, pero la distribución de las moléculas en solución está lejos de ser al azar, lo que significa que el efecto entrópico no difiere de la entropía ideal de mezcla. A una solución como ésta se la denomina *solución regular*. En general, se forma una solución de éstas cuando disolvemos un soluto apolar en un solvente no hidroxílico. Algunas aleaciones se ajustan bien al modelo de solución regular.

Hasta aquí, hemos hablado de sustancias puras que actúan, ora como solutos, ora como solventes. No obstante, ¿existen sustancias puras en realidad? Aclaremos esto considerando el caso del agua⁹.

⁸ Sin excepción, la realización de los diversos experimentos propuestos en este libro debe considerar las normas de seguridad adecuadas a cada caso.

⁹ Vlasov, L. y Trifonov, D. (1972). *Química recreativa*. Moscú: Mir.

Del hidrógeno, tenemos tres isótopos, a saber: protio, deuterio y tritio. Así las cosas, podemos hablar de tres clases de agua: H_2O , D_2O y T_2O . Empero, puede haber aguas mixtas, por lo que la lista de aguas aumenta en HDO, HTO y DTO. Por su parte, el oxígeno presenta tres isótopos: O^{16} , O^{17} y O^{18} . Con esto, el número de aguas posibles crece en doce. Por tanto, al tomar un poco de agua procedente de un río o de un lago, estará constituida, en principio, por 18 variedades distintas de agua. Aún más, la composición isotópica del agua varía con la ubicación geográfica. Y si tomamos en cuenta los isótopos radiactivos del oxígeno (O^{14} , O^{15} , O^{19} y O^{20}), amén de H^4 y H^5 , tendremos más de cien denominaciones posibles. Así, el agua pura no existe en realidad. Sin embargo, nos permitimos cierta licencia al hablar de las soluciones acuosas al pensar en el agua como una sustancia pura con un conjunto característico de propiedades. Y, por el estilo, podríamos hablar también del resto de sustancias que existen. Ahora bien, si no fuese por tales licencias simplificadoras, los cálculos inherentes a la termodinámica de soluciones se nos saldrían de las manos, incluso con el auxilio de ordenadores.

Desde la óptica de la tipología de las soluciones, destaquemos que este libro avanzará en la dirección de un alejamiento progresivo de la idealidad. En primer lugar, veremos sistemas binarios líquidos completamente miscibles y separables por destilación fraccionada (sistemas zeotrópicos). Luego, pasaremos a los sistemas azeotrópicos, inseparables mediante destilación tal. En tercer lugar, vendrán los sistemas parcialmente miscibles, seguidos de los inmiscibles por completo.

Propiedades coligativas de las soluciones

Hay cuatro propiedades de las soluciones que varían al unísono, es decir, si la una aumenta al subir la concentración de un soluto, las otras tres también lo hacen. Son las llamadas propiedades coligativas de las soluciones: la disminución de la presión de vapor del solvente, el descenso del punto de congelación, el aumento del punto de ebullición y, la más fascinante de las cuatro, la presión osmótica. A cada una le corresponde una expresión matemática dada cuando particularizamos para las soluciones ideales binarias: la ley de Raoult para la disminución de la presión de vapor del solvente, la ecuación de crioscopía para el descenso del punto de congelación, la de ebulloscopía para el aumento del punto de ebullición, y la ecuación de Van't Hoff para la presión osmótica. Desde luego, existen de similar manera las expresiones respectivas para las soluciones reales, más complejas de facto.

Un experimento de fácil realización permite hacernos a una mejor idea de lo previo: disolvamos, por ejemplo, una cucharada de sal de cocina ($NaCl$) en un vaso de agua. En otro vaso, pongamos agua sola. Hagamos hervir ambos líquidos en sendos recipientes adecuados para el experimento. Una vez que se alcance la ebullición, midamos la temperatura en ambos casos. Podremos apreciar que es mayor la temperatura de ebullición en el caso de la solución salina. Por otro lado, si llevamos a cabo el experimento con una solución acuosa de etilenglicol, el fenómeno del aumento ebulloscópico es más notorio. Con la presión osmótica, tendremos luego la descripción de un experimento muy sugestivo sobre crecimiento osmótico.

Por cierto, los vocablos *crioscopía* y *ebulloscopía* son inexactos, aunque su difusión los ha impuesto en todo el planeta. En rigor, crioscopía significa “ver la congelación”, en conformidad con su etimología, mientras que ebulloscopía es “ver la ebullición”. Desde luego, en el laboratorio, se hace algo más que ver. De hecho, se mide. Por ende, los términos correctos son *criometría* y *ebullometría*, los cuales no fueron tan afortunados como aquellos, tan mal avenidos con el rigor idiomático. No siempre el lenguaje tecnocientífico es monosémico al ciento por ciento según prescribe el método asociado.

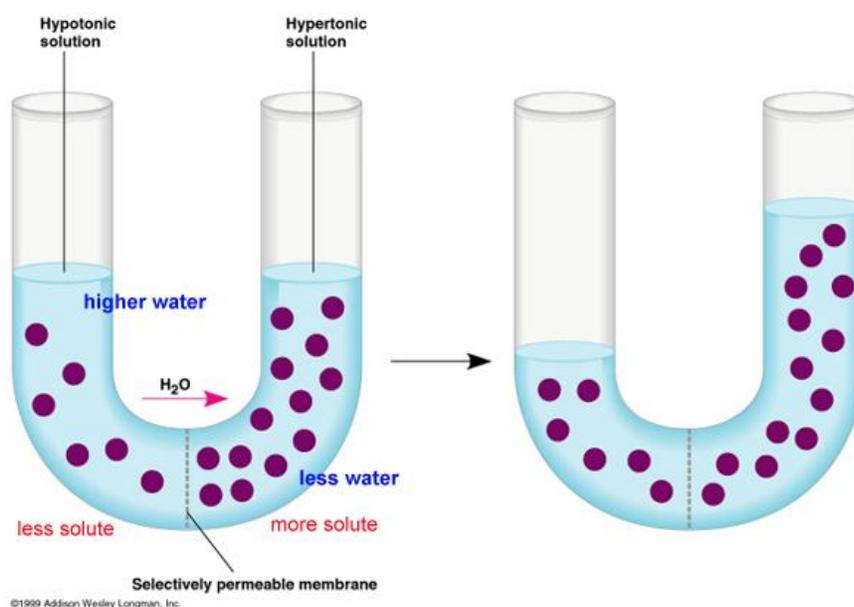
En realidad, la historia tanto de la termodinámica como la de la química abunda en términos mal puestos. Por ejemplo, es el caso de los vocablos *calor específico*, *calor latente*, *calor de reacción* y *capacidad calorífica*, que evocan un rescoldo del antiguo paradigma del calórico. De similar manera, el término *oxígeno*, que, literalmente, significa “generador de ácidos”, nombre puesto en su época cuando Antoine Laurent de Lavoisier acuñó su teoría de la acidez, puesto que los ácidos analizados hasta ese momento contenían oxígeno. Pero, al analizar el ácido clorhídrico, quedó en jaque dicha conclusión al no contener dicho ácido oxígeno en su fórmula. Además, se encontró que el agua, si bien posee oxígeno, carece de propiedades ácidas. Empero, el término pegó, pese a los intentos de proponer nombres más adecuados. Botón de muestra, Juan Manuel de Aréjula propuso la denominación *arxicayo*, que significa principio quemante, mientras que T. A. Porcel prefirió la de gas comburente. Por su parte, F. Chabaneau lo llamó gas pyrógeno. Pero, se quedó el nombre de oxígeno a despecho de su inexactitud.

Tornemos a las propiedades coligativas de las soluciones ideales. He aquí las ecuaciones correspondientes, expresión del principio de inteligibilidad para el caso, en las que cabe observar que la magnitud de las propiedades de marras crece con el número de partículas disueltas, manifiesto en su concentración:

Propiedad	Ecuación
<i>Disminución del punto de congelación del solvente (ley de Raoult).</i>	$y_i P = x_i P_i^{SAT}$
<i>Descenso crioscópico.</i>	$T_{mi} - T = \theta_{Ci} = K_{Ci} m_i$
<i>Aumento ebulloscópico.</i>	$T - T_{bi} = \theta_{Ei} = K_{Ei} m_i$
<i>Presión osmótica (ecuación de Van't Hoff).</i>	$\pi = CRT$

En estas ecuaciones, el significado de los diversos símbolos es como sigue: y_i es la fracción mol del solvente en la fase vapor, en tanto que x_i es la correspondiente a la fase líquida; P es la presión del sistema, mientras que P_i^{SAT} es la presión de vapor del solvente y π denota la presión osmótica; T_{mi} es la temperatura de fusión del solvente y T_{bi} es la temperatura de ebullición del mismo, a la vez que T denota la temperatura de congelación de la solución en la ecuación de crioscopía, la de ebullición en la de ebulloscopía, y la temperatura de la solución en el caso de la de presión osmótica; θ_{Ci} y θ_{Ei} son el descenso crioscópico y el aumento ebulloscópico en su orden; K_{Ci} y K_{Ei} son las constantes crioscópica y ebulloscópica del solvente, respectivamente; m_i es la molalidad del soluto y C su concentración como molaridad; por último, R es la familiar constante universal de los gases.

Las ecuaciones previas no son mágicas, se las puede deducir con rigor. Conforme avancemos, las tres primeras saldrán como casos del modelo general de equilibrio de fases. En cuanto a la ecuación de Van't Hoff, la deduciremos justo al concluir el capítulo siguiente a fin de ilustrar el manejo de los conceptos de fugacidad, actividad y potencial químico, piedras angulares del modelado de la termodinámica de soluciones. Por lo pronto, ampliemos lo atinente a la ósmosis.

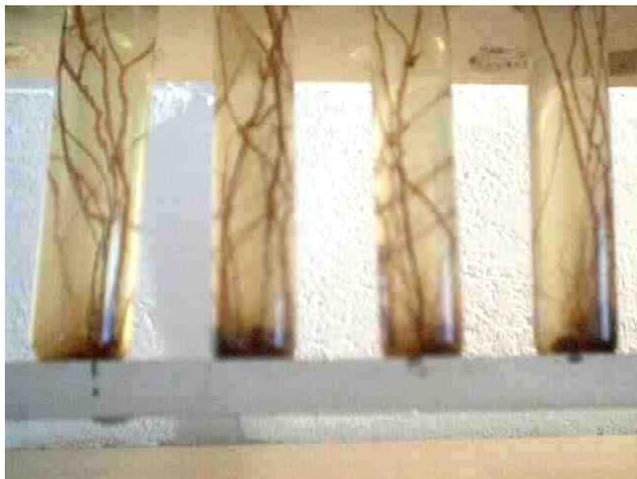


La ilustración adjunta¹⁰ muestra la esencia del fenómeno osmótico: Dos partes de un recipiente separadas por una membrana semipermeable con respecto al solvente. En el lado izquierdo, tenemos una solución hipotónica (podría ser solvente puro), es decir, de menor concentración de soluto comparada con la solución del lado derecho (hipertónica). Ésta es la situación inicial. Transcurre la ósmosis, a una temperatura dada, por lo cual se transfiere agua del lado izquierdo al derecho, mas no el soluto, hasta lograr una situación de equilibrio, momento en el que no asciende más la solución en la rama derecha del montaje. La columna hidrostática respectiva se asocia con la presión osmótica de la solución involucrada.

La ósmosis está en la base, por ejemplo, de lo que acontece con las plantas de Leduc. Esta es la historia: Desde los días de Aristóteles, se acuñó la teoría de la generación espontánea de la vida. A tal punto llegó la cosa que, durante el Renacimiento, se creía que era factible obtener escorpiones a partir de hierba puesta en un ladrillo calentado al Sol durante varios días; o ratones a partir de harina de trigo puesta en un recipiente de barro tapado con una camisa sucia. Por supuesto, se trataba de experimentos hechos sin el control habitual de hoy día, situación que comenzó a cambiar en el siglo XVIII gracias a los trabajos de Lázaro Spallanzani, quien demostró la imposibilidad de la generación espontánea de seres vivos, sin el concurso de padres, en las formas macroscópicas. Aún se mantuvo por un tiempo la polémica en torno a los microorganismos, cuestión zanjada con brillantez gracias a los

¹⁰ Fuente: <http://www.biologycorner.com/resources/osmosis.jpg>.

geniales experimentos de Louis Pasteur. Empero, apenas iniciado el siglo XX, apareció Esteban Leduc con sus desconcertantes plantas, cuya ilustración es la que sigue¹¹.



¿Cómo se las obtiene? En síntesis, preparamos unas "semillas" hechas con sulfato de cobre y sacarosa (azúcar de mesa). Las sembramos en un "medio nutritivo" que contiene ferrocianuro de potasio, sal de cocina y gelatina, todo en solución acuosa. A los pocos minutos, comienza el crecimiento, cuya forma madura es la de la fotografía adjunta. Los detalles completos del experimento están en un artículo de mi autoría¹². De otro lado, es recomendable la lectura del capítulo III de *Doktor Faustus*, la célebre novela de Thomas Mann.

¿Cómo se explica lo que sucede? En suma, se trata de un crecimiento osmótico. En efecto, al poner las "semillas" en el "medio nutritivo", se forma una membrana semipermeable de ferrocianuro de cobre en la superficie de cada "semilla", de suerte que se da un flujo osmótico desde el exterior de la "semilla", que es hipotónico, hacia el interior de la misma, lo que produce una dilatación de la membrana merced a la presión osmótica así ejercida. Llega el momento en que la membrana se rompe, formándose una superficie adicional de ferrocianuro de cobre a manera de extravasación. El proceso se repite hasta producir una estructura que semeja algas o tallos de arroz. En todo caso, no se trata de un ser vivo. ¿Por qué? ¿Transcurre por ventura este crecimiento osmótico en condiciones de equilibrio termodinámico?

Algunos problemas selectos de propiedades coligativas

Sin agotar todas las posibilidades al respecto, consideremos tres problemas de este tema, cuyos enunciados proceden del texto de Aguilar Peris¹³. En primera instancia, el siguiente: *Al disolver 1 g de yodo en 285 g de éter etílico, se eleva el punto de ebullición de éste en 0,032 °C. ¿Qué número de átomos posee la molécula de yodo en solución? Punto de ebullición del éter: $T_b=307,8$ K; calor de vaporización, $L_v=81,5$ cal/g.*

Desde luego, se trata de un problema de ebulloscopía. Calculemos primero la constante ebulloscópica del éter etílico, que es el solvente en este caso:

$$K_E = RT_b^2 / (1000L_v)$$

¹¹ Fotografía procedente de http://www.sas.org/tcs/weeklyIssues/2004-04-30/feature1/art/Figure_3.jpg.

¹² Sierra C., Carlos E. *The Leduc Plants: An Example of Amusing Science from the History of Science*. (<http://www.sas.org/tcs/weeklyIssues/2004-04-30/feature1/>).

¹³ Aguilar Peris, J. (1981). *Curso de termodinámica*. Madrid: Alhambra.

Con un valor de $8,3144 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ para R , obtenemos un valor de K_E igual a $2,31 \text{ kg}\cdot\text{K}/\text{mol}$. El guarismo 1000 es el factor de conversión de g a kg. Así, podemos ahora calcular la molalidad del yodo disuelto, o sea:

$$m = \theta_E / K_E$$

Esto nos conduce a un valor de $0,014 \text{ mol}/\text{kg}$.

Por otra parte, considerando el peso atómico del yodo como $127 \text{ g}/\text{at-g}$, 1 g de yodo dividido por su peso atómico nos da $0,0079 \text{ at-g}$ de yodo todavía sin disolver, aún en el frasco de reactivos respectivo. De esta suerte, tomando en cuenta que la masa de éter etílico es $0,285 \text{ kg}$, podemos hallar otra molalidad, la del yodo aún sin disolver: $m' = 0,0079/0,285 = 0,028 \text{ at-g}/\text{kg}$.

Ahora, la razón entre m y m' da $2 \text{ at-g}/\text{mol}$, que viene a ser lo mismo que 2 átomos/molécula. Naturalmente, de yodo.

En este orden de ideas, pasemos a una situación de ósmosis: *Una solución de urea, que contiene $7,5 \text{ g}/\text{l}$, es isotónica con otra de $42,5 \text{ gramos de sacarosa por litro}$. ¿Cuál es el peso molecular de la urea?*

Decir que dos soluciones son isotónicas equivale a decir que tienen la misma presión osmótica. Por ende, con la ayuda de la ecuación de Van't Hoff, suponiendo que ambas soluciones comparten la misma temperatura:

$$\pi = RTC_1 = RTC_2$$

Luego, $C_1 = C_2$, denotando 1 la urea y 2 la sacarosa, cuyo peso molecular es $342 \text{ g}/\text{mol}$. Con mayor detalle, $C_1 = w_1/(M_1V)$ y $C_2 = w_2/(M_2V)$, siendo w_1 y w_2 los gramos de urea y sacarosa, respectivamente; M_1 y M_2 los correspondientes pesos moleculares; y V el volumen de la solución expresado en litros. Así las cosas, tenemos lo siguiente:

$$M_1 = (w_1 / w_2)M_2$$

Con los datos a nuestra disposición, esto conduce a un peso molecular de la urea de $60,35 \text{ g}/\text{mol}$.

El tercer problema es de lo más interesante: *El punto de congelación de una solución que contiene $0,648 \text{ g}$ de sacarosa en 100 g de agua es $-0,037 \text{ }^\circ\text{C}$ y de otra que contiene $0,585 \text{ g}$ de NaCl por 100 g de agua es $-0,342 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcúlese el descenso crioscópico molar del agua, el peso molecular aparente del NaCl y su grado de disociación.*

De entrada, obsérvese que el cloruro de sodio es un compuesto iónico, en tanto que la sacarosa es covalente. Por lo pronto, calculemos el descenso crioscópico molar del agua (su

constante crioscópica) con base en los datos de la solución de sacarosa, denotada con el subíndice 1, y teniendo en mente el peso molecular de la sacarosa (342 g/mol):

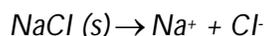
$$K_C = \theta_{C(1)} / m$$

Para esta solución, $m=(0,648 \text{ g}/342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/0,1 \text{ kg}=0,0190 \text{ mol/kg}$. Luego, $K_C=(0,037 \text{ K})/(0,0190 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})=1,95 \text{ kg}\cdot\text{K/mol}$.

Al ser el mismo solvente el de la solución de NaCl, no cambia la constante de marras. Así, la molalidad del NaCl disuelto es $m'=\theta_{C(2)}/K_C=0,342/1,95=0,175 \text{ mol/kg}$. El subíndice 2 alude a la solución acuosa de NaCl.

Además, $m'=(0,585 \text{ g}/M_{ap})/0,1 \text{ kg}=0,175 \text{ mol/kg}$. De aquí, el peso molecular aparente del NaCl es $M_{ap}=33,4 \text{ g/mol}$, distinto, por supuesto, del peso fórmula correspondiente (58,5 g/mol).

Expresemos como sigue la disociación del NaCl:



Por supuesto, si disociase al 100%, un mol de NaCl produciría un mol de iones sodio y otro de iones cloruro. O sea, dos moles de iones por cada mol de sal. Ahora bien, en 100 g de agua, hay 0,0175 moles de partículas disueltas. Por su parte, al preparar la solución respectiva, hemos partido de 0,585 g/58,5 g·mol⁻¹, esto es, de 0,01 moles, las que, si disociasen al 100%, darían 0,02 moles de iones. De esta forma, el grado de disociación es 0,0175/0,02, es decir, el 87,5%.

He aquí un problema propuesto para el lector: *En un vaso osmótico de 0,1 l de capacidad, y cuyo tubo posee 2 cm² de sección, se pone una solución de 4 g de glucosa en 100 cm³ de agua. Calcúlese el ascenso por el tubo si la temperatura es de 18 °C. (Peso molecular de la glucosa: 180 g/mol).*

Hasta aquí estos problemas selectos. Por lo demás, recomiendo la lectura de dos fuentes pertinentes a propósito del tema de ósmosis. De un lado, el libro de Luis Felipe del Castillo¹⁴. De otro, un artículo de Raths y Biewald¹⁵. En especial, este último presenta con buen detalle las diversas formas en las que la ósmosis está presente en el reglamento fisiológico interno de los seres vivos.

Equilibrio y espontaneidad

En lo visto hasta ahora, se ha mencionado el vocablo equilibrio, por lo que conviene refrescarlo un poco. De entrada, los seis criterios de espontaneidad, acompañados de los correspondientes de equilibrio, sobre los cuales volveremos llegado el momento:

¹⁴ Del Castillo, Luis Felipe. (1997). *El fenómeno mágico de la ósmosis*. México: Fondo de Cultura Económica.

¹⁵ Raths, Paul y Biewald, Gustav-Adolf. (1988). *Animales en el experimento*. La Habana: Científico-Técnica. p 107-126.

$$\Delta S_{U,V} \geq 0 \text{ y } dS_{U,V} = 0$$

$$\Delta A_{T,V} \leq 0 \text{ y } dA_{T,V} = 0$$

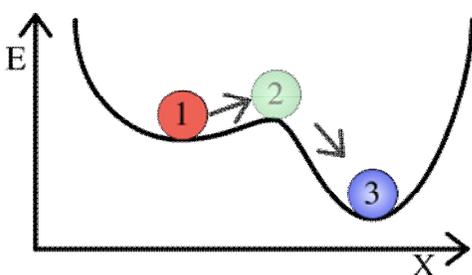
$$\Delta G_{T,P} \leq 0 \text{ y } dG_{T,P} = 0$$

$$\Delta U_{S,V} \leq 0 \text{ y } dU_{S,V} = 0$$

$$\Delta S_{H,P} \geq 0 \text{ y } dS_{H,P} = 0$$

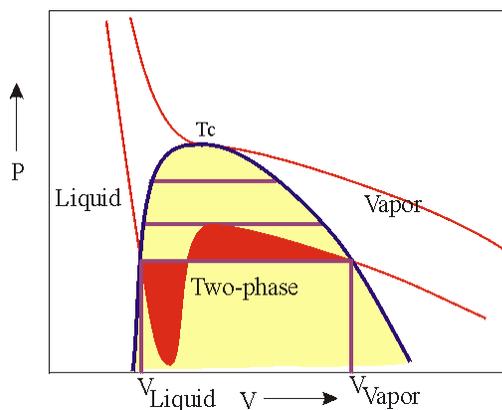
$$\Delta H_{S,P} \leq 0 \text{ y } dH_{S,P} = 0$$

En las anteriores igualdades, la nomenclatura adoptada es la estándar al respecto. Ahora bien, los cursos y libros estándar de termodinámica no suelen enfatizar el equilibrio metaestable como complemento obvio de los equilibrios estable e inestable, razón por la que se incluye a continuación antes de avanzar con otras cosas.



El dibujo adjunto¹⁶ ilustra la esencia de la metaestabilidad: en la posición 1, tenemos una esfera en una situación de mayor energía potencial que en la posición 3. Si la perturbamos levemente, puede oscilar en torno a su posición inicial hasta recobrarla. Pero, si perturbamos con mayor intensidad, podremos sacarla de esa posición inicial y hacerla rodar hasta 3, posición de menor energía potencial y mayor estabilidad. Por ejemplo, es lo que sucede en una cámara de burbujas cuando una partícula ionizante atraviesa un líquido sobrecalentado metaestable (propano o hidrógeno), lo que hace cesar el estado de metaestabilidad y provoca la ebullición a lo largo de la trayectoria de la partícula en cuestión.

Por ejemplo, es lo que sucede en una cámara de burbujas cuando una partícula ionizante atraviesa un líquido sobrecalentado metaestable (propano o hidrógeno), lo que hace cesar el estado de metaestabilidad y provoca la ebullición a lo largo de la trayectoria de la partícula en cuestión.



La ecuación de estado de van der Waals muestra bien la interpretación geométrica de la metaestabilidad. En el gráfico adjunto¹⁷, vemos algunas isothermas. Centremos la atención en la isoterma por debajo de la crítica, en la cual distinguimos tres tramos: a la izquierda, uno con pendiente negativa; en el centro, otro con pendiente positiva; y a la derecha, un tercero con pendiente negativa. Matemáticamente hablando, los tramos con pendiente negativa cumplen la condición $(\partial P / \partial V)_T < 0$. A su vez, el de pendiente positiva implica $(\partial P / \partial V)_T > 0$. Ahora bien, ¿qué interpretación admiten estas derivadas parciales?

Ahora bien, ¿qué interpretación admiten estas derivadas parciales?

Supongamos que contamos con una jeringa hipodérmica a la cual le hemos quitado la aguja. Ponemos el émbolo en una posición intermedia entre las partes baja y alta del cilindro correspondiente. Tapamos con un dedo el acople de la jeringa con la aguja y empujamos el

¹⁶ Obtenido de <http://es.wikipedia.org/wiki/Metaestable>.

¹⁷ http://www.et.byu.edu:8080/%7Erowley/ChEn273/Topics/Mass_Balances/Single_Phase_Systems/Van_der_Waals_Equation_of_State.htm.

émbolo con la otra mano a fin de comprimir el aire así atrapado. De esta forma, aumentamos la presión del aire a la vez que disminuye el volumen, situación que estimamos de estabilidad termodinámica, puesto que es lo que, habitualmente, le sucede a un fluido cuando variamos la presión a temperatura constante, pues, no sabemos de fluido alguno al que le aumente el volumen si le aumentamos la presión, o viceversa. Por tanto, la derivada parcial de marras debe ser negativa. La de signo positivo, la del tramo central de la isoterma abordada de van der Waals, corresponde a una situación de inestabilidad termodinámica. He ahí justo la razón por la que, al resolver dicha ecuación de estado para la región del equilibrio líquido-vapor, descartamos la raíz intermedia del volumen.

De esta suerte, los puntos de máxima y de mínima de las isothermas de van der Waals por debajo de la isoterma crítica conforman un lugar geométrico que separa la zona de inestabilidad del resto, que, a su vez, se divide en una zona de estabilidad, exterior al domo de saturación, y otra de metaestabilidad, limitada entre el domo en cuestión y el lugar geométrico aludido. Por cierto, demuestre que la curva de metaestabilidad de un gas de van der Waals (el lugar geométrico) cumple la ecuación siguiente:

$$P = a(1 - 2b/V)/V^2$$

He aquí otro interrogante de interés: si unimos, en un diagrama de Clapeyron, un líquido metaestable sobrecalentado con un vapor metaestable subenfriado por medio de una línea recta, ¿estarán ambos en un equilibrio líquido-vapor como el existente entre un líquido saturado y un vapor saturado? Bueno, no eche en saco roto esta cuestión, pues, de la respuesta dada a la misma, surgen conclusiones llamativas.

Finalmente, destaquemos las dos áreas coloreadas de rojo en el gráfico de más arriba, áreas que son iguales, resultado que surge de la igualdad de funciones de Gibbs entre el líquido saturado y el vapor saturado en equilibrio. A esto se le conoce como ley de Maxwell¹⁸.

No suele hallarse en los libros de termodinámica una interpretación sugestiva del equilibrio. Cerremos este aparte con una de Jorge Wagensberg, director del Museo de la Ciencia de la Ciudad Condal¹⁹, quien apunta que la materia viva tiende a la pereza. Pues sí, entre hacer y no hacer, mejor no hacer dado el gasto de energía involucrado en ello, energía muy difícil de ganar, además del riesgo que existe de ser víctima de las necesidades energéticas ajenas. Por ende, la naturaleza ha recurrido a la creación de estímulos para que la materia venza su pereza. Estímulos como el hambre, la sed, el dolor, la atracción sexual, la pasión amorosa o la ternura. No obstante, la especie humana aún no ha incorporado la sed de conocimiento como un estímulo crucial para su supervivencia. He aquí lo esencial del planteamiento de Wagensberg. ¿Cómo adaptarlo a la materia inerte?

¹⁸ Una excelente ilustración en materia de cálculos a propósito de esta ley de Maxwell cabe encontrarla en la siguiente fuente: Eberhart, J. G. (1994). *Solving Nonlinear Simultaneous Equations by the Method of Successive Substitution*. En: *Journal of Chemical Education*, 71(12); p 1038-1040. Junto con lo señalado, dicho artículo ilustra bien acerca de los cálculos relacionados con estados metaestables.

¹⁹ Wagensberg, Jorge. (1999). *Ideas para la imaginación impura: 53 reflexiones en su propia sustancia*. Barcelona: Tusquets.

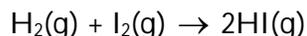
Regla de las fases de Gibbs

Entre los resultados fascinantes y útiles de la red termodinámica está la ecuación de Gibbs, la regla de las fases, que data de 1876.

Comencemos por dejar claro qué se entiende por fase. Al efecto, nos cae de perlas la definición dada por Guerasimov y colegas²⁰: *Se llama fase al conjunto de todas las partes homogéneas del sistema, iguales en todos los puntos por su composición y por todas las propiedades químicas y físicas (que no dependen de la cantidad) y separadas de las demás partes por cierta superficie visible.* Por su especificidad, esta definición excluye las formaciones que constan de un número exiguo de moléculas, sistemas que son más bien objeto de la química coloidal. Por su parte, cada sustancia que puede separarse del sistema y existir fuera del mismo recibe el nombre de sustancia componente del sistema. Botón de muestra, en una solución acuosa de cloruro de sodio, las sustancias componentes son el agua y el NaCl, mas no los iones sodio y cloruro. ¿Por qué?

Ahora, pensemos en un primer sistema, monofásico de hecho: una mezcla de gases compuesta de helio, hidrógeno y argón, en la que no hay reacciones químicas de por medio. Así las cosas, tenemos *tres sustancias integrantes*.

Un segundo caso, que implica reacción química:



Por lo pronto, hay tres sustancias integrantes, que, en equilibrio, cumplen la ecuación que sigue:

$$K = [\text{HI}]^2/([\text{H}_2][\text{I}_2])$$

Donde K es la constante de equilibrio, con un valor determinado a una temperatura dada. Si observamos, con un par cualquiera de las tres sustancias integrantes, podemos tener completo el sistema con sólo dejar que transcurra la reacción hasta el equilibrio, es decir, hay dos *componentes independientes*. Otra forma de verlo es ésta: conocido el valor de K, es menester definir dos de las concentraciones para conocer la tercera. Por otro lado, se cumple que la diferencia entre el número de sustancias integrantes (NSI) y el número de componentes independientes (NCI) es justo el número de restricciones (NR), una en este caso, dada por la ecuación de la constante de equilibrio.

Ahora bien, si añadimos otra restricción, $[\text{H}_2] = [\text{I}_2]$, la situación cambia. Aunque siguen siendo tres las sustancias integrantes, ha variado el número de componentes independientes. En efecto, si elegimos el HI como único componente independiente, al transcurrir la reacción, aparecerán el H₂ y el I₂ en proporción equimolar, por lo que se cumple la segunda restricción, además de la primera. Obsérvese que no es posible elegir como único componente independiente al H₂ ó al I₂, puesto que ninguno de éstos permite completar el sistema con sólo permitir el transcurso de la reacción química. De nuevo, se cumple que NSI – NCI = NR.

²⁰ Guerasimov, Yakov et al. (1986). *Curso de química física: Tomo I*. Moscú: Mir. p 353.

Tras las definiciones previas, pasemos a continuación a deducir la ecuación de Gibbs. Inicialmente, sin reacciones químicas de por medio.

Denotando los componentes del sistema con subíndices y las fases con superíndices, cuando hay n componentes y k fases, se puede simbolizar el equilibrio termodinámico como sigue:

$$T^I = T^{II} = T^{III} = \dots = T^k \quad (\text{Equilibrio térmico})$$

$$P^I = P^{II} = P^{III} = \dots = P^k \quad (\text{Equilibrio mecánico})$$

En cuanto al *equilibrio químico*.

$$\hat{\mu}_1^I = \hat{\mu}_1^{II} = \hat{\mu}_1^{III} = \dots = \hat{\mu}_1^k$$

$$\hat{\mu}_2^I = \hat{\mu}_2^{II} = \hat{\mu}_2^{III} = \dots = \hat{\mu}_2^k$$

.....

$$\hat{\mu}_n^I = \hat{\mu}_n^{II} = \hat{\mu}_n^{III} = \dots = \hat{\mu}_n^k$$

En la nomenclatura empleada, μ denota el potencial químico, propiedad de la que nos ocuparemos con detenimiento en el capítulo siguiente, lo que permitirá justificar las igualdades anteriores. En cada potencial químico, el circunflejo enfatiza que se trata de un potencial químico de un componente dado en una solución de una fase determinada. Por lo demás, cada renglón de igualdades de potenciales químicos significa que el componente en cuestión está distribuido en las diversas fases de suerte que ha alcanzado un conjunto de concentraciones de equilibrio.

En cuanto a los renglones de equilibrio térmico y equilibrio mecánico, no tenemos igualdades *stricto sensu*, sino identidades, por lo cual no cuentan a la hora de contabilizar el número de ecuaciones independientes, lo que sí ocurre con los renglones de potenciales químicos, puesto que cada potencial de éstos es una función de presión, temperatura y composición.

Contabilicemos ahora el número de variables intensivas independientes. Por el lado de temperatura y presión, van dos. Por su lado, para cada fase, hay n fracciones mol, de las que $n-1$ son independientes. Ahora, como son k fases, tenemos $k(n-1)$ fracciones molares independientes para todo el sistema. En suma, tenemos $2 + k(n-1)$ variables intensivas independientes.

Pasemos en seguida a la contabilidad del número de ecuaciones independientes. Como se dijo, los renglones de equilibrios térmico y mecánico no aportan información al respecto. Por su parte, cada renglón de equilibrio químico aporta $k-1$ ecuaciones independientes. Y como hay n renglones de equilibrio químico, hay de por medio $n(k-1)$ ecuaciones independientes.

En este punto, restemos el número de ecuaciones independientes del número de variables intensivas independientes. Tal diferencia es el número de grados de libertad o variancia (f).

Así, $f = 2 + n - k$, que es justo la ecuación de Gibbs o regla de las fases. Cuando $f = 2$, estamos ante un sistema bivariante. Lo es monovariante si $f = 1$ e invariante si $f = 0$.

Si repetimos la deducción previa cuando hay reacciones químicas presentes, al número de ecuaciones de equilibrio químico debemos añadir las restricciones adicionales concomitantes (como, por ejemplo, expresiones de constantes de equilibrio químico). Llamemos r a tales restricciones adicionales. Tras un proceso similar, llegamos a que $f = 2 + (n - r) - k$. Si nos fijamos bien, $n - r$ es el número de componentes independientes, dado que n es el número de sustancias integrantes.

Conviene destacar un rasgo de la regla de las fases. En su deducción, está implícita la suposición en cuanto a que hay libre transferencia de masa entre las diversas fases. Según lo anterior, si tratamos de aplicar la ecuación de Gibbs a una situación como la de presión osmótica, habrá un error de apreciación involucrado habida cuenta que, como vimos antes, la superficie de separación entre ambas fases es una membrana semipermeable, por lo que no hay libre transferencia de masa entre las mismas.

CAPÍTULO II: RED TERMODINÁMICA CONCOMITANTE

“La física es matemática en colores”. (Jorge Wagensberg²¹).

Fugacidad



La gran industria química del siglo XX y lo que va corrido del actual ha sido posible, en lo técnico, gracias al genio de Gilbert Newton Lewis²², pues, sin su aporte seminal, el concepto de fugacidad, estaríamos en calzas prietas a la hora de diseñar y construir equipos de separación por etapas de equilibrio, cuya mejor expresión la constituyen las torres de destilación y de absorción. He aquí una historia que mal se conoce, máxime que los libros de texto tecnocientíficos pecan de descuido en materia de historia y filosofía de la ciencia y la tecnología, circunstancia que sugiere remitir al lector al trabajo de grado de Rafael Guillermo Zapata sobre este asunto²³, lo mismo que al libro clásico de Lewis y Randall²⁴.

¿Qué inspiró el concepto de fugacidad? Empecemos por las sustancias puras, para las que una pieza clave de su red termodinámica es la ecuación fundamental. Recordémosla en sus cuatro versiones, cuya deducción nace de la combinación de las dos leyes básicas de la termodinámica para procesos reversibles:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

Los símbolos empleados tienen el significado siguiente: P es la presión; T , la temperatura; V , el volumen molar; U , la energía interna molar; H , la entalpía molar; A , la función de Helmholtz molar; G , la función de Gibbs molar; y S , la entropía molar.

Consideremos la última versión para un fluido a composición y temperatura constantes, es decir:

²¹ Wagensberg, Jorge. (2003). *Si la naturaleza es la respuesta, ¿cuál era la pregunta?* Barcelona: Tusquets.

²² Fuente de la fotografía de Lewis: [http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/Gallery/Lewis\(young\).GIF](http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/Gallery/Lewis(young).GIF).

²³ Zapata D., Rafael G. (2005). *Surgimiento y evolución de los conceptos de fugacidad y actividad o vistazo a la termodinámica química norteamericana*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia.

²⁴ Lewis, Gilbert Newton and Randall, Merle. (1961). *Thermodynamics*. Tokyo: McGraw-Hill and Kogakusha.

$$dG = VdP$$

Ahora, tratemos de integrarla desde el estado de gas ideal (a presión baja, P^* , que tiende a cero) hasta el de gas real (a presión alta, P):

$$G - G^{gi} = \int_{P^*}^P VdP$$

Sin embargo, obsérvese que la integral del lado derecho tiende a infinito. ¿Por qué? En principio, este “pequeño” inconveniente nos ha puesto en jaque. Pero, aquí llega Lewis en nuestra ayuda. Retrocedamos un poco. Para el caso de un gas ideal, la ecuación fundamental queda así:

$$dG^{gi} = V^{gi} dP = (RT / P)dP = RTd \ln P$$

Si nos fijamos bien, esta ecuación tiene una forma matemática sencilla, rasgo que ha sido apreciado en la forja de los paradigmas termodinámicos desde sus primeros días. Por vía analógica, para un gas real, podemos escribir la siguiente, así mismo a composición y temperatura constantes:

$$dG = RTd \ln f$$

Esta última ecuación define una nueva propiedad termodinámica, la fugacidad, f . Nótese que ésta tiene dimensiones de presión.

Al restarle a esta ecuación la penúltima, obtenemos lo siguiente:

$$\begin{aligned} dG - dG^{gi} &= RTd \ln f - RTd \ln P \\ d(G - G^{gi}) &= RTd \ln(f / P) \end{aligned}$$

La razón f/P es el coeficiente de fugacidad, denotado como ϕ . Por su parte, $G - G^{gi}$ es la función de Gibbs residual, G^R . De esta forma:

$$dG^R = RTd \ln \phi$$

Ahora sí, integrando entre el estado de gas ideal (para el cual la función de Gibbs residual es cero) y el de gas real, obtenemos sin contratiempo alguno el siguiente resultado:

$$\ln \phi = G^R / RT$$

Ahora bien, las expresiones básicas que se acaban de obtener no son muy prácticas todavía al no estar la fugacidad y su coeficiente en términos de propiedades mensurables en forma

directa. Por ende, transformémoslas otro poco. En concreto, la función de Gibbs residual puede transformarse como sigue, teniendo en mente que $Z = V / V^{gi}$:

$$dG - dG^{gi} = VdP - V^{gi}dP = ZV^{gi}dP - V^{gi}dP = (Z - 1)V^{gi}dP$$

Además, $V^{gi} = RT / P$. Así las cosas, nos queda que:

$$\begin{aligned}dG^R &= RT(Z - 1)d \ln P \\dG^R / RT &= (Z - 1)d \ln P \\d \ln \phi &= (Z - 1)d \ln P\end{aligned}$$

Al integrar la última ecuación entre los estados de gas ideal y gas real, llegamos a la siguiente expresión:

$$\ln \phi = \int_0^P ((Z - 1) / P) dP$$

Adviértase que esta ecuación permite manejar el coeficiente de fugacidad en términos de propiedades mensurables, rasgo que la torna sumamente práctica. Para muestra un botón, si tenemos que vérnoslas con un gas a presión moderada, bien podemos hacer uso de la ecuación virial truncada en su segundo coeficiente, esto es:

$$Z = 1 + BP / RT$$

Con esta ecuación de estado, el coeficiente de fugacidad queda así:

$$\ln \phi = BP / RT$$

Recuérdese que B es el segundo coeficiente virial, el cual es función sólo de la temperatura en el caso de una sustancia pura. Para su cálculo, sirven las siguientes correlaciones, válidas para sustancias no polares:

$$\begin{aligned}BP_C / RT_C &= B^{(0)} + \omega B^{(1)} \\B^{(0)} &= 0,083 - 0,422 / T_R^{1,6} \\B^{(1)} &= 0,139 - 0,172 / T_R^{4,2}\end{aligned}$$

Aquí, P_C y T_C son la presión crítica y la temperatura crítica, respectivamente; ω , el factor acéntrico; y T_R , la temperatura reducida.

Para el caso de sustancias polares, conviene consultar el texto de Reid, Prausnitz y Poling²⁵, cuyo apéndice contiene una base de propiedades para 618 sustancias. De otro lado, no sobra la consulta de la valiosa recopilación de Dymond y Smith²⁶ sobre coeficientes viriales. Y, en conjunción con estas fuentes, el libro de Poling, Prausnitz y O'Connell, sobre todo lo relativo a la correlación de Tsonopoulos, más precisa que la mostrada pocas líneas arriba²⁷.

Stricto sensu, el cálculo de la fugacidad y su coeficiente mediante ecuaciones de estado es de lo mejor, máxime si se elige una ecuación de estado adecuada para la sustancia de interés y nos apoyamos en el uso del ordenador. No obstante, se pueden calcular también ambas propiedades con la ayuda de tablas de propiedades termodinámicas. En este caso, para la temperatura de interés, extractamos de una tabla tal los datos sobre presión y volumen desde la presión más baja disponible hasta la presión a la cual deseamos calcular el par de propiedades de marras. Para cada punto de datos, calculamos el grupo $(Z-1)/P$ y graficamos justo esta función contra la presión. Además, es indispensable extrapolar la curva así obtenida hasta presión nula. A estas alturas, el área bajo la curva entre la presión nula y la presión a la que deseamos calcular la fugacidad y su coeficiente será $\ln \phi$.

Lo visto hasta este momento permite el cálculo de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad de sustancias puras en estado gaseoso. También, esto incluye a los vapores saturados. Si se trata del cálculo de ambas propiedades para un líquido saturado, la cosa es fácil. En efecto, partimos de la definición de fugacidad:

$$dG = RT d \ln f$$

Luego, la integramos entre los estados de líquido saturado y vapor saturado, y llegamos a esto:

$$G^V - G^L = RT \ln(f^V / f^L)$$

Los superíndices L y V denotan respectivamente los estados de líquido saturado y vapor saturado. Por otra parte, recordemos que, para una sustancia pura en equilibrio líquido-vapor, $G^L = G^V$. Por consiguiente, $f^L = f^V$ y $\phi^L = \phi^V$. Desde luego:

$$\ln \phi^V = \int_0^{P^{SAT}} ((Z-1)/P) dP$$

Ahora, ¿cómo calcular la fugacidad y su coeficiente para un líquido comprimido? Recordemos que, a temperatura constante:

²⁵ Reid, Robert C., Prausnitz, John M. and Poling, Bruce E. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. 4th ed. New York: McGraw-Hill. p 40-41, 656-732.

²⁶ Dymond, J. H. and Smith, E. B. (1980). *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures: A Critical Compilation*. Oxford: Clarendon.

²⁷ Poling, Bruce E., Prausnitz, John M. and O'Connell, John P. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*. 5th ed. New York: McGraw-Hill. p 4.13-4.17, 5.8-5.12.

$$dG = RTd \ln f = VdP$$

Al integrar entre los estados de líquido saturado y líquido comprimido (denotado éste como LC), se obtiene esta expresión:

$$\ln(f^{LC} / f^L) = (1/RT) \int_{P^{SAT}}^P VdP$$

Si suponemos que el líquido es incompresible en el intervalo que va desde su presión de saturación hasta la presión en la que se halla como líquido comprimido, se deduce que

$$f^{LC} = f^L \exp(V^L(P - P^{SAT})/RT)$$

Se conoce al término exponencial como factor de Poynting. Para su cálculo, es menester el volumen del líquido saturado a la temperatura T . Puede tomarse de una tabla de propiedades termodinámicas para la sustancia en cuestión, o bien, si no se cuenta con una tabla tal, puede acudir al texto de Reid y colegas, quienes brindan algunos métodos para la estimación de densidades de líquidos saturados y comprimidos²⁸.

Una edición anterior del texto de Smith y Van Ness²⁹ propone un problema sugestivo en el cual no es posible suponer la incompresibilidad de la fase líquida, lo que implica una mayor exactitud en los cálculos. He aquí su enunciado: *Grafique f y ϕ en función de P para el isopropanol a 200 °C y un intervalo de presiones de 0 a 50 bar. Para la fase vapor, los valores de Z están dados por:*

$$Z = 1 - 0,00986P - 0,0001141P^2$$

En donde P está en bar. La presión de vapor del isopropanol a 200 °C es igual a 31,92 bar y la compresibilidad isoterma de la fase líquida a 200 °C es de 0,0003 bar⁻¹, independiente de P . Bueno, no lo eche en saco roto.

Propiedades parciales molares

El paso de la termodinámica de sustancias puras a la de soluciones exige el concepto de *propiedad parcial molar*, denotada genéricamente como \bar{M}_i . En su esencia, una propiedad parcial molar suele entenderse como la propiedad de un componente disuelto, a diferencia de la propiedad del componente puro. Tan sólo coinciden ambas cuando se trata de una solución ideal. En fin, comencemos por la definición básica:

$$\bar{M}_i = (\partial(nM) / \partial n_i)_{P,T,n_j}$$

²⁸ Reid, Prausnitz y Poling, op. cit., p 55-68.

²⁹ Smith, J. M. y Van Ness, H. C. (1989). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. México: McGraw-Hill.

En la nomenclatura precedente, n denota el número de moles de la solución; M , una propiedad de la solución por mol de la misma³⁰; n_i , las moles del componente i -ésimo. Por su parte, el subíndice j se refiere a los demás componentes de la solución distintos al i -ésimo.

Botón de muestra, el volumen parcial molar de un componente en solución, \bar{V}_i , viene a ser $(\partial(nV)/\partial n_i)_{P,T,n_j}$. ¿Qué significado tiene? Pensemos en un experimento como el que sigue, poco práctico por cierto: llenamos una piscina con agua. Luego, echamos en el agua una buena cantidad de sal de cocina y la disolvemos ayudándonos con las herramientas típicas para limpieza de piscinas. Medimos el volumen de la solución así formada. A continuación, añadimos una cantidad pequeña suplementaria de sal, una cucharada, por ejemplo, y nos aseguramos de que disuelva bien. Medimos el nuevo volumen de solución. Además, destaquemos que, durante todo este procedimiento, han permanecido constantes la temperatura, la presión y las moles de agua. Claro, si no ha habido cambios de las condiciones atmosféricas y despreciamos las pérdidas de agua por evaporación e infiltración. Pues, bien, el cambio de volumen de la solución salina dividido por la cucharada de sal expresada en moles viene a ser el volumen parcial de la sal en dicha solución. Por supuesto, este experimento no es muy práctico que se diga. En la realidad, los volúmenes parciales molares se determinan mediante picnómetros y sobre la base del concepto de *volumen aparente*.

De otro lado, considerando que la propiedad de la solución, nM , es función de la temperatura, la presión y las moles de sus diversos componentes, amén del hecho de ser exacta la diferencial de la propiedad, se puede demostrar que:

$$nM = \sum n_i \bar{M}_i$$

Al dividir por n la expresión anterior, se tiene también que:

$$M = \sum x_i \bar{M}_i$$

Aquí, x_i es la fracción molar del componente i -ésimo. En una palabra, esta ecuación nos dice que la propiedad de la solución es la suma ponderada de las propiedades parciales molares de sus componentes.

Se deduce otra ecuación importante con el mismo punto de partida de la anterior. Es la llamada *ecuación de Gibbs-Duhem*, un epónimo que toparemos con frecuencia en lo que seguirá. He aquí tal ecuación:

$$(\partial M / \partial P)_{T,x} dP + (\partial M / \partial T)_{P,x} dT - \sum x_i d\bar{M}_i = 0$$

Por lo general, la usaremos a presión y temperatura constantes, o sea:

³⁰ La propiedad M puede ser V , U , H , A , G ó S , por mencionar algunos ejemplos significativos.

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0$$

En concreto, la ecuación de Gibbs-Duhem permite relacionar entre sí las propiedades parciales molares de los componentes en solución.

Propiedades termodinámicas de una mezcla de gases ideales

Hagamos memoria acerca del origen de la fugacidad de una sustancia pura: a causa de una dificultad matemática con una integral, se extendió por analogía, a los gases reales, una expresión sencilla de los gases ideales. Algo similar permite llegar a la fugacidad de un componente en solución. Veamos esto con calma.

Entre las particularidades de los gases ideales, está el *teorema de Gibbs*, que reza así: *una propiedad termodinámica total de una mezcla de gases ideales es la suma de las propiedades totales de los componentes individuales, cada una evaluada a la temperatura de la mezcla, pero a su propia presión parcial*. En otros términos, significa lo previo que cada componente en la mezcla de gases ideales conserva sus propias propiedades, sin verse alteradas por la presencia de otros componentes. Como quien dice, juntos, pero no revueltos.

Matemáticamente, el teorema de Gibbs se expresa de esta forma:

$$nM^{gi}(T, P) = \sum n_k M_k^{gi}(T, P_k)$$

Al dividir por n, queda así:

$$M^{gi}(T, P) = \sum y_k M_k^{gi}(T, P_k)$$

En el caso de la entalpía, por ser independiente de la presión:

$$H_k^{gi}(T, P_k) = H_k^{gi}(T, P)$$

Así las cosas, la entalpía de la mezcla de gases ideales es:

$$H^{gi} = \sum y_k H_k^{gi}$$

En esto, se sobreentiende que H^{gi} y H_k^{gi} están a la temperatura y presión de la mezcla. Por el estilo, es la expresión para U^{gi} .

Se puede reescribir la entalpía de la mezcla de gases ideales de esta manera:

$$H^{gi} - \sum y_k H_k^{gi} = 0$$

Es decir, el cambio de entalpía al formar la mezcla de gases es nulo.

En este orden de ideas, pasemos a la entropía de una mezcla tal. A temperatura constante, recordemos lo siguiente:

$$dS_k^{gi} = -Rd \ln P$$

Al integrar entre P_k y P , se llega a la expresión que sigue:

$$S_k^{gi}(T, P) - S_k^{gi}(T, P_k) = -R \ln(P / P_k) = R \ln y_k$$

En consecuencia:

$$S_k^{gi}(T, P_k) = S_k^{gi}(T, P) - R \ln y_k$$

Por lo que el teorema de Gibbs, para la entropía, adopta esta forma:

$$S^{gi}(T, P) = \sum y_k S_k^{gi}(T, P) - R \sum y_k \ln y_k$$

O, con más sencillez:

$$S^{gi} = \sum y_k S_k^{gi} - R \sum y_k \ln y_k$$

Por supuesto, S^{gi} y S_k^{gi} están a las mismas temperatura y presión de la mezcla.

Con las piezas anteriores, se obtiene en un santiamén la función de Gibbs de la mezcla, la cual es:

$$G^{gi} = \sum y_k G_k^{gi} + RT \sum y_k \ln y_k$$

Así mismo, G^{gi} y G_k^{gi} están a la temperatura y presión de la mezcla.

Lo hecho hasta aquí nos permite ahora deducir la función de Gibbs parcial molar de un componente en una mezcla de gases ideales:

$$\bar{G}_i^{gi} = (\partial(nG^{gi}) / \partial n_i)_{P, T, n_j}$$

Al multiplicar la expresión precedente por n , y tomando en cuenta que $y_k = n_k / n$ y que $n = \sum n_k$, la ecuación obtenida antes para la función de Gibbs de la mezcla de gases ideales, se convierte en la siguiente:

$$nG^{gi} = \sum n_k G_k^{gi} + RT \sum n_k \ln n_k - RTn \ln n$$

En este punto, conviene, en la última expresión, separa el componente i -ésimo de los restantes, denotados con el subíndice j . Por tanto, nos queda así la expresión aludida:

$$nG^{gi} = n_i G_i^{gi} + \sum n_j G_j^{gi} + RTn_i \ln n_i + RT \sum n_j \ln n_j - RTn \ln n$$

A estas alturas, estamos listos para derivar según lo estipulado en la definición de la función de Gibbs parcial molar del componente i -ésimo. Así las cosas, tenemos lo que viene enseguida:

$$\bar{G}_i^{gi} = G_i^{gi} + RT(n_i(\partial \ln n_i / \partial n_i)_{n_j} + \ln n_i) - RT(n(\partial \ln n / \partial n_i)_{n_j} + (\ln n)(\partial n / \partial n_i)_{n_j})$$

Dado que $n = n_i + \sum n_j$, es obvio que $(\partial n / \partial n_i)_{n_j} = 1$, por lo que llegamos finalmente a:

$$\bar{G}_i^{gi} = G_i^{gi} + RT \ln y_i$$

Fugacidad de un componente en solución

Tras el necesario preámbulo anterior, ahora podemos dar el paso a la fugacidad de un componente en solución.

Al diferenciar a temperatura constante la ecuación recién obtenida para la función de Gibbs parcial molar de un componente en una mezcla de gases ideales, tenemos la siguiente:

$$d\bar{G}_i^{gi} = dG_i^{gi} + RTd \ln y_i$$

Además, no olvidemos que $dG_i^{gi} = RTd \ln P$. Si combinamos ésta con la penúltima ecuación, llegamos a esta otra:

$$d\bar{G}_i^{gi} = RTd \ln(y_i P)$$

De nuevo, por vía analógica, escribimos, para un componente en una mezcla de gases reales, esta ecuación que define la fugacidad del componente en mezcla:

$$d\bar{G}_i = RTd \ln \hat{f}_i$$

La función de Gibbs parcial molar recibe así mismo el nombre de *potencial químico*, $\hat{\mu}_i$, por lo que $d\hat{\mu}_i = RTd \ln \hat{f}_i$. Más tarde, volveremos sobre el potencial químico y su significado.

En este punto, es menester destacar la ecuación fundamental para soluciones. Recordemos su forma para la energía interna en el caso de una sustancia pura:

$$dU = TdS - PdV$$

Según lo anterior, $U = U(S, V)$. Ahora bien, tratándose de una mezcla, lo correcto es decir que $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_C)$. Aquí, C denota el número total de componentes en la mezcla. Por otro lado, no perdamos de vista que la diferencial respectiva es exacta, o sea:

$$dU = (\partial U / \partial S)_{V, n_i} dS + (\partial U / \partial V)_{S, n_i} dV + \sum (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j} dn_i$$

Observemos que $(\partial U / \partial S)_{V, n_i} = T$ y que $(\partial U / \partial V)_{S, n_i} = -P$. Luego, nos queda así la diferencial exacta en cuestión:

$$dU = TdS - PdV + \sum \hat{\mu}_i dn_i$$

He aquí la ecuación fundamental para mezclas. En esta última expresión, $\hat{\mu}_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j}$. Es el potencial químico del componente i -ésimo.

Se puede transformar la ecuación fundamental en términos de otras propiedades termodinámicas. En forma concreta, se obtienen estas tres variantes:

$$\begin{aligned} dH &= VdP + TdS + \sum \hat{\mu}_i dn_i \\ dA &= -SdT - PdV + \sum \hat{\mu}_i dn_i \\ dG &= VdP - SdT + \sum \hat{\mu}_i dn_i \end{aligned}$$

Para las ecuaciones precedentes, tenemos otras tres expresiones para el potencial químico, a saber:

$$\hat{\mu}_i = (\partial H / \partial n_i)_{P, S, n_j} = (\partial A / \partial n_i)_{T, V, n_j} = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_j}$$

Hasta el momento, contamos con cuatro expresiones que definen el potencial químico. No obstante, ninguna de ellas permite captar lo que el mismo es. Al respecto, nos conviene señalar que, al combinar la ecuación fundamental en términos de la energía interna con la primera ley, obtenemos la que sigue:

$$-\delta W = PdV - \sum \hat{\mu}_i dn_i$$

En esta última ecuación sí podemos captar mejor lo que es el potencial químico: una medida del trabajo del que un sistema es capaz cuando ocurre un cambio en el número de moles, sea por reacciones químicas, sea por transferencia de masa entre fases.

Establecida la ecuación fundamental para mezclas, combinémosla, en su forma para la energía interna, con la condición de equilibrio dada por $dS_{U, V} = 0$ para un equilibrio bifásico. Sean α y β las fases involucradas. En este caso, se puede afirmar lo siguiente:

$$(dS^\alpha + dS^\beta)_{U,V} = 0$$

Ahora, para cada fase, apliquemos la ecuación fundamental aludida:

$$\begin{aligned} dU^\alpha &= T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum \hat{\mu}_i^\alpha dn_i^\alpha \\ dU^\beta &= T^\beta dS^\beta - P^\beta dV^\beta + \sum \hat{\mu}_i^\beta dn_i^\beta \end{aligned}$$

Lo planteado hasta este momento al respecto lleva implícito que:

$$\begin{aligned} dU &= dU^\alpha + dU^\beta = 0 \\ dV &= dV^\alpha + dV^\beta = 0 \end{aligned}$$

Y, por ser un sistema cerrado, $dn_i = dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0$.

La combinación de las ecuaciones previas para la situación de equilibrio bifásico conduce a esto:

$$dS_{U,V} = 0 = (1/T^\alpha - 1/T^\beta)dU^\alpha + (P^\alpha/T^\alpha - P^\beta/T^\beta)dV^\alpha - \sum (\hat{\mu}_i^\alpha/T^\alpha - \hat{\mu}_i^\beta/T^\beta)dn_i^\alpha$$

En esta expresión, lo único que puede hacerse cero para que se cumpla son los términos entre paréntesis. En consecuencia:

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta \\ P^\alpha &= P^\beta \\ \hat{\mu}_i^\alpha &= \hat{\mu}_i^\beta \end{aligned}$$

De esta forma, el equilibrio de fases connota las tres formas de equilibrio, esto es, térmico, mecánico y químico.

Retornemos a la definición de fugacidad de un componente en mezcla:

$$d\hat{\mu}_i = RT d \ln \hat{f}_i$$

Si integramos esta ecuación para un equilibrio bifásico, obtenemos lo que sigue:

$$\hat{\mu}_i^\beta - \hat{\mu}_i^\alpha = RT \ln(\hat{f}_i^\beta / \hat{f}_i^\alpha)$$

Tomando en cuenta la igualdad de potenciales químicos entre ambas fases, resulta obvio que otro criterio de equilibrio de fases es éste:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta$$

Según nuestras necesidades, una vez emplearemos el criterio de equilibrio de fases basado en los potenciales químicos; otras, en las fugacidades.

Cuando restamos la función de Gibbs parcial molar de un componente en mezcla de gases ideales de la correspondiente a la mezcla de gases reales, se obtiene esta nueva expresión:

$$d\bar{G}_i - d\bar{G}_i^{gi} = d(\bar{G}_i - d\bar{G}_i^{gi}) = d\bar{G}_i^R = RTd \ln(\hat{f}_i / y_i P)$$

La agrupación $\hat{f}_i / y_i P$ recibe el nombre de *coeficiente de fugacidad de un componente en mezcla*, y su símbolo es $\hat{\phi}_i$. De esta suerte:

$$d\bar{G}_i^R = RTd \ln \hat{\phi}_i$$

La integración de esta ecuación entre los estados de gas ideal y de gas real conduce a:

$$\bar{G}_i^R / RT = \ln \hat{\phi}_i$$

Ahora bien, puesto que $\bar{G}_i^R / RT = (\partial(nG^R / RT) / \partial n_i)_{P,T,n_j}$ y que $G^R / RT = \ln \phi$, se cumplen las siguientes ecuaciones, manifestación de las genéricas vistas unas páginas atrás para las propiedades parciales molares:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i &= (\partial(n \ln \phi) / \partial n_i)_{P,T,n_j} \\ \ln \phi &= \sum x_i \ln \hat{\phi}_i \\ \sum x_i d \ln \hat{\phi}_i &= 0 \quad (\text{Ecuación de Gibbs-Duhem, } P \text{ y } T \text{ constantes}) \end{aligned}$$

Estas tres ecuaciones son de gran utilidad para efectos de cálculos con soluciones. Además, conviene señalar que, si bien la fugacidad de componentes en mezcla y demás ecuaciones asociadas, se han deducido con fundamento en los gases, no hay óbice para su debida utilización con soluciones líquidas y sólidas. Tan sólo, bastará con adaptar la nomenclatura a cada situación que se presente.

Ilustremos lo básico del cálculo para mezclas con base en la ecuación virial, siempre tan servicial. Supongamos que se nos solicita calcular la fugacidad y su coeficiente para una mezcla gaseosa binaria de composición definida, y a una temperatura y presión dadas, junto con las fugacidades de los componentes y sus coeficientes. Para acometer esto, le sacaremos partido a las dos primeras del terceto anterior de ecuaciones.

Para la ecuación de estado elegida, se sabe que $\ln \phi = BP / RT$, en la que ϕ es el coeficiente de fugacidad de la mezcla y B es el segundo coeficiente virial de la misma, el cual es función tanto de la temperatura como de la composición de acuerdo con la siguiente regla de mezcla, para la cual $B_{ij} = B_{ji}$:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

Para una mezcla binaria, esta ecuación queda así:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

En ella, B_{11} y B_{22} son los segundos coeficientes viriales de los dos componentes puros, mientras que B_{12} es el segundo coeficiente virial cruzado, y sólo son funciones de la temperatura los tres.

Dado que se conocen tanto la composición de la mezcla en este caso como su temperatura y presión, se puede calcular de entrada ϕ una vez calculados los tres coeficientes viriales antedichos (por ejemplo, mediante las correlaciones vistas páginas atrás) para obtener el segundo coeficiente virial de la mezcla. En especial, el uso de tales correlaciones para el cálculo del segundo coeficiente virial cruzado va de la mano con el siguiente séquito de ecuaciones auxiliares:

$$\begin{aligned} \omega_{12} &= (\omega_1 + \omega_2) / 2 \\ T_{C12} &= (1 - k_{12}) \sqrt{T_{C1} T_{C2}} \\ P_{C12} &= Z_{C12} R T_{C12} / V_{C12} \\ Z_{C12} &= (Z_{C1} + Z_{C2}) / 2 \\ V_{C12} &= (\sqrt[3]{V_{C1}} + \sqrt[3]{V_{C2}}) / 8 \end{aligned}$$

En cuanto a nomenclatura, el subíndice C , como siempre, se refiere al punto crítico de la sustancia involucrada. Por su parte, k_{12} es un parámetro empírico específico para el par molecular 1-2 denominado *parámetro de interacción binaria*. Por ejemplo, en el texto de Reid y colegas, cabe hallar información al respecto³¹. Así, según lo dicho hasta ahora, será menester conseguir información de las propiedades necesarias de los componentes: propiedades críticas y factores acéntricos. Para ello, el apéndice A del texto de Reid y colegas es muy oportuno. Y, una vez calculado ϕ , el cálculo de f es inmediato: $f = \phi P$.

Los coeficientes de fugacidad de ambos componentes están dados por:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_1 &= (\partial(n \ln \phi) / \partial n_1)_{P,T,n_2} = (P / RT)(B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \\ \ln \hat{\phi}_2 &= (\partial(n \ln \phi) / \partial n_2)_{P,T,n_1} = (P / RT)(B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \\ \delta_{12} &= 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \end{aligned}$$

Obsérvese que el cálculo de ambos coeficientes es inmediato al contar con los cálculos previos para la mezcla. Y, en cuanto a las fugacidades, tenemos que $\hat{f}_1 = \hat{\phi}_1 y_1 P$ y que $\hat{f}_2 = \hat{\phi}_2 y_2 P$.

³¹ Reid, Prausnitz y Poling, op. cit., p 78, 83 y 85.

Suponga por un instante que estos cálculos para una mezcla gaseosa binaria son el motivo principal de un examen parcial de dos horas. También, suponga que ha requerido una hora y cincuenta y ocho minutos para calcular las fugacidades y los coeficientes de fugacidad antedichos. Sólo quedan dos minutos para que le recojan su examen, por lo que no tiene tiempo para revisar todos sus cálculos. Así las cosas, ¿qué se podría hacer para chequear en un instante si todo quedó bien o no? Para ello, nos sirve esta expresión, la que, si se cumple, demostrará impecabilidad en los cálculos:

$$\ln \phi = y_1 \ln \hat{\phi}_1 + y_2 \ln \hat{\phi}_2$$

Las expresiones recién vistas para la ecuación virial están ligadas a: $\ln \phi = \int_0^P ((Z-1)/P)dP$,

la que conlleva una ecuación de estado en la que el volumen está explícito en términos de la presión y la temperatura. Pero, si se trata de una ecuación de estado en la que es la presión la que se da como una forma explícita del volumen y la temperatura, el coeficiente de fugacidad está dado (a temperatura constante claro está) por:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln Z + (1/RT) \int_V^\infty (P - RT/V)dV$$

Actividad

Prosigamos con la presentación de esta red que sustenta la termodinámica de soluciones. Su abstracción es patente, pero su necesidad y su utilidad son indiscutibles. ¿Qué ingeniero que valore el rigor intelectual le haría asco a un aparato matemático que exprese en forma sublime el principio de inteligibilidad del método científico?

Apoyémonos de nuevo en la ecuación que define la fugacidad de un componente en solución:

$$d\bar{G}_i = RTd \ln \hat{f}_i$$

Integrémosla ahora entre componente puro y componente en solución a temperatura y presión constantes, lo que conduce a la siguiente igualdad:

$$\bar{G}_i - G_i = RTd \ln(\hat{f}_i / f_i)$$

Junto con lo previo, consideremos la función de Gibbs parcial molar de un componente en una solución ideal, extensión natural de la antes obtenida para un componente en una mezcla de gases ideales. Con el natural ajuste de nomenclatura, he aquí la ecuación respectiva:

$$\bar{G}_i^{si} = G_i + RT \ln x_i$$

De la combinación de las dos últimas ecuaciones, se obtiene esta otra:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{si} = RT \ln(\hat{f}_i / f_i x_i)$$

La resta del lado izquierdo es justo la *función de Gibbs parcial molar en exceso*, \bar{G}_i^E . A su vez, el argumento de la función logaritmo natural constituye el llamado *coeficiente de actividad del componente en solución*, γ_i . De esta suerte, en forma abreviada, tenemos:

$$\ln \gamma_i = \bar{G}_i^E / RT$$

Además de lo ya dicho, encontramos también la *actividad del componente en solución*, \hat{a}_i :

$$\hat{a}_i = \hat{f}_i / f_i$$

Por ende, $\hat{a}_i = \gamma_i x_i$, siendo $\gamma_i = \hat{f}_i / f_i x_i$. Por otra parte, cuando tenemos entre manos una solución ideal, su función de Gibbs parcial molar en exceso es nula, por lo que el coeficiente de actividad de un componente en solución ideal vale uno. Con esto en mente, nos queda esto:

$$\hat{f}_i^{si} = f_i x_i$$

A la ecuación anterior, se la conoce con el epónimo de *regla de Lewis-Randall*.

Por ser la función de Gibbs parcial molar en exceso una propiedad parcial molar, es pertinente el conjunto de ecuaciones genéricas vistas en su momento, las cuales adoptan la forma siguiente en el caso presente:

$$\begin{aligned} \bar{G}_i^E / RT = \ln \gamma_i &= (\partial(nG^E / RT) / \partial n_i)_{P,T,n_j} \\ G^E / RT &= \sum x_i \ln \gamma_i \\ \sum x_i d \ln \gamma_i &= 0 \quad (\text{Ecuación de Gibbs-Duhem, } P \text{ y } T \text{ constantes}) \end{aligned}$$

La utilidad de estas ecuaciones saltará a la vista en el siguiente aparte.

Determinación experimental de los coeficientes de actividad

Detengámonos en una solución binaria en una situación de equilibrio líquido-vapor. Puesto que hablaremos de datos experimentales y su tratamiento, no está de más que el lector le eche un buen vistazo al capítulo 5 del libro de Ferguson y Jones, que trata de métodos experimentales clásicos en relación con la regla de las fases de Gibbs³².

³² Ferguson, F. D. y T. K. Jones. (1977). *La regla de las fases*. Madrid: Alhambra.

Para un equilibrio bifásico, líquido-vapor, en este caso, se cumple que:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$$

Si se reemplaza el lado izquierdo en términos del coeficiente de actividad y el derecho en términos del coeficiente de fugacidad, nos queda:

$$f_i \gamma_i x_i = \hat{\phi}_i y_i P$$

Considerando que f_i está referida a un líquido comprimido, podemos acudir a la expresión vista antes con el factor de Poynting. Así las cosas, al despejar γ_i , obtenemos:

$$\gamma_i = y_i \Omega_i P / x_i P_i^{SAT}$$

$$\Omega_i = (\hat{\phi}_i / \phi_i^{SAT}) \exp(V_i^L (P_i^{SAT} - P) / RT)$$

En el caso de presiones bajas, tanto los dos coeficientes de fugacidad que figuran en la anterior expresión como el factor de Poynting tienden a uno, lo que simplifica las cosas a lo siguiente:

$$\gamma_i = y_i P / x_i P_i^{SAT}$$

Por consiguiente, si hay datos experimentales de presión, temperatura y composición de ambas fases, podremos calcular los coeficientes de actividad y otras magnitudes claves. A guisa de ilustración, tomemos el sistema etanol (componente 1) y 2,4,4-trimetil-1-penteno (componente 2) a 343 K³³. Los datos disponibles permiten construir el gráfico adjunto. En él, tenemos los coeficientes de actividad del etanol (curva decreciente), los del 2,4,4-trimetil-1-penteno (curva creciente), la función Q (curva con máximo), y la función Q/x₁x₂ (curva de más arriba).

La función Q no es otra cosa que la función de Gibbs en exceso adimensional de la solución, esto es:

$$Q = G^E / RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

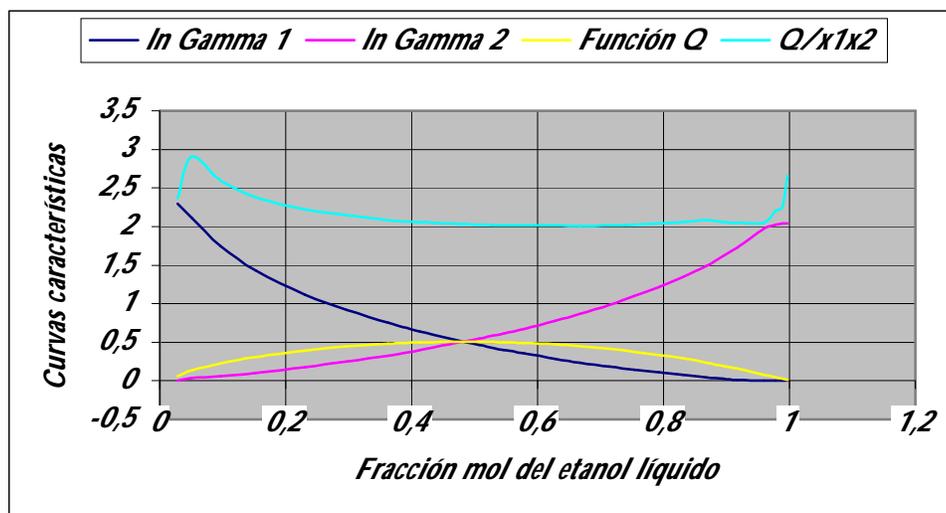
Además, nótese que, cuando un componente está puro, el respectivo coeficiente de actividad vale uno, o sea: $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$.

³³ Pokki, Juha-Pekka et al. (2003). *Vapor-Liquid Equilibrium Data at 343 K and Excess Molar Enthalpy Data at 298 K for the Binary Systems of Ethanol + 2,4,4-Trimethyl-1-pentene and 2-Propanol + 2,4,4-Trimethyl-1-penteno*. En: *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48, p 75-80.

También, advierta que, cuando un componente está muy diluido, su coeficiente de actividad tiende a un valor finito, el *coeficiente de actividad a dilución infinita*, γ_i^∞ . En forma simbólica:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^\infty.$$

En general, hay dos opciones para los valores de los coeficientes de actividad, a saber: si son mayores que uno, se trata de una *desviación positiva de la ley de Raoult*, para la cual los coeficientes de marras valen justo la unidad; o si son menores que uno, estamos ante una *desviación negativa de dicha ley*.



Otras situaciones límite interesantes son las que vienen enseguida:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} (G^E / RT) = 0$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} (G^E / x_1 x_2 RT) = 0/0 \quad (\text{Indeterminación patente})$$

En cuanto al último límite, la indeterminación respectiva, se manifiesta en la curva superior en las abruptas desviaciones de los extremos en relación con la tendencia general de la función $Q/x_1 x_2$. En lo práctico, esto quiere decir que hay errores inevitables para dicha función cuando la composición se acerca a la de algún componente puro. Pero, podemos hacerle una jugada a dicha indeterminación matemática. Veamos cómo:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} (G^E / x_1 x_2 RT) = \lim_{x_1 \rightarrow 0} ((G^E / RT) / x_1) = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(G^E / RT)}{dx_1}$$

La última derivada aparecida, a su vez, se expresa como sigue:

$$\frac{d(G^E / RT)}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} + \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2$$

El signo menos que precede al último término nace de que $dx_2/dx_1 = -1$, pues, $x_1 + x_2 = 1$. Además, los dos primeros términos de la derecha suman cero en virtud de la ecuación de Gibbs-Duhem para este caso, por lo que:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(G^E / RT)}{dx_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln(\gamma_1 / \gamma_2) = \ln \gamma_1^\infty$$

Por el estilo, se demuestra también que $\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{d(G^E / RT)}{dx_1} = \ln \gamma_2^\infty$. Y, como sea, no asoma por

lado alguno la indeterminación de hace un momento. ¿Por qué? En una palabra, porque forzamos un poco las cosas al invocar la ecuación de Gibbs-Duhem, puesto que ésta exige constancia simultánea de presión y temperatura. Empero, los datos experimentales de partida, isotérmicos, varían en la presión. Así, *stricto sensu*, es imposible satisfacer tal constancia simultánea en la ecuación de Gibbs-Duhem. Sin embargo, nos permitimos esta pequeña licencia alegando que el cambio de la presión no afecta mucho los valores de los coeficientes de actividad. Esto nos permite justificar una línea recta para la curva superior del gráfico para todo el intervalo de composición, cuya forma matemática es la siguiente:

$$G^E / (x_1 x_2 RT) = A_{21} x_1 + A_{12} x_2$$

Y recordando que $\ln \gamma_i = (\partial(nG^E / RT) / \partial n_i)_{P,T,n_j}$, obtenemos las famosas ecuaciones de Max Margules:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 (A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1) \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 (A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2) \end{aligned}$$

En éstas, se cumple que $A_{12} = \ln \gamma_1^\infty$ y que $A_{21} = \ln \gamma_2^\infty$. En cuanto a la obtención de los parámetros de Margules, A_{12} y A_{21} , procede por la vía de la linealización de las dos ecuaciones a fin de calcularlos a partir de las pendientes y los interceptos al someter los datos experimentales a un análisis de regresión. He aquí ambas ecuaciones linealizadas:

$$\begin{aligned} \frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} &= A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1 \\ \frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} &= A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2 \end{aligned}$$

Empero, de ambas, se obtendría una pareja de valores para cada parámetro, por lo que es mejor la obtención de ellos mediante la linealización de la función Q, o sea, para el caso de Margules:

$$Q / (x_1 x_2) = \ln \gamma_1 / x_2 + \ln \gamma_2 / x_1 = A_{12} + (A_{21} - A_{12})x_1$$

Con ésta, se obtienen valores únicos de cada parámetro.

Un caso particular del modelo de Margules es cuando $A_{12} = A_{21} = B$, modelo conocido como el de Hildebrand y que usaremos con frecuencia en lo que seguirá. He lo aquí:

$$\ln \gamma_1 = Bx_2^2 \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = Bx_1^2$$

Termodinámica de la presión osmótica

A estas alturas, contamos con los elementos necesarios para deducir la ecuación de Jacobus Henricus Van't Hoff para la presión osmótica. Cuando hay equilibrio, se cumple que $\mu_1 = \hat{\mu}_1$, donde el subíndice 1 denota al solvente. Dado que la presión y la temperatura son constantes una vez alcanzado el equilibrio, μ_1 , potencial químico del solvente puro, es constante. Así, $d\mu_1 = 0$, por lo que, también, $d\hat{\mu}_1 = 0$. No perdamos de vista que $\hat{\mu}_1$ es el potencial químico del solvente en la solución. Con mayor especificidad, dado que $\hat{\mu}_1 = \hat{\mu}_1(x_1, P_2)$:

$$d\hat{\mu}_1 = (\partial\hat{\mu}_1 / \partial x_1)_{T, P_2} dx_1 + (\partial\hat{\mu}_1 / \partial P_2)_{T, x_1} dP_2 = 0$$

P_2 es justo la presión osmótica. Por otro lado, tenemos que:

$$\begin{aligned} (\partial\hat{\mu}_1 / \partial P_2)_{T, x_1} &= (\partial(\partial(nG) / \partial n_1)_{P_2, T, n_2} / \partial P_2)_{T, x_1} = (\partial(\partial(nG) / \partial P_2)_{T, x_1} / \partial n_1)_{P_2, T, n_2} = \\ &= (\partial(nV) / \partial n_1)_{P_2, T, n_2} = \bar{V}_1 \end{aligned}$$

Así mismo, recordemos que $d\hat{\mu}_1 = RT d \ln \hat{f}_1$, por lo que:

$$(\partial\hat{\mu}_1 / \partial x_1)_{P_2, T} = RT (\partial \ln \hat{f}_1 / \partial x_1)_{P_2, T}$$

Tras combinar las piezas anteriores, obtenemos:

$$RT (\partial \ln \hat{f}_1 / \partial x_1)_{P_2, T} dx_1 + \bar{V}_1 dP_2 = 0$$

De donde:

$$dP_2 = -(RT / \bar{V}_1) (\partial \ln \hat{f}_1 / \partial x_1)_{P_2, T} dx_1$$

Suponiendo \bar{V}_1 constante, integramos entre el solvente puro y la solución, lo que conduce a esto:

$$P_2 - P_1 = \pi = -(RT / \bar{V}_1) \ln(\hat{f}_1 / f_1) = -(RT / \bar{V}_1) \ln \hat{a}_1$$

Aquí, P_1 es la presión del lado del solvente puro (por ejemplo, la atmosférica). Por lo pronto, ésta es una ecuación general para la presión osmótica. Procedamos a simplificarla. Primero, para soluciones ideales binarias, lo que implica que $\hat{a}_i = x_i$. Así:

$$\pi_{si} = -(RT/\bar{V}_1) \ln x_1 = -(RT/\bar{V}_1) \ln(1 - x_2)$$

Ahora, especifiquemos que la solución binaria es diluida, o sea, x_2 , fracción mol del soluto, tiende a cero, por lo que puede considerarse que $-\ln(1 - x_2) \approx x_2$ y que $x_2 \approx n_2/n_1$. Así las cosas, tenemos que:

$$\pi_{sid} = RTx_2/\bar{V}_1 = RTn_2/(n_1\bar{V}_1)$$

Por estar la solución diluida, $n_1\bar{V}_1$ es prácticamente igual al volumen de la solución, V , y $n_2/V = C_2$ es la molaridad de la solución. Finalmente, nos queda la ecuación de Van't Hoff³⁴:

$$\pi_{sid} = C_2RT$$

Una manera de expresar la desviación del comportamiento de una solución real con respecto a la solución ideal, es el *coeficiente osmótico*, g , definido como sigue: $g = \pi/\pi_{si}$. Y, puesto que ya se tienen las bases necesarias, propongo demostrar que:

$$\ln \gamma_1 = (g - 1) \ln x_1 \quad \text{y} \quad d \ln \gamma_2 = dg + (g - 1) d \ln x_2$$

A fin de que el lector pueda practicar las ecuaciones básicas vistas, sugiero que use los siguientes datos para el sistema agua-sacarosa a 30 °C³⁵ para que calcule los coeficientes de actividad de ambos componentes y explore si se ajustan al modelo de Margules. Además, puede ser útil la consulta del texto clásico de Lewis y Randall³⁶.

M	π (atm)	Bien, hasta aquí la red termodinámica fundamental que nos permitirá
0,1	2,47	movernos con soltura en lo tocante a la casuística que nos ocupará en los
1,0	27,22	capítulos restantes de este texto. Como el uso óptimo de esta red va de la
2,0	58,37	mano con la disponibilidad de información termoquímica confiable, conviene
3,0	95,16	tener en mente alguna buena recopilación a este respecto. Para muestra un
4,0	138,96	botón, la realizada por Carl L. Yaws ³⁷ , buen refuerzo del espectro variopinto
5,0	187,3	de fuentes destacadas en este capítulo, al igual que en los que vendrán.

³⁴ La biografía de Van't Hoff está publicada en: James, Laylin K. (ed.). (1995). *Nobel Laureates in Chemistry 1901-1992*. Washington: American Chemical Society and The Chemical Heritage Foundation.

³⁵ Guerasimov et al., op. cit., p 249.

³⁶ Lewis y Randall, op. cit., p 252-267.

³⁷ Yaws, Carl L. (1999). *Chemical Properties Handbook*. New York: McGraw-Hill.

CAPÍTULO III: EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR A PRESIONES BAJAS

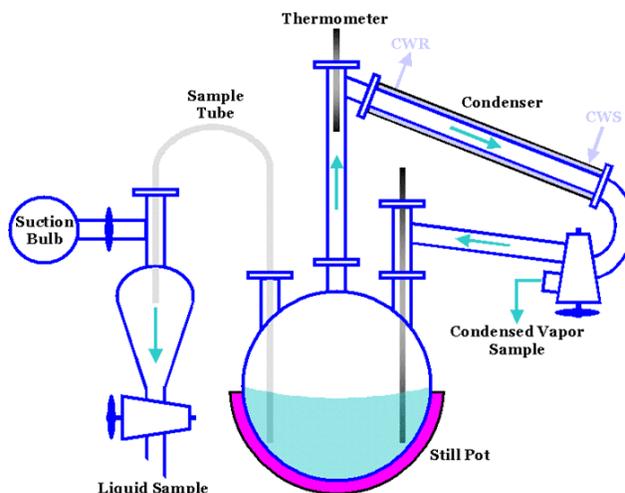
“Hay que razonar con firme e infalible intelecto que disipe las dudas y elimine las fugaces tinieblas, descubriendo la verdad. La perseverancia y la finísima razón son el precio de la misma”. (Fray Diego Rodríguez³⁸).

Líquidos, vapores y lentezuelas

En el capítulo previo, se ha mostrado el equilibrio de fases desde la óptica del principio de inteligibilidad del método científico. En este orden de ideas, le toca el turno al principio dialéctico, lo que nos lleva, en primera instancia, al montaje experimental básico.

La ilustración adjunta muestra el montaje básico de laboratorio³⁹. Si se ve con atención, cabe distinguir el balón con su manta de calentamiento, el termómetro, y los puntos de toma de muestras de líquido y de vapor para la determinación de su composición por medio de refractometría.

¿Cómo expresar gráficamente las medidas experimentales concomitantes? Las más de las veces, se acude a representaciones bidimensionales cartesianas en el caso de los sistemas binarios. Incluso, en los sistemas ternarios, es factible la representación en dos dimensiones gracias a las coordenadas triangulares.



El sistema metiletilcetona (1)/tolueno (2) a 50 °C⁴⁰ es zeotrópico, esto es, mediante destilación fraccionada, es factible separar ambos componentes puros. Para esta situación, hay dos diagramas típicos, que se muestran a continuación. En el primer diagrama, de forma lenticular típica, la curva de la derecha es la de los puntos de *burbuja*, cuando aparece la primera burbuja de vapor para un líquido comprimido al cual le disminuimos la presión a composición constante. También, se la conoce como *línea liquidus*. Por su parte, la curva de la izquierda es la de los puntos de *rocío*, esto es, cuando aparece la primera porción de líquido para un vapor sobrecalentado al que se le reduce la presión a composición constante⁴¹. Recibe también el nombre de *línea vaporus*. De esta forma, hay tres regiones visibles en este

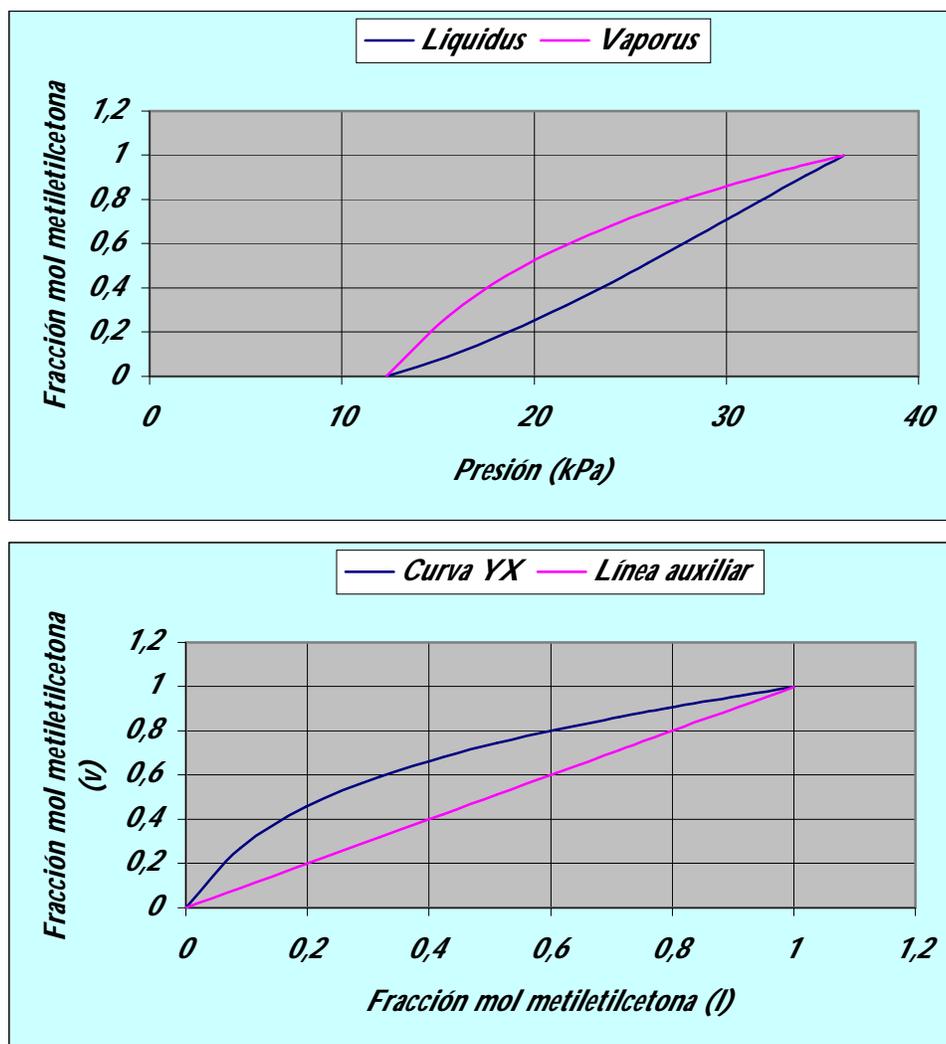
³⁸ Elías Trabulse, op. cit., p 179.

³⁹ Fuente: <http://www.pilot-plant.com/images/vle-setup.gif>.

⁴⁰ Datos tomados de Smith y Van Ness, op. cit., p 356.

⁴¹ Del mismo modo, cabe la disminución de la temperatura a presión constante, que es justo lo que sucede cuando tenemos una bebida fría y la pared exterior del vaso se empaña. De ahí la necesidad de usar un portavasos.

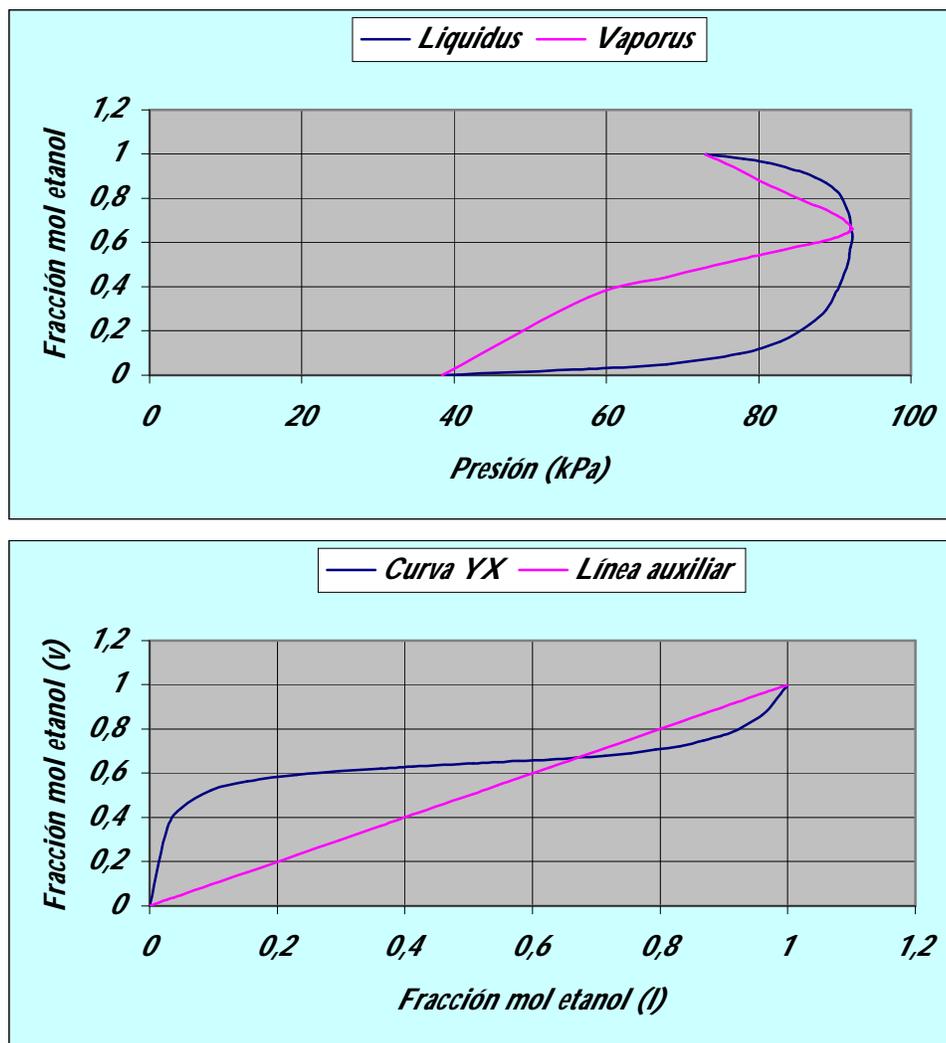
diagrama: la de la izquierda, de vapor sobrecalentado; la central, de equilibrio líquido-vapor; y la derecha, de líquido comprimido. En los extremos de la lentezuela, hallamos los puntos de ebullición de ambos componentes puros. En el segundo diagrama, se ha graficado la composición del vapor contra la del líquido. Adviértase que la curva de equilibrio respectiva no se corta con la línea auxiliar $y=x$.



Pasemos ahora a un sistema azeotrópico típico, el sistema etanol (1)/2,4,4-trimetil-1-penteno (2) a 343 K. A continuación, las dos gráficas respectivas. En la primera, advertimos dos lentezuelas que se unen en un punto, el llamado *punto azeotrópico*, caracterizado porque ambas fases en equilibrio, líquido y vapor, presentan la misma composición, hecho conocido como la segunda ley de D. P. Konóvalov⁴² (1881). Para el caso, estamos ante un azeótropo de máxima en la presión (lo sería de mínima en la temperatura si graficásemos composición contra temperatura a presión constante). Por su parte, la segunda gráfica muestra el corte

⁴² A su vez, la primera ley de Konóvalov reza así: *El vapor saturado, en comparación con la solución de equilibrio, es relativamente más rico en aquel componente cuya agregación al sistema da un aumento de la presión total del vapor.*

entre la curva de equilibrio y la línea auxiliar, en el cual tenemos justo la composición azeotrópica.



Se demuestra la segunda ley de Konóvalov por medio de la ecuación de Gibbs-Duhem aplicada a las fugacidades de los componentes. De acuerdo con la misma:

$$x_1 d \ln \hat{f}_1 + x_2 d \ln \hat{f}_2 = 0$$

Para presiones bajas, los coeficientes de fugacidad de ambos componentes están próximos a la unidad, por lo que sus fugacidades se acercan a las respectivas presiones parciales. Lo que equivale a decir que:

$$dP_1 = -(x_2 / (1 - x_2))(P_1 / P_2) dP_2$$

Incorporando la ley de Dalton, $P_1 = y_1 P$ y $P_2 = y_2 P$, nos queda esto:

$$dP_1 = -(x_2(1-y_2)/((1-x_2)y_2))dP_2$$

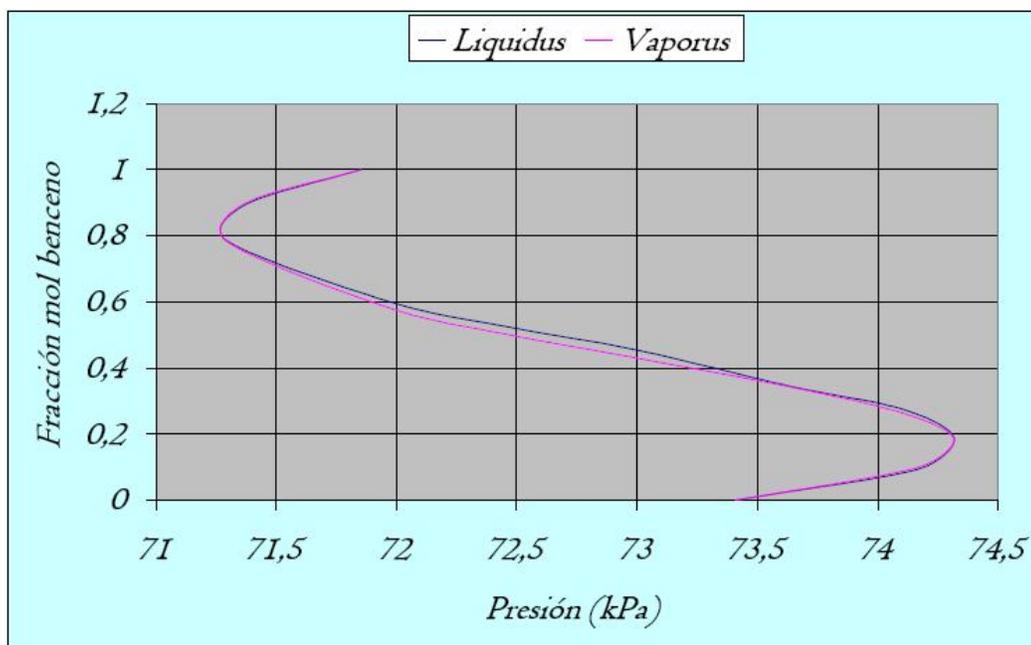
Además: $dP = dP_1 + dP_2$. Así, tras combinar las últimas dos expresiones, tenemos lo siguiente:

$$dP = (1 - (x_2(1-y_2)/((1-x_2)y_2)))dP_2$$

$$dP/dx_2 = ((y_2 - x_2)/((1-x_2)y_2))(dP_2/dx_2)$$

En el azeótropo, se cumple que tanto $dP/dx_1 = 0$ como $dP/dx_2 = 0$. Para sistemas estables, dP_2/dx_2 es siempre positiva (lo mismo que dP_1/dx_1), es decir, las presiones parciales aumentan con la composición de la fase líquida para los respectivos componentes. En consecuencia, para que se anule dP/dx_2 , es menester que $x_2 = y_2$.

En general, las desviaciones grandes de la ley de Raoult producen un azeótropo de máxima en la presión (cuando la desviación es positiva) o de mínima (cuando es negativa). Al destilar una solución azeotrópica, no varía su composición y hierve a temperatura constante. Un ejemplo familiar es el sistema etanol-agua, el cual presenta una composición azeotrópica de 95,57% en peso de etanol, con una temperatura de 78,15 °C.



Una situación especial es la *poliazeotropía*. Botón de muestra, el sistema benceno-hexafluorobenceno, que tiene dos azeótropos. Unas líneas más arriba, la figura correspondiente⁴³. Por lo demás, una mayor colección de sistemas, tanto zeotrópicos como azeotrópicos, puede consultarse en Ferguson y Jones, junto con Guerasimov y colegas, amén de la excelente página del profesor Shuzo Ohe (www.s-oh.com), experto en el equilibrio líquido-vapor.

⁴³ Datos tomados de Kyle, op. cit., p 283.

Sobre el cálculo del equilibrio líquido-vapor a presiones bajas

Para el cálculo de los equilibrios de fases, Reid, Prausnitz y Poling, en su libro ya citado, brindan una máxima muy práctica: *Seek simplicity*, esto es, no complicar innecesariamente los cálculos con modelos de alta complejidad si se puede conseguir una precisión razonable con modelos más sencillos.

Recordemos el modelo general de equilibrio líquido-vapor:

$$y_k \Omega_k P = x_k \gamma_k P_k^{SAT}$$

$$\Omega_k = \hat{\phi}_k / \phi_k^{SAT}$$

En lo anterior, se ha prescindido del factor de Poynting habida cuenta que, para presiones desde bajas hasta moderadas, es próximo a la unidad.

Vistas bien las cosas, precisamos de tres modelos para nuestros cálculos de equilibrio líquido-vapor, a saber: (1) una ecuación de presión de vapor; (2) una ecuación de estado para la fase vapor; y (3) un modelo de coeficientes de actividad.

¿Cuál ecuación de presión de vapor nos servirá? Por supuesto, se cuenta con un buen número de ellas. En principio, resulta tentador elegir una ecuación de presión de vapor apta para el diapasón completo desde el punto triple hasta el crítico, como, por ejemplo, alguna de las desarrolladas por G. R. Somayajulu. Empero, no dejan de tener su complejidad, sobre todo a la hora de calcular la temperatura. Así las cosas, lo habitual es usar la ecuación de Antoine por su simplicidad, si bien no cubre el diapasón antedicho. En todo caso, a fin de sacarle partido a la misma, se requieren las constantes respectivas⁴⁴. He aquí su forma matemática:

$$\ln P_k^{SAT} = A_k - B_k / (T + C_k)$$

¿Qué decir sobre una ecuación de estado adecuada? Aquí, el problema es más complejo a causa de la gran proliferación de ecuaciones de estado. De la sola familia de las cúbicas, existen más de 250. Ya se quisiera contar con el espejo de la bruja de Blancanieves para pedirle lo siguiente: "Espejito, espejito, dime cuál es la ecuación de estado más bella". Sin embargo, ni contamos con el espejo de marras, ni hay una ecuación de estado universal. Entonces, ¿qué hacer al respecto? Inevitablemente, apoyarse en la experiencia, bien sea la propia, bien sea la de otros. Para muestra un botón, el trabajo de Chao y Robinson⁴⁵, lo mismo que el texto varias veces citado de Reid, Prausnitz y Poling. En cualquier caso, es tan

⁴⁴ Por ejemplo, el trabajo de Carl Yaws y colaboradores, aún vigente, es interesante al respecto. Véase a guisa de muestra: Yaws, C. L. and Yang, H. C. (1989). *To estimate vapor pressure easily*. En: *Hydrocarbon Processing*, October, p 65-68. En este artículo, los autores brindan constantes de Antoine para 700 sustancias orgánicas.

⁴⁵ Chao, K. C. and Robinson, Jr., Robert L. (Eds.). (1986). *Equations of State: Theories and Applications*. Washington: American Chemical Society.

complejo el asunto que, al buscar en la página de *Amazon* para la frase *Equations of State*, nos arroja entre 14000 y 15000 resultados. Como para enloquecer. De todos modos, si nos fijamos, por ejemplo, en el texto de Reid y colegas, ellos centran su mirada en un puñado selecto de ecuaciones de estado. Desde luego, conviene no perder de vista el diapasón variopinto de ecuaciones de estado por si acaso.

De momento, bastará con la ecuación virial truncada en su segundo coeficiente, apta para presiones desde bajas hasta moderadas. En el capítulo cuarto, pasaremos a las ecuaciones de estado cúbicas, aconsejables cuando hemos de vérnoslas con presiones elevadas. En cuanto a la ecuación virial, su popularidad nace del hecho de que es cómoda tanto para derivar como para integrar. No obstante, adolece de una limitación seria: sólo modela el comportamiento de la fase vapor, no el de la líquida.

Menos crítica es la situación con los modelos de coeficientes de actividad, aunque hay un buen número de ellos. Por ahora, hemos visto sólo el modelo de Margules. Junto con él, emplearemos también el de Van Laar, lo mismo que el Wilson. Cuando no se requiere gran exactitud, podemos bastarnos con los tres antedichos. Sin embargo, la cuestión es otra cuando se requieren mejores pronósticos, hecho que nos obliga a acudir a otros modelos, como NRTL y UNIQUAC. Bueno, he aquí el modelo de Van Laar, cuyos parámetros son B_{12} y B_{21} :

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= B_{12} / (1 + (B_{12}x_1 / B_{21}x_2))^2 \\ \ln \gamma_2 &= B_{21} / (1 + (B_{21}x_2 / B_{12}x_1))^2 \\ x_1x_2 / Q &= 1 / B_{12} + ((B_{12} - B_{21}) / (B_{12}B_{21}))x_1\end{aligned}$$

Como con Margules, de Van Laar derivamos el modelo de Hildebrand al igualamos los parámetros correspondientes. De otro lado, he aquí el modelo de Wilson, cuyos parámetros son G_{12} y G_{21} :

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + x_2G_{12}) + x_2(G_{12} / (x_1 + x_2G_{12}) - G_{21} / (x_2 + x_1G_{21})) \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + x_1G_{21}) - x_1(G_{12} / (x_1 + x_2G_{12}) - G_{21} / (x_2 + x_1G_{21}))\end{aligned}$$

¿Es posible resolver cualquier problema de equilibrio líquido-vapor? Sea que se trate de cálculos de punto de rocío, sea de punto de burbuja, el esquema básico es éste: se conoce la composición de alguna de las dos fases en equilibrio y la presión o la temperatura, quedando como incógnitas la composición de la fase remanente y la temperatura o la presión. Así las cosas, tenemos C incógnitas, siendo C el número de componentes, y C ecuaciones independientes de equilibrio de fases. Por ende, se puede resolver el problema. Otro asunto sería si tuviésemos más incógnitas que ecuaciones independientes. En conclusión: antes de comenzar los cálculos, es buena idea hacer esta rápida contabilidad a fin de determinar si el esfuerzo subsiguiente quedará o no premiado con resultados a la vista.

Cuando intervienen además variables extensivas, ligadas a los balances de materia, ayuda también el *teorema de Duhem*. Se lo deduce en forma similar a la regla de las fases de Gibbs, añadiendo C ecuaciones de balances de materia por componente. El resultado respectivo es $F = 2$. En concreto, las dos variables independientes sujetas a especificación pueden ser

intensivas o extensivas, pero el número de variables intensivas independientes está dado por la regla de las fases. Por ejemplo, si $F = 1$, al menos una de las dos variables debe ser extensiva, y cuando $F = 0$, ambas deben ser extensivas.

Una variante curiosa en materia de cálculos de equilibrio de fases la tenemos cuando hay escasez de datos. Por ejemplo, ésta: *Para el sistema acetato de etilo (1)-etanol (2), se forma un azeótropo a 1,01 bar, 71,8 °C, y $x_2 = 0,462$. Pronostique el diagrama Pxy a la temperatura indicada.* En primer lugar, hemos de correr un primer riesgo: elegir un modelo de coeficientes de actividad. Sea el de Van Laar. Podría no ser buena idea y habría que cambiarlo por otro si fuere menester a fin de mejorar los resultados. Como contamos con datos del azeótropo, podemos calcular los respectivos coeficientes de actividad considerando presiones bajas. Así:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{SAT} \quad \text{y} \quad y_2 P = x_2 \gamma_2 P_2^{SAT}$$

Estas ecuaciones constituyen la ley de Raoult modificada. En ellas, se han aproximado los coeficientes de fugacidad a la unidad al ser bajas las presiones consideradas. En el azeótropo, por la segunda ley de Konóvalov:

$$P_{az} = \gamma_{1,az} P_1^{SAT} = \gamma_{2,az} P_2^{SAT}$$

A la temperatura dada, $P_1^{SAT} = 0,839$ bar y $P_2^{SAT} = 0,772$ bar. Por tanto:

$$\gamma_{1,az} = P_{az} / P_1^{SAT} = 1,01 / 0,839 = 1,204$$

$$\gamma_{2,az} = P_{az} / P_2^{SAT} = 1,01 / 0,772 = 1,308$$

Acto seguido, ambos coeficientes de actividad permiten calcular los dos parámetros del modelo de Van Laar. Para el caso, $B_{12} = 0,93$ y $B_{21} = 0,87$. De este modo, la presión del sistema puede graficarse en función de la composición del líquido según:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{SAT} + x_2 \gamma_2 P_2^{SAT}$$

Con γ_1 y γ_2 dados como función de dicha composición por las ecuaciones de Van Laar. En cuanto a la composición del vapor, se calcula según:

$$y_1 = x_1 \gamma_1 P_1^{SAT} / P$$

¿Cómo decidiría si las líneas *liquidus* y *vaporus* así obtenidas son de fiar?

En el último aparte de este capítulo, luego de ver lo atinente a la ley de Henry, nos detendremos en ciertos detalles básicos sobre cálculos de puntos de rocío y de burbuja.

Crterios de coherencia termodinámica

No todo lo que brilla es oro. Hoy día, se sabe que menos del 1% de lo publicado en revistas tecnocientíficas jalona realmente el avance del conocimiento y que un 25% de lo publicado en las mismas suele contener datos fraudulentos o maquillados. Nada raro, puesto que, como diagnosticó con lucidez Norbert Wiener medio siglo atrás, menos del 1% de los científicos son creativos *stricto sensu*. Por consiguiente, al menos el 99% de los científicos del mundo constituyen una burocracia onerosa, consecuencia inevitable del fenómeno de la megalociencia desatado luego de la Segunda Guerra Mundial a raíz de la iniciativa dudosa de Vannevar Bush. La crisis se ha agudizado al punto que Horace Freeland Judson, director del Centro de Historia de la Ciencia en la Universidad George Washington, estima que la megalociencia se deshace cual nieve al Sol⁴⁶. De similar manera, refleja esto Di Trocchio con una nutrida casuística del fraude científico⁴⁷. De esta suerte, ¿cómo podemos detectar los camelos en la literatura sobre equilibrio de fases?

La ecuación de Gibbs-Duhem constituye una parte invaluable de nuestra caja de herramientas para la detección de camelos. En otras palabras, representa la expresión misma del principio de objetividad del método científico para el chequeo del equilibrio de fases. Podemos expresarla en tres formas, dos diferenciales y una integral. Por lo pronto, he aquí los dos criterios diferenciales de coherencia termodinámica para datos experimentales:

$$\begin{aligned}x_1(d \ln \gamma_1 / dx_1) + x_2(d \ln \gamma_2 / dx_1) &= 0 \\x_1(d \ln P_1 / dx_1) + x_2(d \ln P_2 / dx_1) &= 0\end{aligned}$$

En la primera forma, para cada punto de datos, calculamos ambos coeficientes de actividad, sus logaritmos, y graficamos éstos contra la composición de la fase líquida para, punto a punto, determinar las dos pendientes indicadas. Finalmente, para cada punto, se somete a prueba si se cumple o no razonablemente la igualdad estipulada. Por el estilo, en la segunda forma, para cada punto, calculamos ambas presiones parciales, sus logaritmos, y graficamos estos contra la composición de la fase líquida para, punto a punto, hallar ambas pendientes. Por último, para cada punto, se somete a prueba si se cumple o no razonablemente la igualdad estipulada.

¿Por qué es clave la ecuación de Gibbs-Duhem? En pocas palabras, porque tras la misma se combinan la primera y la segunda leyes de la termodinámica, por lo que si no se cumple dicha ecuación, en cualquiera de sus tres formas, estaríamos ante un conjunto de datos que no satisfacen dichas leyes, verdaderos jueces incontestables.

Resta presentar el tercer criterio de coherencia termodinámica, el de Redlich-Kister. Para ello, partamos de la función Q y su diferencial:

$$\begin{aligned}Q &= x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \\dQ &= x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 + (\ln \gamma_1) dx_1 + (\ln \gamma_2) dx_2\end{aligned}$$

⁴⁶ Freeland Judson, Horace. (2006). *Anatomía del fraude científico*. Barcelona: Crítica.

⁴⁷ Di Trocchio, Federico. (1995). *Las mentiras de la ciencia: ¿Por qué y cómo engañan los científicos?* Madrid: Alianza.

En la diferencial de Q , los primeros dos sumandos de la derecha suman cero en virtud de la ecuación de Gibbs-Duhem. Además, $dx_2 = -dx_1$, de donde:

$$dQ = \ln(\gamma_1 / \gamma_2) dx_1$$

Acto seguido, integramos la última expresión entre $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$, fracciones molares para las cuales Q vale cero. Así las cosas:

$$\int_0^1 \ln(\gamma_1 / \gamma_2) dx_1 = 0$$

Éste es el criterio de Redlich-Kister, que implica el cálculo, punto a punto, de $\ln(\gamma_1 / \gamma_2)$, seguido de la graficación contra x_1 y la determinación del área bajo la curva entre $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$. Desde luego, se satisfará este criterio si dicha área es razonablemente nula.

Aclaremos que no basta con someter a prueba un conjunto dado de datos con un solo criterio, puesto que cada uno aporta una información distinta. Así, la decisión última sobre aceptar o rechazar los datos debe tomarse luego de extraer las conclusiones que cada criterio aporta, combinadas con el fin a que se destinan los datos. Botón de muestra, cierto conjunto de datos presenta un error sistemático en la temperatura, lo que arrojaría valores sospechosos de las presiones de vapor y, por ende, de los coeficientes de actividad, lo que pondría en jaque los dos criterios basados en éstos, mas no el restante. En principio, se pensaría en rechazar tales datos. Pero, si no hay error en los datos de composición de ambas fases en equilibrio, puede aceptárselos si su propósito es el diseño de una torre de destilación.

Cerremos este aparte con un par de problemas recomendados⁴⁸. En primer lugar, éste: *Los siguientes datos de equilibrio líquido-vapor indican que el sistema benceno(1)-hexafluorobenceno(2) presenta dos azeótropos. Nos interesa saber si esto es admisible termodinámicamente. Con base en la información disponible, ¿cuál es su veredicto? ¿Son admisibles termodinámicamente dos azeótropos?*

P (kPa)	x_1	Y_1
73,408	0,0000	0,0000
74,168	0,0938	0,0991
74,318	0,1847	0,1831
74,110	0,2740	0,2624
73,627	0,3468	0,3447
73,002	0,4539	0,4299
72,451	0,5267	0,5035
71,966	0,6014	0,5826
71,294	0,7852	0,7834
71,374	0,8959	0,8995
71,851	1,0000	1,0000

⁴⁸ Kyle, op. cit., p 283-284.

El segundo problema es éste: *Se descubrieron los siguientes datos de equilibrio líquido-vapor en un antiguo informe de investigación empresarial para el sistema A-B a 760 mmHg:*

x	y	y ⁱ
0,2	0,50	0,38
0,4	0,72	0,61
0,6	0,86	0,78
0,8	0,94	0,90

No se dan datos de temperatura. Además, x e y son las fracciones mol del componente más volátil en las fases líquida y vapor, respectivamente, e yⁱ es la fracción mol del vapor que el componente más volátil tendría si el sistema se comportase idealmente. ¿Pueden analizarse estos datos para coherencia termodinámica? Si es así, ¿son coherentes termodinámicamente?

Como práctica experimental, recomiendo ésta: tome un producto de supermercado que sea una mezcla. Por ejemplo, caldo de gallina en cubos o polvo para preparar refresco. Con el producto, prepare varias soluciones acuosas, cada una con una concentración distinta en porcentaje en peso. Para las soluciones así preparadas, mida sus puntos de ebullición, incluido el del agua. Con los datos obtenidos, determine, en primer lugar, el peso molecular medio del producto, con base en los datos de la solución más diluida y en conformidad con la ecuación de ebulloscopía. Con este peso molecular, convierta los porcentajes en peso de las soluciones a fracciones molares. En segundo lugar, halle los coeficientes de actividad de los sólidos disueltos, tomados como un único pseudocomponente, y del agua. ¿Será posible someter sus datos a las pruebas de coherencia termodinámica?

La ley de Henry (1803)

Los gases se disuelven en los líquidos, hecho que está afectado tanto por la presión como por la temperatura. Un experimento sencillo ilustra lo que pasa cuando variamos la presión en un sistema tal: tomemos una jeringa hipodérmica, pero prescindamos de la aguja. Una vez hecho esto, aspiremos algo de bebida gaseosa o de champaña de forma que un tercio del volumen de la jeringa quede ocupado por dicho líquido. A continuación, tapemos la parte inferior, donde se acopla la aguja, con el dedo pulgar. Luego, hablemos el émbolo hacia arriba, con lo que disminuimos la presión de nuestro sistema. Si nos fijamos, hay un aumento de la formación de burbujas gaseosas, esto es, disminuye la cantidad de gas disuelto en el líquido por el paso a la fase gaseosa. Por contera, bajemos ahora el émbolo, con lo que aumentamos la presión. En este caso, disminuye la formación de burbujas gaseosas al disolverse el anhídrido carbónico en el líquido.

En general, la solubilidad de un gas crece con el aumento de la presión. Por ejemplo, la solubilidad, Q, del H₂S en anilina a 32 °C y a distintas presiones tiene los valores que siguen⁴⁹:

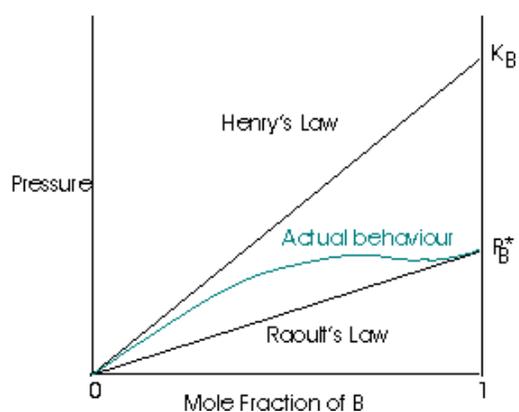
⁴⁹ Fuente: Guerasimov et al., op. cit., p 224.

$P, \text{ mm Hg}$	102	390	874	1160
$Q, \text{ g/l}$	2,74	10,6	24,0	31,6
$Q/P, \text{ g/(l.mmHg)}$	0,0269	0,0272	0,0275	0,0272

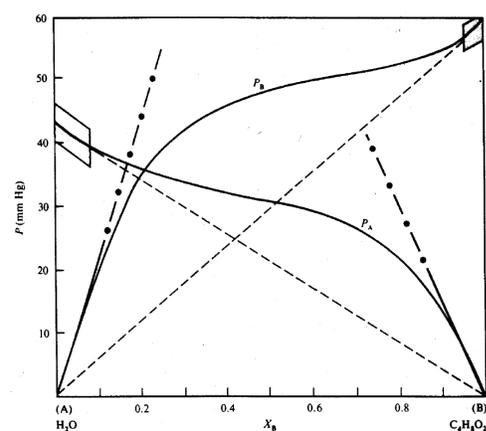
Adviértase que Q/P es esencialmente constante, es decir: $Q/P = 0,0272 = K'$. Esta ecuación expresa la ley de Henry. Empero, no es la forma habitual de la misma. De forma más precisa, podemos graficar la fugacidad de cada componente en solución contra la composición de la fase líquida. Cuando las presiones son bajas, las fugacidades de marras se calculan según:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V = y_i P$$

Al graficar como se indica, se tiene lo siguiente⁵⁰:



En esta figura, se distinguen tres líneas: la curva central, que es la gráfica de la fugacidad del componente B contra su fracción molar en la fase líquida; la línea recta inferior, que es la ley de Raoult (o de Lewis-Randall), cuyo intercepto en fracción molar uno es la fugacidad del componente B puro (aproximada en el gráfico a su presión de vapor a la temperatura del sistema); y la línea recta superior, tangente a la curva central cuando la fracción molar de B tiende a cero. Esta última es la expresión de la ley de Henry y su intercepto en fracción molar uno es K_B , la constante de la ley de Henry.



Con ambos componentes a la vista, la situación es la mostrada adjunta para el sistema agua-dioxano⁵¹ a 35 °C: las dos curvas de solubilidad real, junto con las respectivas para la ley de Henry y para la ley de Lewis-Randall. Nótese que, cuando la fracción molar de un componente dado tiende a uno, para ese componente la curva real se ajusta a la recta de Lewis-Randall, mientras que, para el otro componente, cuya fracción molar tiende a cero, su curva de solubilidad real se ajusta a la recta de Henry. En forma matemática, todo lo previo se compendia de la siguiente forma:

$$\left(\frac{d\hat{f}_i}{dx_i}\right)_{x_i=1} = \lim_{x_i \rightarrow 1} (\hat{f}_i / x_i) = f_i$$

$$\left(\frac{d\hat{f}_i}{dx_i}\right)_{x_i=0} = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\hat{f}_i / x_i) = K_i$$

⁵⁰ http://www.everyscience.com/Chemistry/Physical/Solutions_and_Activities/.images/Raoult's+Henry'sLaws.gif.

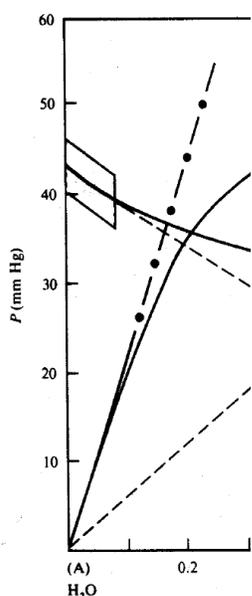
⁵¹ <http://www.geosc.psu.edu/Courses/Geosc533/LectureMaterials/Lecture10/RaoultandHenrysLaw.html>.

De manera más sencilla, si una solución cumple la regla de Lewis-Randall en todo el intervalo de composición desde cero hasta uno, se tiene que $\hat{f}_i^{si} = f_i x_i$. Del mismo modo, si aplica la ley de Henry, se tiene que $\hat{f}_i^{si(LH)} = K_i x_i$. Además, señalemos que f_i , la fugacidad estándar de componente puro para la regla de Lewis-Randall, no coincide con K_i , la fugacidad estándar de componente puro para la ley de Henry. Esta discrepancia nace del hecho que f_i está asociado a un estado real (nótese que f_i forma parte de la curva de solubilidad real), mientras que K_i lo está a un estado ficticio (está por fuera de la curva señalada). En suma, contamos ahora con dos modelos de idealidad para soluciones, la regla de Lewis-Randall y la ley de Henry.

Cuando la solución que tenemos entre manos no es ideal, es buena idea acudir a un parámetro que dé cuenta de esta discrepancia, el coeficiente de actividad. Por lo pronto, ya tenemos el asociado a la regla de Lewis-Randall, o sea, $\gamma_i = \hat{f}_i / \hat{f}_i^{si} = \hat{f}_i / f_i x_i$. De similar forma, podemos definir un coeficiente de actividad asociado a la ley de Henry, γ_i^* , como sigue:

$$\gamma_i^* = \hat{f}_i / \hat{f}_i^{si(LH)} = \hat{f}_i / K_i x_i$$

Por cierto, ¿cómo representaría usted γ_i y γ_i^* en un diagrama como el del sistema agua-dioxano?



No siempre existe solución líquida en toda la gama de fracción molar desde cero hasta uno. Por ejemplo, es lo que sucede con los gases disueltos en líquidos, como el oxígeno en el agua, cuya solubilidad, a temperatura ambiente, está entre 7 y 9 partes por millón, lo que, en términos de fracción molar, es un guarismo muy pequeño. Por tanto, las dos curvas reales, la del agua y la del oxígeno, sólo existen hasta cierto punto, por el estilo de lo ilustrado con la figura adjunta, un fragmento adaptado a las necesidades de este caso a partir del gráfico para el sistema agua-dioxano. Lo anterior significa que apenas es posible conocer, de entrada, f_i para el agua y K_i para el oxígeno. Nada más. Así las cosas, ¿cómo podemos modelar esta situación?

Usemos el subíndice 1 para el oxígeno; y el 2, para el agua. Así:

$$\hat{f}_2^{si} = f_2 x_2 \quad \text{y} \quad \hat{f}_1^{si(LH)} = K_1 x_1$$

Además: $\gamma_1^* = \hat{f}_1 / K_1 x_1$ y $\gamma_1 = \hat{f}_1 / f_1 x_1$. En este caso, f_1 corresponde a un estado estándar ficticio. La última ecuación puede escribirse así:

$$\hat{f}_1 / x_1 = \gamma_1 f_1$$

En consecuencia: $\lim_{x_1 \rightarrow 0} (\hat{f}_1 / x_1) = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (\gamma_1 f_1) = \gamma_1^\infty f_1$. Tampoco olvidemos que $K_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (\hat{f}_1 / x_1)$.

De esta suerte, nos queda que $K_1 = \gamma_1^\infty f_1$.

Por otra parte, podemos establecer lo siguiente:

$$\hat{f}_1 = x_1 f_1 \gamma_1 = x_1 K_1 \gamma_1^*$$

O $\gamma_1^* = f_1 \gamma_1 / K_1 = \gamma_1 / \gamma_1^\infty$, expresión que permite relacionar entre sí los coeficientes de actividad de ambos modelos de idealidad, Lewis-Randall y Henry.

Por contera, la última expresión obtenida conduce a estas otras:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1^* = 1 \quad \text{y} \quad \lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_1^* = 1 / \gamma_1^\infty$$

Llegados aquí, convendrá que el lector no pierda de vista los valores de los coeficientes de actividad tanto de Lewis-Randall como de Henry según la solución esté concentrada o diluida. Desde luego, no se trata de memorizarlos, sino de entenderlos. En cuanto a las constantes de la ley de Henry, la Red brinda buena información al respecto para una miríada de sistemas (por ejemplo, en <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>).

La ley de Henry encuentra muchos ámbitos de aplicación. Algo se insinuó al comienzo a propósito de bebidas gaseosas y licores como el champaña. He aquí un problema al respecto para no echar en saco roto⁵²: *La fase gaseosa en una botella tapada de champaña está constituida principalmente por CO₂ en equilibrio con el líquido de interés. Las medidas (quizá por la elevación que alcanza el tapón de corcho) indican que, a una temperatura de servicio de 5 °C, la presión de la botella cerrada es de unos 5 bar. Si la constante de Henry a esta temperatura es de 1000 bar, estime la fracción molar del CO₂ en el champaña.*

En el terreno de la biología, la ley de Henry es invaluable. Para muestra un botón, merece la pena la lectura de un artículo sobre este asunto de autoría de Rath y Biewald⁵³. Empero, la aplicación acaso más espectacular la tenemos en las sangres artificiales, desarrolladas a causa de situaciones como la renuencia de los fieles de ciertas religiones, como los Testigos de Jehová, a las transfusiones sanguíneas⁵⁴. Sobre esto, el buen profesor Kyle plantea un problema representativo⁵⁵: *Las emulsiones acuosas de perfluoroquímicos se han considerado como sucedáneos sanguíneos a causa de su solubilidad de oxígeno alta. A 25 °C y una presión de oxígeno de 1 atm, se disuelven 384 ml de oxígeno gaseoso (medidos a 25 °C y 1 atm) en 1 l de perfluorotributilamina, (C₄F₉)₃N, la cual tiene una densidad de líquido de 1,883 g/ml. Determine la*

⁵² Smith y Van Ness, op. cit., p 425.

⁵³ Rath y Biewald, op. cit., p 24-43.

⁵⁴ Al respecto, es sugestiva la lectura del siguiente artículo: Geyer, R. P. (1981). *Perfluorochemicals as Oxygen Transport Agents in Partial and Total Blood Replacement*. En: *Oxygen and Life: Second BOC Priestley Conference*. London: The Royal Society of Chemistry. p 132-141. Del mismo modo, es pertinente este otro: Nucci, Mary y Abuchowski, Abraham. (1998). *Sucedáneos de la sangre*. En: *Investigación y Ciencia*, N° 259; p 54-59.

⁵⁵ Kyle, op. cit., p 241.

constante de la ley de Henry para oxígeno disuelto en perfluorotributilamina. El valor correspondiente para oxígeno disuelto en agua es 43800 atm. Por otro lado, el sucedáneo sanguíneo Oxypherol es una emulsión de 20% de perfluorotributilamina y 80% de agua en volumen. Estime el volumen de oxígeno gaseoso (medido a 25 °C y 1 atm) disuelto en 1 l de líquido cuando el Oxypherol está equilibrado con aire a 25 °C.

Como cierre de este capítulo, aquí va un problema muy completo sobre la ley de Henry al estar conectado con azeotropía, tomado del texto de Kyle⁵⁶. En efecto, este buen señor plantea lo siguiente: *Se ha investigado el sistema HCl-H₂O y se ha determinado la constante de la ley de Henry y los coeficientes de actividad a 20 °C. Use esta información a fin de determinar si es posible un azeótropo a esta temperatura. La constante de la ley de Henry a 20 °C es 0,00334 mmHg. Los coeficientes de actividad para el HCl pueden representarse mediante*

$$\ln \gamma_{HCl}^* = 30,5(1 - x_a^2)$$

La presión de vapor del agua a 20 °C es 17,5 mmHg. El subíndice *a* está referido al agua. Hasta aquí el enunciado básico de este problema. Para su solución, tenga muy en mente que deberá combinar las ecuaciones recién vistas para un gas disuelto en un líquido con la ecuación de Gibbs-Duhem y la segunda ley de Konóvalov. Sin duda, una excelente gimnasia mental.

Puntos de rocío y de burbuja

Para comprender bien las nociones de punto de rocío y de punto de burbuja, nada mejor que la realización de experimentos claves y cautivadores sobre el particular, lo mismo que el abordaje de problemas representativos. Aquí, aprovecharemos esta segunda opción. En concreto, tomemos este problema propuesto por el profesor Kyle⁵⁷: *Un vapor que contiene una mezcla equimolar de propano (1) y n-butano (2), se mantiene a 100 °F y se aumenta la presión hasta que el punto de rocío se alcanza. ¿Cuál es la presión de rocío?*

Por lo pronto, observemos que la mezcla consta de dos miembros consecutivos de la serie homóloga de los alcanos, lo que equivale a decir que candidatizan bien para formar una solución líquida ideal. De momento, no sabemos cuál es la presión de rocío. Empero, sabemos el valor de la temperatura del sistema, circunstancia que nos permite conocer la presión de vapor de ambos componentes mediante una ecuación de presión de vapor, tal como la de Antoine. Una vez calculadas ambas presiones de vapor, sus valores son un buen indicio para decir si el sistema está o no a una presión baja. Si ésta fuese, en efecto, baja, sería razonable en tal caso considerar que la fase vapor se comporta como un gas ideal. Por tanto, con las consideraciones antedichas, bastaría con la ley de Raoult para nuestras necesidades. Así las cosas, en lo matemático, tendríamos lo siguiente:

$$y_1 P = x_1 P_1^{SAT}$$

$$(1 - y_1) P = (1 - x_1) P_2^{SAT}$$

⁵⁶ Kyle, *ibíd.*, p 331.

⁵⁷ Kyle, *ibíd.*, p 240.

Justo en el punto de rocío, tendremos que la mayor parte de la masa del sistema estará como vapor, y coexistirá con una gota de fase líquida. En esta óptica, podemos suponer sin forzar las cosas que la composición del vapor no ha cambiado con respecto a la composición inicial. De este modo, $y_1 = y_2 = 0,5$. Y, puesto que conocemos ambas presiones de vapor, al resolver el anterior par de ecuaciones, obtendremos los valores tanto de P como de x_1 , esto es, la presión de rocío para el caso y la composición de la gota aludida.

Por supuesto, si ambos componentes hubiesen sido disímiles, la suposición sobre solución líquida ideal no aguantaría y nos veríamos en la necesidad de mejorar el modelo matemático. En concreto, tendríamos que incluir ambos coeficientes de actividad y plantear en consecuencia la ley de Raoult modificada, o sea:

$$y_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^{SAT}$$

$$(1 - y_1) P = \gamma_2 (1 - x_1) P_2^{SAT}$$

En este punto, se impone la necesidad de elegir un modelo de coeficientes de actividad. Digamos que elegimos uno de dos parámetros, como Margules o Van Laar. Desde luego, suponemos que conocemos ambos parámetros para el sistema binario involucrado. En forma genérica, ambos coeficientes de actividad son función de la composición de la fase líquida, es decir:

$$\gamma_1 = \gamma_1(x_1) \quad \text{y} \quad \gamma_2 = \gamma_2(x_1)$$

En resumen: en las dos ecuaciones de la ley de Raoult modificada no han aparecido nuevas incógnitas, por lo que se las resolverá para hallar los valores tanto de P como de x_1 . Ahora bien, a diferencia de la primera situación con la ley de Raoult, la ley de Raoult modificada implica cálculos iterativos por tratarse de un sistema de ecuaciones no lineales. En la práctica, son una buena opción los algoritmos propuestos por Smith y Van Ness en las diversas ediciones de su libro, tanto para el cálculo del punto de rocío como el de burbuja⁵⁸. Esto permite el empleo del ordenador para facilitar los cálculos.

¿Y si, además de lo ya dicho, la presión no fuese baja? Sin ambages, digamos que hemos de añadir los coeficientes de fugacidad de ambos componentes en la fase vapor, por lo que el sistema de ecuaciones de equilibrio líquido-vapor adopta esta forma:

$$\hat{\phi}_1 y_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^{SAT}$$

$$\hat{\phi}_2 (1 - y_1) P = \gamma_2 (1 - x_1) P_2^{SAT}$$

Puesto que ambos coeficientes de fugacidad sólo son función de la presión y temperatura del sistema, además de la composición de la fase vapor, no surgen incógnitas adicionales, por lo que el anterior sistema de ecuaciones, una vez resuelto, dará los valores buscados de P y x_1 . Con mayor razón todavía, resulta aconsejable el uso de los algoritmos de Smith y Van Ness. Por ahora, al estar centrados en presiones bajas y moderadas, bastará con el uso de la

⁵⁸ Smith y Van Ness, op. cit., p 391-404.

ecuación virial truncada en su segundo coeficiente. Si la presión fuese realmente alta, será mejor pasar al empleo de una ecuación de estado mejor, como una cúbica en el volumen.

Pensemos ahora en que, al sistema binario antedicho, con los mismos datos iniciales, le aumentamos aún más la presión, al punto que casi toda la masa del sistema está como líquido, y coexiste así con una burbuja de vapor. ¿Cuál sería la respectiva presión de burbuja? Comencemos con el enfoque basado en la ley de Raoult:

$$y_1 P = x_1 P_1^{SAT}$$

$$(1 - y_1) P = (1 - x_1) P_1^{SAT}$$

En esta otra situación, la composición inicial del sistema coincide con la de la fase líquida final, es decir, $x_1 = x_2 = 0,5$. Dado que conocemos ambas presiones de vapor, se resuelve el sistema de ecuaciones mostrado para hallar tanto P como y_1 , la presión y la composición de la burbuja de vapor mencionada.

Cuando las circunstancias ameritan la ley de Raoult modificada, tenemos que:

$$y_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^{SAT}$$

$$(1 - y_1) P = \gamma_2 (1 - x_1) P_2^{SAT}$$

Aquí, tampoco aparecen nuevas incógnitas, pero la solución de dicho sistema de ecuaciones requiere los algoritmos mencionados más arriba. Por el estilo, la situación más compleja cuando la fase vapor no es ideal.

¿Cómo representaría los procesos analizados para la obtención de los puntos de rocío y de burbuja en un diagrama Px ? Por lo demás, trate de montar un experimento que muestre los fenómenos de rocío y de burbuja. Al efecto, puede preparar una mezcla de agua y etanol, por ejemplo. De la misma, introduzca unos pocos mililitros en una jeringa hipodérmica desechable de buen tamaño, y, por el estilo del experimento inicial mencionado a propósito de la ley de Henry, varíe la presión de la forma conveniente a fin de procurar la obtención, bien sea del punto de rocío, bien sea del punto de burbuja.

Para cerrar ahora este capítulo, sugiero el abordaje de unos cuantos problemas elegidos del texto del profesor Kyle⁵⁹. Para empezar, éste: *Halle la presión y la composición de ambas fases en equilibrio cuando una mezcla equimolar de propano y n-butano se condensa en un 50% a 100 °F*. En cierto modo, es una situación intermedia entre el punto de rocío y el punto de burbuja. Acto seguido, un segundo problema recomendado: *Una corriente líquida que contiene etano y propano entra a una cámara de evaporación súbita que funciona a 80 °F y 300 psia. Al salir de la cámara, la velocidad de flujo de la corriente de vapor es el doble de la del líquido sobre una base molar. Calcule la composición de la corriente de alimentación*.

En los dos enunciados previos, deberá tener en mente, aparte de las ecuaciones de equilibrio de fases, los balances de materia. Por último, este sugestivo problema: *Un recipiente*

⁵⁹ Kyle, op. cit., p 239-240.

que contiene inicialmente propano a 30 °C, se conecta a un cilindro de nitrógeno, y se aumenta la presión hasta 300 psia. Suponiendo que el nitrógeno es insoluble en propano líquido, ¿cuál es la fracción molar del propano en la fase vapor?

El tema del equilibrio líquido-vapor proseguirá en el capítulo siguiente con motivo de las presiones elevadas. Entretanto, recomiendo una lectura muy especial, y pertinente, de la pluma galana de Jearl Walter⁶⁰, amén de la lectura de un tópico atípico por completo en los cursos de termodinámica para ingenieros tanto en agraz como en ejercicio. Me refiero a las transiciones de fase de segundo orden, caracterizadas porque no están asociadas con el desprendimiento o la absorción de energía en forma de calor como ocurre en las transiciones de fase de primer orden⁶¹. ¡Increíble, pero cierto! Una sustancia como el helio experimenta una transición de fase de segundo orden al pasar de helio líquido I a helio líquido II a la temperatura de 2,19 K. Otros ejemplos de estas transiciones son la transformación del hierro en el punto de Curie de sustancia ferromagnética en paramagnética, y la transición de ciertos metales y aleaciones, a temperaturas muy bajas, al estado de superconductividad.

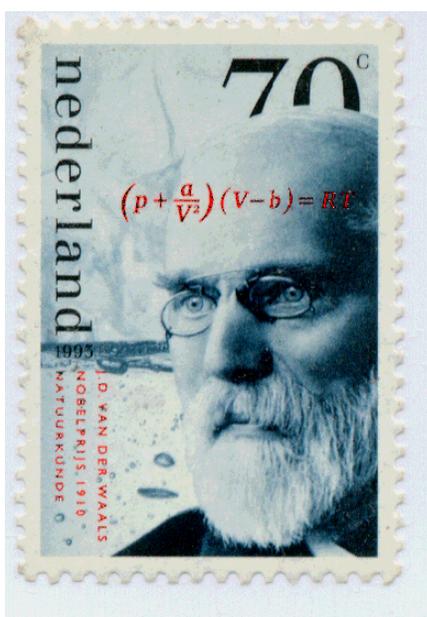
⁶⁰ Walter, Jearl. (1983). *¿Se ha detenido a pensar por qué, y cómo, hierve el agua?* En: *Investigación y Ciencia*, N° 77, p 110-115.

⁶¹ Yavorski, B. M. y Detlaf, A. A. (1988). *Prontuario de física*. Moscú: Mir. p 200-201.

CAPÍTULO IV: MÉTODO DE LA ECUACIÓN DE ESTADO Y EFECTOS TÉRMICOS

“Creo que, cuando considera problemas no científicos, un científico es tan torpe como el vecino de al lado; y cuando habla sobre un tema no científico, suena tan ingenuo como cualquiera que no esté instruido en el tema”. (Richard Feynman⁶²).

Cálculo del equilibrio líquido-vapor mediante ecuaciones de estado



Creo que no hay duda acerca del número abrumador de ecuaciones de estado, lo que significa que carece de sentido tratarlas en su totalidad en cursos de termodinámica. Por ende, la sensatez sugiere centrar la mirada en una, o, si acaso, en unas cuantas, de manera que sea factible estudiar con algún detenimiento los rasgos esenciales de ellas. Para nuestras necesidades, bastará con la ecuación de Peng-Robinson, bastante popular de hecho, al igual que otras ecuaciones cúbicas, hijas en sí de la ecuación de estado de Van der Waals⁶³. He aquí su forma matemática para sustancias puras:

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + (B^3 + B^2 - AB) = 0$$

$$A = 0,45724(P_R / T_R^2)(1 + \kappa(1 - T_R^{0,5}))^2$$

$$B = 0,07780P_R / T_R$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad Z = PV / RT$$

No se olvide que ω es el factor acéntrico. Cuando hemos de vérnoslas con mezclas, es menester el uso de las *reglas de mezcla* para las constantes de la ecuación, o sea:

$$A_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C \chi_i \chi_j A_{ij} \quad A_{ij} = A_{ji} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_{ii} A_{jj}} \quad B_m = \sum_{i=1}^C \chi_i B_i$$

En estas ecuaciones, χ se sustituye por x para la fase líquida y por y para la fase vapor. De otro lado, k_{ij} es el parámetro de interacción binaria, característico para cada ecuación de estado. Por lo demás, recordemos que cada ecuación de estado tiene sus expresiones para los coeficientes de fugacidad, tanto el de sustancia pura o de mezcla como el de componente en mezcla. Para la sustancia pura o la mezcla de composición dada, el coeficiente de actividad, para la ecuación de Peng-Robinson, es:

⁶² Feynman, Richard. (2000). *El placer de descubrir*. Barcelona: Crítica. p 115.

⁶³ Fuente de la estampilla de Van der Waals: <http://www-s-ohc.com>.

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - (A / (2^{1.5} B)) \ln((Z + (1 + 2^{0.5})B) / (Z + (1 - 2^{0.5})B))$$

A su vez, para componente en mezcla:

$$\ln \hat{\phi}_i = (A_m / (2^{1.5} B_m)) (B_i / B_m - 2 \sum_{j=1}^C \chi_j A_{ij} / A_m) \ln((Z_m + (1 + 2^{0.5})B_m) / (Z_m + (1 - 2^{0.5})B_m)) + \\ + (B_i / B_m)(Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m)$$

Hasta aquí la ecuación de estado de Peng-Robinson y su séquito. Ahora, veamos cómo usarla para propósitos de cálculo del equilibrio líquido-vapor. En este momento, cabe pensar incluso en presiones elevadas, puesto que la ecuación de estado mencionada permite su manejo computacional. Eso sí, no perdamos de vista que ella es apta para hidrocarburos parafínicos, N_2 , CO_2 , y H_2S . En cuanto a otras ecuaciones de estado, conviene acudir a fuentes como las destacadas en el capítulo anterior.

Empecemos por el equilibrio líquido-vapor de una sustancia pura, para el que:

$$f^L = f^V \quad \text{ó} \quad \phi^L = \phi^V$$

Supongamos que se conoce la temperatura y se desea calcular la presión, junto con los volúmenes molares de ambas fases en equilibrio. Será necesario un procedimiento de ensayo y error, como éste: suponemos una presión y calculamos las constantes A y B . Luego, resolvemos la ecuación cúbica en Z , y, de las tres raíces, escogemos la menor para la fase líquida (Z^L) y la mayor para la fase vapor (Z^V). Claro está, deben ser raíces reales positivas. A continuación, calculamos los coeficientes de actividad para ambas fases y chequeamos si se cumple que $\phi^L = \phi^V$. De ser así, habrá quedado calculado el equilibrio de fases respectivo. De lo contrario, se impone suponer una nueva presión y volver con los cálculos antedichos. Una vez que se cumple la igualdad de coeficientes de fugacidad, los valores de Z correspondientes nos darán los volúmenes buscados, es decir: $V^L = Z^L RT / P^{SAT}$ y $V^V = Z^V RT / P^{SAT}$.

La situación con mezclas es más compleja habida cuenta que las composiciones de las fases son diferentes por lo general, dando lugar a un conjunto de A_m y B_m distintas para cada fase. En fin, con los parámetros de la fase líquida, la ecuación cúbica para Z , se resuelve para la raíz menor (Z^L), mientras que, con los parámetros de la fase vapor, se determina Z^V como la raíz mayor. Por su parte, la ecuación de coeficiente de fugacidad para componente se escribe para cada componente en cada fase. Naturalmente, tras lo anterior subyace que:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$$

Resaltemos que, en este método de la ecuación de estado, no intervienen los coeficientes de actividad, ya que ambas fases se manejan mediante coeficientes de fugacidad. Así:

$$x_i \hat{\phi}_i^L P = y_i \hat{\phi}_i^V P$$

Hace varios años, dirigí un trabajo de grado sobre este tema. Al comienzo, se pensó en prescindir de los algoritmos planteados por Smith y Van Ness. Durante algunos meses, se intentó con el método de Newton-Raphson, contando con la ayuda de profesores de métodos numéricos de esta Universidad. Empero, les produjo estupor la complejidad matemática de las ecuaciones asociadas a estos cálculos, lo que puso en jaque al método en cuestión y se extrajo de esta experiencia la siguiente conclusión: los algoritmos de Smith y Van Ness aún no pierden su vigencia, pese a su carácter un tanto artesanal si se quiere. Después de todo, la heurística tiene sus méritos. En todo caso, remito al lector a dicho texto, cuyos algoritmos no reproduzco aquí por razones de espacio. Del mismo modo, recomiendo sobremanera la lectura del trabajo de grado de Luis Oswald Giraldo y Nelson Asdrúbal Nuñez⁶⁴.

Bien, ilustremos lo ya dicho con una situación típica. Para ello, resulta oportuno el siguiente problema abordado por el buen profesor Kyle⁶⁵: *Use la ecuación de Peng-Robinson a fin de calcular la temperatura y la composición del vapor en equilibrio con un líquido con una composición equimolar de propano e isobutano a una presión de 20 atm.*

Bueno, es aconsejable comenzar con una recopilación de las propiedades requeridas de ambos componentes. Helas a continuación:

Componente	T_c (K)	P_c (atm)	ω
C ₃ H ₈ (1)	365	45,6	0,148
i-C ₄ H ₁₀ (2)	408	36,0	0,176

Por lo pronto, nos es posible el cálculo de κ para ambos componentes. Así:

$$\kappa_1 = 0,597 \quad \text{y} \quad \kappa_2 = 0,638$$

En este orden de ideas, conviene expresar las constantes de la ecuación de Peng-Robinson para los componentes del caso en función de la temperatura. De este modo:

$$A_{11} = (0,45724)(20/45,6)(1+0,597(1-\sqrt{T/365})^2)/(T/365)^2$$

$$A_{22} = (0,45724)(20/36,0)(1+0,638(1-\sqrt{T/408})^2)/(T/408)^2$$

$$B_1 = (0,0778)(20/45,6)/(T/365)$$

$$B_2 = (0,0778)(20/36,0)/(T/408)$$

Además, precisamos el parámetro de interacción binaria. Para nuestra pareja de componentes, contamos con este valor⁶⁶: $k_{12} = -0,014$. Así las cosas:

$$A_{12} = 1,014\sqrt{A_{11}A_{22}}$$

Acto seguido, entra en escena la composición. En concreto, para la fase líquida:

$$A_m^L = (0,5)^2 A_{11} + 2(0,5)(0,5)A_{12} + (0,5)^2 A_{22}$$

⁶⁴ Giraldo R., Luis Oswald y Nuñez P., Nelson Asdrúbal. (1997). *Modelos predictivos para el equilibrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia.

⁶⁵ Kyle, op. cit., p 319.

⁶⁶ Sandler, S. I. (1989). *Chemical and Engineering Thermodynamics*. New York: Wiley.

$$B_m^L = 0,5B_1 + 0,5B_2$$

Y para la fase vapor:

$$A_m^V = y_1^2 A_{11} + 2y_1(1-y_1)A_{12} + (1-y_1)^2 A_{22}$$

$$B_m^V = y_1 B_1 + (1-y_1)B_2$$

No perdamos de vista que A_m^L y B_m^L dependen tan sólo de la temperatura, mientras que A_m^V y B_m^V dependen nomás de la temperatura y la composición del vapor. Por ende, los coeficientes de fugacidad de ambos componentes en la fase líquida dependen de la temperatura, a la vez que los correspondientes a la fase vapor dependen tanto de la temperatura como de la composición del vapor. En las ecuaciones de equilibrio de fases, esto se expresa simbólicamente como sigue:

$$\hat{f}_1^L = (20)(0,5)\hat{\phi}_1^L(T) = 20y_1\hat{\phi}_1^V(T, y_1) = \hat{f}_1^V$$

$$\hat{f}_2^L = (20)(0,5)\hat{\phi}_2^L(T) = 20(1-y_1)\hat{\phi}_2^V(T, y_1) = \hat{f}_2^V$$

Desde luego, este sistema de ecuaciones precisa un programa de ordenador para su solución por vía iterativa. No se olvide lo ya dicho a propósito de los algoritmos de Smith y Van Ness, aunque cabe una solución gráfica, ingeniosa por cierto: en primer lugar, grafique \hat{f}_1^L y \hat{f}_2^L en función de la temperatura. Luego, proceda con la graficación de \hat{f}_1^V y \hat{f}_2^V en función de la temperatura con y_1 como parámetro. En sí, la solución buscada será aquella en la que una línea que conecte la intersección entre \hat{f}_1^L y \hat{f}_1^V con la intersección entre \hat{f}_2^L y \hat{f}_2^V sea vertical en un gráfico cartesiano de fugacidad contra composición. En fin, el método de la ecuación de estado, si bien más laborioso en lo computacional, es sencillo y permite el manejo de gamas amplias de temperatura y composición. Desde luego, hay que elegir bien la ecuación de estado para el sistema entre manos, pues, no todo es Peng-Robinson.

Cerremos este aparte con este problema: los fluidos supercríticos han adquirido interés a fuer de que la solubilidad isoterma de un soluto sólido en fase vapor aumenta varios órdenes de magnitud conforme crece la presión. De aquí que sean atractivos como solventes. Demuestre, en un sistema binario, que:

$$y_1 = f_1^{SAT} \exp(V_1^S(P - P_1^{SAT})/RT) / (\hat{\phi}_1 P)$$

Someta a prueba esta expresión para la solubilidad del fenantreno en eteno a 70 °C.

Cálculo de propiedades termodinámicas por medio de ecuaciones de estado

Hay dos formas de manejar las propiedades termodinámicas, a saber: tomarlas de alguna tabla, gráfica, nomograma o caja negra *online*, como si fuesen números mágicos, o generarlas con base en la red termodinámica y el valioso concurso de una buena ecuación de estado.

Desde luego, la segunda opción permite una mayor comprensión de los fundamentos termodinámicos inherentes. Con esto en mente, ocupémonos ahora de las propiedades termodinámicas de una mezcla. Para empezar, recordemos que:

$$G^R / RT = \ln \phi$$

Puesto que una ecuación de estado nos permite obtener el coeficiente de fugacidad, con éste podremos obtener así mismo la función de Gibbs residual. De otro lado, no olvidemos la ecuación fundamental:

$$dG = VdP - SdT$$

La ventaja de esta forma de la ecuación de marras estriba en el hecho que tanto la temperatura como la presión son variables de fácil medición y control. De otro lado:

$$d(G / RT) = (1 / RT)dG - (G / RT^2)dT$$

Teniendo en mente que $G = H - TS$, la combinación de las dos ecuaciones previas conduce a esta interesante expresión:

$$d(G / RT) = (V / RT)dP - (H / RT^2)dT$$

También, esta ecuación es válida en términos de propiedades residuales, o sea:

$$d(G^R / RT) = (V^R / RT)dP - (H^R / RT^2)dT$$

Habida cuenta que tratamos con una diferencial exacta, se cumple lo que sigue:

$$\begin{aligned} V^R / RT &= (\partial(G^R / RT) / \partial P)_T \\ H^R / RT &= -T(\partial(G^R / RT) / \partial T)_P \end{aligned}$$

En otros términos, tenemos que:

$$\begin{aligned} V^R / RT &= (\partial \ln \phi / \partial P)_T \\ H^R / RT &= -T(\partial \ln \phi / \partial T)_P \end{aligned}$$

De esta suerte, una ecuación de estado permite también el cálculo tanto del volumen residual como de la entalpía residual. Además, como $G^R = H^R - TS^R$, se deduce que:

$$S^R / R = H^R / RT - G^R / RT = -T(\partial \ln \phi / \partial T)_P - \ln \phi$$

Claro está, la entropía residual es también calculable mediante una ecuación de estado.

Ilustremos lo dicho con la ecuación virial truncada en su segundo coeficiente, para la cual vimos en su momento que:

$$\ln \phi = BP / RT$$

Con esta ecuación a nuestra disposición, llegamos a estas expresiones:

$$\begin{aligned} V^R &= B \\ H^R / RT &= (P / R)(B / T - dB / dT) \\ S^R / R &= -(P / R)(dB / dT) \end{aligned}$$

Ahora, un poco de historia. Años atrás, en uno de mis cursos, tuve una estudiante de ingeniería de petróleos, bastante aplicada por cierto. En un examen parcial, puse este problema⁶⁷: *El segundo coeficiente virial del acetonitrilo está dado aproximadamente por la ecuación B (cc/mol) = $-8,55(1000/T (K))^{5,5}$. Determine las propiedades residuales para el vapor de acetonitrilo a 80 °C y 80 kPa.* Al momento de revisar el examen de la estudiante aludida, había una fuerte discrepancia entre sus cálculos y los míos. Bueno, sin entrar en todos los pormenores, diré tan sólo que ella hizo sus cálculos con las correlaciones de Prausnitz que vimos en el capítulo anterior, válidas para sustancias apolares. Empero, el acetonitrilo es polar. De esto, la discrepancia señalada. Es más, aún con el uso de las correlaciones de marras para fluidos polares, hay una buena discrepancia en relación con la expresión suministrada en el enunciado, aunque menor que la existente cuando se usan las correlaciones en cuestión para fluidos apolares. ¿Por qué se da esto? En suma, porque hay cierta incertidumbre en el cálculo del momento dipolar reducido del acetonitrilo si acudimos al método brindado en el libro de Reid, Prausnitz y Poling.

Por su parte, en el caso de Peng-Robinson, las expresiones asociadas son éstas:

$$\begin{aligned} H^R / RT_c &= -2,078(1 + \kappa)(1 + \kappa(1 - T_R^{0,5})) \ln((Z + (1 + \sqrt{2})B) / (Z + (1 - \sqrt{2})B)) + T_R(Z - 1) \\ S^R / R &= -2,078\kappa((1 + \kappa) / T_R^{0,5} - \kappa) \ln((Z + (1 + \sqrt{2})B) / (Z + (1 - \sqrt{2})B)) + \ln(Z - B) \end{aligned}$$

Naturalmente, no ha de confundirse la constante B de Peng-Robinson con el segundo coeficiente virial. Y recuérdese que T_R es la temperatura reducida. Por lo demás, destaquemos que, una vez calculadas las propiedades residuales de una sustancia pura o de una mezcla, pueden computarse las propiedades totales con respecto a un estado de referencia adoptado al efecto. En tal caso, será menester contar con buenas ecuaciones de capacidad calorífica y calores latentes cuando menos.

Efectos térmicos en mezclas

Jamás salgo de mi estupor por el hecho que los libros de texto estándar, en los capítulos atinentes a la termodinámica de soluciones, cuando de efectos térmicos en mezclas se trata,

⁶⁷ Smith y Van Ness, op. cit., p 508.

limitan su discurso al calor integral de solución y pasan por alto el calor diferencial. Por tanto, nos ocuparemos aquí de ambos. Comencemos de la mano de Guerasimov y colegas como nuestros cicerones iniciales⁶⁸.

De entrada, digamos que la energía en forma de calor, desprendida o absorbida al mezclar sustancias puras, se llama *calor integral de solución*, y depende de las cantidades relativas de los componentes a mezclar, así como de si, al comienzo, se tomaron puros o si uno de ellos se introdujo en la solución con una concentración inicial determinada. A guisa de ejemplo, pensemos en el sistema binario $\text{CuCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, para el cual la fórmula de Thomsen compendia el calor integral de solución de dicha sal en el agua:

$$Q_N = 800 - 5023(N - 10)/(N + 11,24) \text{ cal/mol CuCl}_2$$

En ésta, N denota las moles de agua por mol de sal. Por ejemplo, si disolvemos un mol de dicha sal dihidratada en 8 moles de agua, $N = 10$, lo que implica que tal proceso está acompañado por la *absorción* de 800 cal. En cambio, al disolver esa mol de sal en una gran cantidad de agua ($N \rightarrow \infty$), se *desprenden* 4223 cal. Por ende, el signo del calor integral de solución cambia al variar la cantidad de solvente. En especial, cuando $N = 14$, el calor de marras es igual a cero.

Por su parte, el calor de solución de un mol de sustancia (denotada con el subíndice 2) en una cantidad muy grande de solución de una cierta concentración constante, se denomina *calor de solución diferencial o parcial*. En forma simbólica, lo anterior queda así:

$$\bar{Q}_2 = (\partial(nQ) / \partial n_2)_{P,T,n_1}$$

Stricto sensu, los calores diferenciales no pueden determinarse por métodos calorimétricos y han de calcularse a partir de los calores integrales o de otros datos, como veremos casi enseguida. En el ejemplo presente:

$$\bar{Q}_1 = (\partial Q_N / \partial N)_{P,T,n_2} = -5023(21,24 / (N + 11,24))^2$$

Nótese que esta magnitud es igual a cero cuando la solución está infinitamente diluida, e igual a -236 cal cuando la solución está casi saturada ($N = 10$). En cuanto al soluto (la sal), su calor diferencial se puede encontrar según:

$$\bar{Q}_2 = Q_N - N\bar{Q}_1$$

En una solución infinitamente diluida, $\bar{Q}_2 = -4223$ cal. En una solución casi saturada ($N = 10$), $\bar{Q}_2 = 3160$ cal. Estas dos magnitudes, harto distintas entre sí, se llaman *primero y último calores de solución*.

⁶⁸ Guerasimov et al., op. cit., p 76-77.

Pero, bueno, ¿cómo se obtienen los calores diferenciales a partir de datos calorimétricos? Ocupémonos de ello ahora. En primera instancia, evoquemos, para una solución binaria y una propiedad cualquiera M , que:

$$M = x_1\bar{M}_1 + x_2\bar{M}_2$$

$$dM = x_1d\bar{M}_1 + x_2d\bar{M}_2 + \bar{M}_1dx_1 + \bar{M}_2dx_2$$

Trayendo a la mente la ecuación de Gibbs-Duhem, los primeros dos sumandos del lado derecho de la última ecuación suman cero. Luego:

$$dM = \bar{M}_1dx_1 + \bar{M}_2dx_2 = \bar{M}_1dx_1 - \bar{M}_2dx_1 = (\bar{M}_1 - \bar{M}_2)dx_1$$

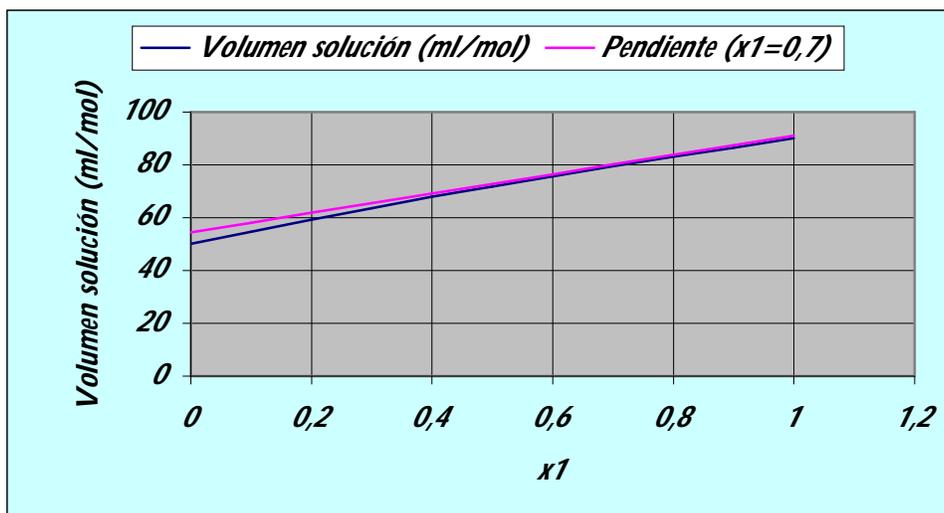
$$dM / dx_1 = \bar{M}_1 - \bar{M}_2$$

Lo precedente nos permite llegar a esto que sigue:

$$\bar{M}_1 = M + x_2(dM / dx_1)$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1(dM / dx_1)$$

En forma gráfica, lo previo queda traducido así:



Esta gráfica corresponde a la situación de un problema planteado en el libro varias veces citado de Smith y Van Ness⁶⁹. La línea curva responde a esta ecuación:

$$V = 90x_1 + 50x_2 + (6x_1 + 9x_2)x_1x_2$$

Junto con esta curva, se ha trazado una recta tangente a la misma a una fracción molar de 0,7 a guisa de ilustración. Podría haber sido a otra concentración. Teniendo en mente la línea recta

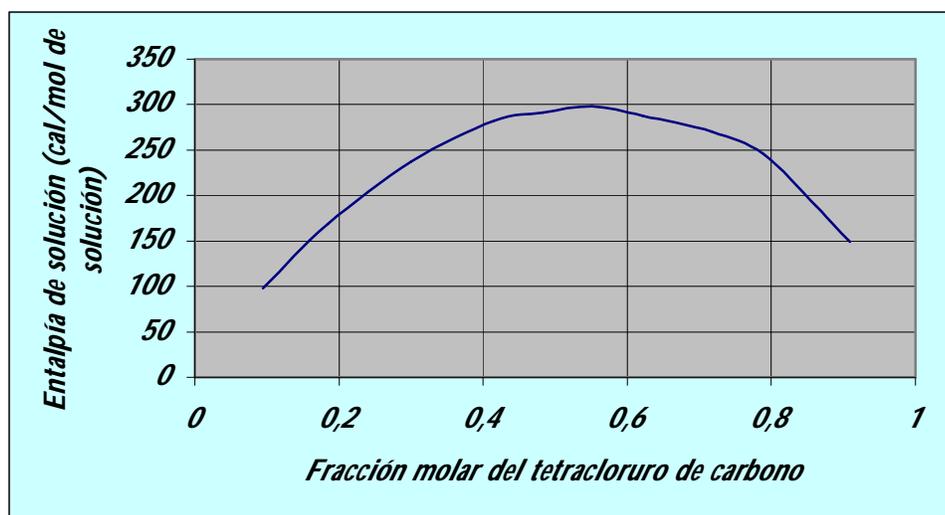
⁶⁹ Smith y Van Ness, op. cit., p 478.

aludida, el intercepto de la misma en fracción molar cero corresponde a \bar{V}_2 (en general, \bar{M}_2); y el intercepto en fracción molar uno, a \bar{V}_1 (en general, \bar{M}_1). Éste es justo el sentido geométrico de las dos ecuaciones de más arriba y que da cuenta de cómo determinar propiedades parciales molares. En especial, si aplicamos este método a la entalpía de una solución binaria, hallaremos las entalpías parciales molares concomitantes, que no son otra cosa que los calores diferenciales. Desde luego, la bondad de este método de las tangentes depende de la debida determinación de éstas.

Amplíemos lo previo con este problema⁷⁰: *Los calores de mezcla del sistema CCl₄ (1)-C₆H₅NH₂ (2), en cal/mol de solución, a 25 °C se dan en la siguiente tabla:*

x_1	0,094	0,184	0,300	0,415	0,482	0,550	0,621	0,717	0,788	0,862	0,909
	2	8	5	2	7	4	5	5	8	7	2
ΔH_s	98	169	237	282	291	298	288	270	246	188	149

- (a) Calcúlense los calores molares integral y diferencial de solución de cada componente en una solución que tiene un 40% de CCl₄ en peso.
- (b) Calcúlese el calor desarrollado cuando 1 lb de anilina se añade a una gran cantidad de solución del 50% de CCl₄ en peso.



Justo arriba, tenemos el gráfico para la entalpía de la solución del sistema CCl₄-C₆H₅NH₂ a 25 °C. Para su determinación, contamos con la siguiente expresión:

$$H_s = x_1 H_1 + x_2 H_2 + \Delta H_s$$

⁷⁰ Hougen, O. A. et al. (1980). *Principios de los procesos químicos: Parte I: Balances de materia y energía*. Barcelona: Reverté. p 379.

Esta ecuación se lee así: para preparar una solución binaria de cierta concentración a una temperatura dada, partimos de los dos componentes puros en la proporción establecida de antemano. Con respecto a una temperatura de referencia elegida y unos estados de agregación definidos para los componentes en cuestión, sus entalpías son H_1 y H_2 . Acto seguido, los mezclamos y, a fin de que el mezclado sea isotérmico, enfriamos o calentamos la solución formada para que la temperatura no se altere. El efecto térmico correspondiente es el calor integral de solución, ΔH_S , y se añade a la suma ponderada de las entalpías de los componentes puros para tener así la entalpía de la solución en relación con el estado de referencia escogido.

En este ejemplo, se eligió 25 °C como temperatura de referencia, con la anilina y el tetracloruro de carbono como líquidos puros. En forma arbitraria, H_1 y H_2 valen cero en este estado. De cambiar la temperatura, sería menester calcular estas dos entalpías tomando en cuenta las capacidades caloríficas de ambas sustancias, o sea:

$$H_i(T) = H_i + \int_{298,15K}^T C_{P_i} dT$$

Así las cosas, la entalpía de solución para el sistema binario de marras, a 25 °C, coincide con el calor de solución proporcionado en la tabla del enunciado. Luego, tras convertir los porcentajes en peso dados en el enunciado a fracciones molares, bastará leer en el gráfico de más arriba los calores integrales correspondientes. Por su lado, para el cálculo de los calores diferenciales de ambos componentes para ambas concentraciones, en cada una, trazamos una tangente a la curva, cuyos interceptos, en cada caso, serán los calores diferenciales en conformidad con lo dicho antes a propósito del método de las tangentes.

En especial, el calor diferencial de solución de la anilina para la solución de 50% en peso de CCl_4 nos será útil para lo restante. En efecto, un calor diferencial de solución no es otra cosa que una entalpía parcial molar a fuer del hecho que se asignó el valor de cero a H_1 y a H_2 para la temperatura de referencia elegida (25 °C). En consecuencia:

$$\bar{Q}_2 = \bar{H}_2 = (\partial(nH_S) / \partial n_2)_{P,T,n_1}$$

De aquí, podemos calcular el efecto térmico involucrado cuando mezclamos 1 lb de anilina con una gran cantidad de solución de 50% en peso de CCl_4 . Sea Δn_2 la libra de anilina expresada en moles. Finalmente: $Q \approx \bar{H}_2 \Delta n_2$. Y problema resuelto.

Con lo establecido hasta aquí, podemos decir que:

$$H_S = x_1 H_1 + x_2 H_2 + \Delta H_S = x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2$$

Según Hougen y colegas⁷¹, con frecuencia, es mejor el empleo de propiedades parciales molares, y casi más exacto, máxime cuando se dan cambios pequeños en la composición.

Diagramas entalpía-concentración

En el ámbito industrial, existen ciertos sistemas binarios frecuentes, a saber: agua-ácido sulfúrico, agua-cloruro de hidrógeno, agua-etanol, agua-hidróxido de sodio, agua-amoníaco, y unos pocos más. Por ende, se han elaborado para ellos sus diagramas entalpía-concentración a fin de resolver en forma más expedita, aunque sacrificando precisión, cálculos de primera ley. Botón de muestra, el cálculo del calor involucrado en la mezcla de soluciones o el de una temperatura de mezcla.

En esencia, estos diagramas están elaborados según alguno de estos dos estados de referencia: en primer lugar, un estado de referencia como el del problema con el sistema $\text{CCl}_4\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$: los componentes puros con sus estados de agregación definidos y a cierta temperatura (por lo general, 25 °C, aunque no siempre). En segundo lugar, el solvente puro en cierto estado de agregación y una solución infinitamente diluida a 25 °C, si bien puede adoptarse otra temperatura según las necesidades. Para muestra un botón, el diagrama de marras para el sistema agua-amoníaco es del primer tipo; el del sistema agua-hidróxido de sodio, del segundo.

Amplíemos lo del segundo estado de referencia. Para ello, consideremos una solución de ácido clorhídrico con 10 moles de agua y un mol de HCl. En principio, si eligiéramos un estado de referencia del primer tipo, con una temperatura de 25 °C para HCl(g) y $\text{H}_2\text{O(l)}$, la entalpía de la solución asociada es el calor de solución para la concentración respectiva (-69,49 kJ/mol de HCl). Ahora bien, con la elección de un estado de referencia del segundo tipo, $\text{H}_2\text{O(l)}$ y solución infinitamente diluida de HCl, la entalpía de la solución de interés es el cambio de entalpía para este proceso:



El cambio de entalpía asociado puede calcularse con cualquier estado de referencia. Si tomamos el del primer tipo, tenemos que⁷²:

$$\Delta H = \Delta H_{s,10} - \Delta H_{s,\infty} = -69,49 - (-75,14) = 5,65 \text{ kJ/mol HCl}$$

Ahora bien, con el segundo estado de referencia, con las entalpías del agua líquida y de la solución infinitamente diluida de HCl, la entalpía de la solución de 10 moles de agua por mol de HCl coincide con el ΔH recién calculado. En suma:

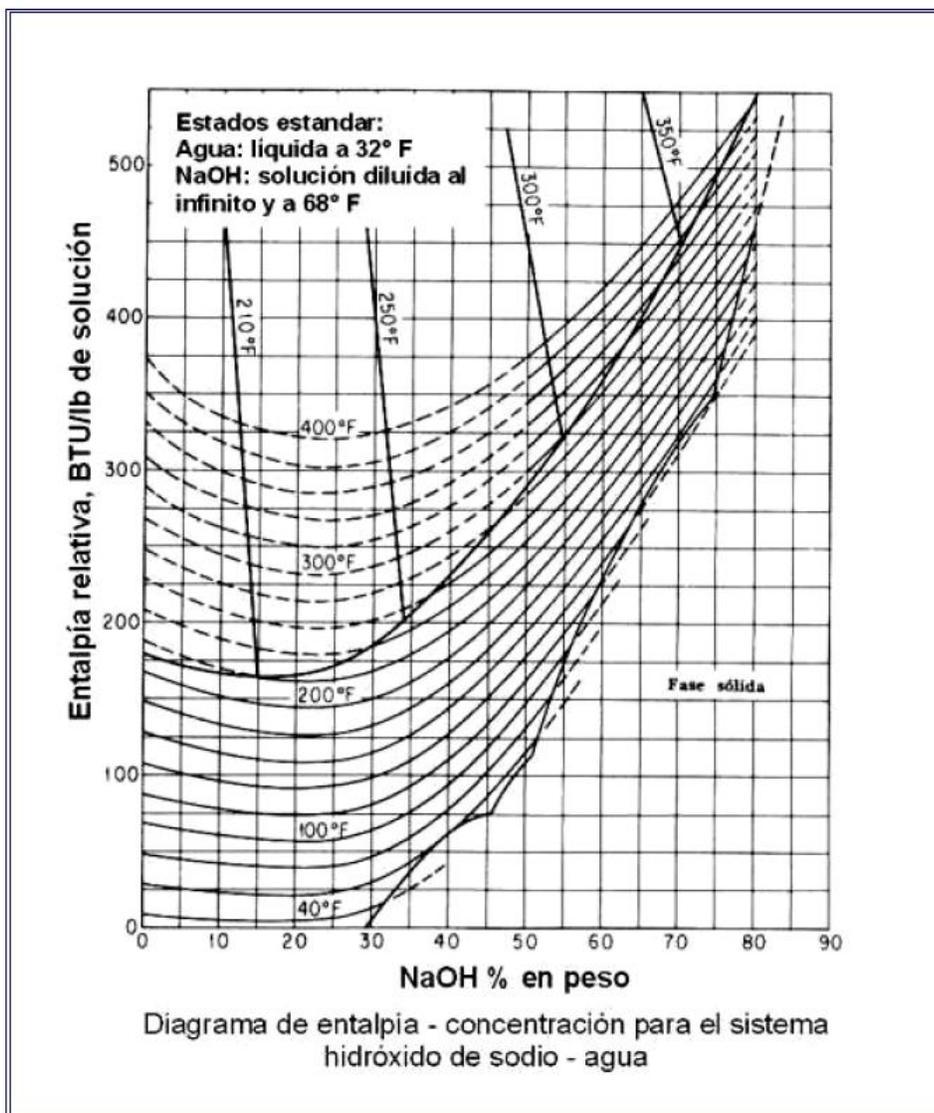
$$H_{\text{ref, soluto y solvente puros a 25 °C}} = \Delta H_s$$

⁷¹ Hougen, O. A. et al. (1980). *Principios de los procesos químicos: Parte I: Balances de materia y energía*. Barcelona: Reverté. p 348.

⁷² Los calores de solución presentes en estos cálculos proceden de: Felder, Richard W. y Rousseau, Ronald W. (1991). *Principios elementales de los procesos químicos*. 2ª ed. Wilmington: Addison-Wesley. p 412.

$$H_{ref, \text{solvente puro y solución infinitamente diluida a } 25^\circ\text{C}} = \Delta H_S - \Delta H_{S,\infty}$$

En seguida, el diagrama para el sistema hidróxido de sodio-agua⁷³:



No echemos este diagrama en el saco del olvido al avanzar con las páginas que vienen a continuación. En este orden de ideas, será conveniente el contraste entre el método basado en diagramas como éstos y el cálculo analítico riguroso. Para ello, consideremos este enunciado: ¿Qué temperatura resulta cuando se disuelve de manera adiabática suficiente NaOH(s) a 68 °F en una solución acuosa al 10% en peso de NaOH, originalmente a 80 °F, a fin de llevar la concentración hasta 35% en peso?

Para comenzar, conviene tener a mano alguna información suplementaria. Por una parte, las capacidades caloríficas del NaOH(s) y del H₂O(l). Respectivamente⁷⁴:

⁷³ Fuente: http://www.modeloingenieria.edu.ar/utnfrro/integracioniii/int_iii_apf.htm.

$$C_p / R = 0,121 + 16,316(10^{-3})T + 1,948(10^5)/T^2 \quad (298,15 \text{ K} \leq T \leq 566 \text{ K})$$

$$C_p / R = 8,712 + 1,25(10^{-3})T - 1,8(10^{-7})T^2 \quad (273,15 \text{ K} \leq T \leq 373,15 \text{ K})$$

Por otra, los calores integrales de solución a 25 °C tanto para la solución del 10% como para la resultante del proceso de mezcla. Respectivamente⁷⁵:

$$\Delta H_s = -42,84 \text{ kJ/mol NaOH}$$

$$\Delta H_s = -34,86 \text{ kJ/mol NaOH}$$

A continuación, procedamos con lo atinente a los balances de materia, con una base de cálculo de 1000 g de solución al 10% en peso de NaOH. Sea el subíndice 1 para el agua, y el 2 para el NaOH. Además, sea el subíndice 1 para el NaOH(s), el 2 para la solución al 10%, y el 3 para la solución resultante. Usaremos una nomenclatura de doble índice para denotar las masas de los componentes, así: m_{ij} , en la que el índice i alude a un componente, y el índice j a una solución. Y cuando usemos un solo índice, se referirá a una solución. De este modo:

$$m_{12} = 900 \text{ g} \quad \text{y} \quad m_{22} = 100 \text{ g}$$

Según el balance de NaOH: $m_{21} + m_{22} = m_{23}$. Ó: $m_{21} + 100 = 0,35m_3$.

Del balance de agua: $0,65m_3 = 900$. Luego: $m_3 = 1384,62 \text{ g}$. Por ende: $m_1 = 384,62 \text{ g}$. Además: $m_{23} = 100 + 384,62 = 484,62 \text{ g}$.

Los cálculos precedentes permiten decir, para la solución resultante, que:

$$\text{Moles H}_2\text{O/mol NaOH} = 4,13$$

A su vez, para la solución al 10%: Moles H₂O/mol NaOH = 20. Bueno, en resumidas cuentas, los últimos dos guarismos son precisos para obtener los dos calores integrales de solución listados más arriba de la fuente empleada al efecto, mediante interpolación lineal si fuere necesario.

Finiquitado lo concerniente a los balances de materia, entra en escena el balance de energía para un mezclado adiabático, sin trabajo de eje, ni efectos de energías cinética y potencial por considerar. Así las cosas, tenemos que:

$$H_1 + H_2 = H_3$$

⁷⁴ Smith, J. M., Van Ness, H. C., y Abbott, M. M. (2003). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. México: McGraw-Hill.

⁷⁵ Felder y Rousseau, op. cit., p 412.

Para el trayecto que sigue, nuestro estado de referencia será NaOH(s) y H₂O(l) a 68 °F. Además, para facilitar los cálculos, tomaremos capacidades caloríficas constantes con la temperatura. De las ecuaciones suministradas al efecto, obtenemos, para el NaOH(s), que $C_p = 59,67 \text{ J/mol.K}$; para el agua, $C_p = 75,4 \text{ J/mol.K}$. Ambas a 25 °C. Por supuesto, los cálculos serán más precisos si consideramos la variación de ambas capacidades caloríficas con la temperatura. Pido al lector que los aborde así y contraste con los resultados que obtendremos con la simplificación introducida.

En concreto, H_1 es la entalpía de los 384,62 g de NaOH(s) a 68 °F. En virtud del estado de referencia establecido, $H_1 = 0$. Luego: $H_2 = H_3$.

Para la solución al 10%, su entalpía se expresa como sigue:

$$H_2 = n_{22}C_{P2}(T_a - T_{ref}) + n_{12}C_{P1}(T_a - T_{ref}) + n_{22}\Delta H_{S2} + n_2C_{PS2}(T_2 - T_a)$$

En esta ecuación, $T_a = 298,15 \text{ K}$, $T_{ref} = 293,15 \text{ K}$ y $T_2 = 299,82 \text{ K}$. Por lo demás:

$$n_{22} = 100/40 = 2,5 \text{ mol} \quad \text{y} \quad n_{12} = 900/18 = 50 \text{ mol}$$

$$n_2 = n_{12} + n_{22}$$

$$C_{PS2} = x_{12}C_{P1} + x_{22}C_{P2}$$

Aquí, $x_{12} = 0,9524$ y $x_{22} = 0,0476$, fracciones molares calculadas con base en los porcentajes en peso de la solución al 10% y los respectivos pesos moleculares. Bien, en síntesis, lo anterior conduce a un valor de H_2 de -80972,14 J.

De similar manera, para la solución resultante, su entalpía se expresa así:

$$H_3 = n_{13}C_{P1}(T_a - T_{ref}) + n_{23}C_{P2}(T_a - T_{ref}) + n_{23}\Delta H_{S3} + n_3C_{PS3}(T_3 - T_a)$$

En esta ecuación, $n_{23} = 484,62/40 = 12,12 \text{ mol}$, $n_{13} = 900/18 = 50 \text{ mol}$, y $n_3 = n_{13} + n_{23}$. Así mismo: $C_{PS3} = x_{13}C_{P1} + x_{23}C_{P2}$, con $x_{13} = 0,195$ y $x_{23} = 0,805$, fracciones molares determinadas con la información lograda con los balances de materia para la solución resultante. Ahora bien, en la ecuación para H_3 , la única incógnita es T_3 . De esta forma, el balance de energía arroja un valor para ésta de 204,76 ° F, que es justo la respuesta solicitada.

¿Cómo será el panorama si cambiamos a un estado de referencia del segundo tipo? Ex profeso, adoptemos ahora un estado de referencia similar al del respectivo diagrama entalpía-concentración: agua líquida y una solución de hidróxido de sodio, infinitamente diluida, ambas a 77 °F, o sea, 25 °C. Ahora bien, en primera instancia, resolvamos el problema en un santiamén con la ayuda de dicho diagrama para luego pasar a la solución analítica con este tipo de estado de referencia.

Del diagrama de marras, cuyo estado de referencia está basado en agua líquida a 32 °F y una solución de hidróxido de sodio infinitamente diluida a 68 °F, leemos la entalpía de la solución al 10% en peso de NaOH a 80 °F: $h_2 \approx 40$ Btu/lb de solución. En cuanto a la entalpía del NaOH(s) a 68 °F, no es posible leerla directamente del diagrama habida cuenta que las líneas isotermas correspondientes terminan, a la derecha, justo en la solución saturada a la temperatura respectiva⁷⁶. Por ende, la obtendremos así: a fuer del estado de referencia del diagrama, $h_{H_2O} = 0$ para agua líquida a 32 °F y $\bar{h}_{NaOH}^\infty = 0$ para NaOH infinitamente diluido a 68 °F. Si se observa bien el diagrama, en la esquina inferior izquierda topamos con el cero para el agua; a su vez, si ubicamos la isoterma de 68 °F y trazamos una tangente a la misma cuando hay agua pura, esta tangente interceptará en cero, en la escala de entalpía, cuando hay NaOH puro. Pero, sigamos.

Cabe mostrar la formación de la solución infinitamente diluida de NaOH como sigue: 1 lb de NaOH(s) a 68 °F + H₂O(l) (n = ∞) a 68 °F → Solución de NaOH infinitamente diluida a 68 °F. Para este proceso, el cambio de entalpía es:

$$\Delta H_{S,NaOH}^\infty = ((1)\bar{h}_{NaOH}^\infty + (\infty)\bar{h}_{H_2O}) - (1)h_{NaOH(s)} - (\infty)h_{H_2O(l)}$$

En esta igualdad, en virtud del estado de referencia concomitante, el primer sumando del lado derecho vale cero. Además, puede suponerse, en forma razonable, que los sumandos segundo y cuarto son muy similares. Así las cosas:

$$h_{NaOH(s)} = -\Delta H_{S,NaOH}^\infty = 478,7 \text{ Btu/lb solución} \quad (\text{a } 68 \text{ °F})$$

De momento, se tiene que:

$$H_1 = m_1 h_{NaOH(s)} = 428251,2 \text{ J}$$

$$H_2 = m_2 h_2 = 93038,6 \text{ J}$$

Del balance de energía, puede decirse lo siguiente: $h_3 = (H_1 + H_2) / m_3 = 161,9$ Btu/lb de solución. Con este valor y el porcentaje en peso asociado (35%), entramos al diagrama y leemos, en forma aproximada, una temperatura de 202 °F.

Hasta aquí la solución por medio del diagrama entalpía-concentración. Con el mismo estado de referencia, procedamos por la vía analítica.

Para la solución al 10%, su entalpía es:

$$H_2 = n_{22}(\Delta H_{S2} - \Delta H_S^\infty) + n_2(x_{12}C_{P1} + x_{22}C_{P2})(T_2 - T_a)$$

Por su lado, para el NaOH(s) a 68 °F:

⁷⁶ En cuanto a las líneas isotermas de fuerte pendiente de la parte superior de dicho diagrama, corresponden al equilibrio líquido-vapor del sistema agua-hidróxido de sodio. Por su lado, las curvas discontinuas atañen a estados metaestables.

$$H_1 = m_1 h_{NaOH(s)}$$

Con lo anterior, obtenemos que $H_1 + H_2 = 419065,8 J$.

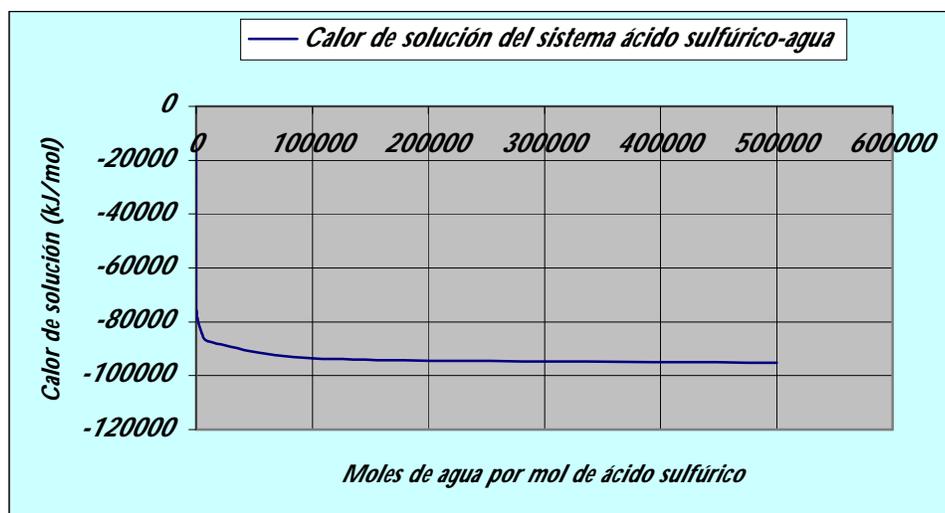
En lo que concierne a la solución resultante:

$$H_3 = n_{23}(\Delta H_{S3} - \Delta H_S^\infty) + n_3(x_{13}C_{P1} + x_{23}C_{P2})(T_3 - T_a)$$

Dado que, en virtud del balance de energía, $H_3 = H_1 + H_2$, es factible ahora obtener T_3 , de facto, la única incógnita implicada. Tras los cálculos asociados, se obtiene que tal temperatura es 205,91 °F, valor bastante cercano con respecto al obtenido con el primer estado de referencia (204,76 °F).

Llegados a este punto, sólo me resta instar al lector para que determine experimentalmente la temperatura de este problema mediante calorimetría y contraste el valor medido con los obtenidos en los cálculos precedentes. Por supuesto, no eche en saco roto las normas de seguridad a la hora de acometer el experimento propuesto. Por lo demás, recomiendo sobremanera el estudio detenido de los diagramas entalpía-concentración que están disponibles para otros sistemas binarios, pues, no todo es el sistema binario agua-hidróxido de sodio. Aún más, si el lector gusta bucear más hondo en los pormenores de construcción de estos diagramas, le recomiendo acudir al texto de Himmelblau para tal fin⁷⁷.

Y una propuesta de experimento adicional, con el sistema agua-ácido sulfúrico: determine si el calor integral del mismo, como función de la cantidad de agua añadida, varía según lo mostrado en la siguiente gráfica:



Desde luego, no descuide lo atinente a las medidas de seguridad concomitantes.

⁷⁷ Himmelblau, David M. (1988). *Balances de materia y energía*. 4ª ed. México: Prentice-Hall. p 491-497.

CAPÍTULO V: EQUILIBRIOS LÍQUIDO-LÍQUIDO Y LÍQUIDO-SÓLIDO: DE MAYONESAS Y CUBOS SALADOS

“Los buenos científicos tienen un problema y entonces van y colectan datos; los malos, en cambio, colectan datos ¡y entonces sí que tienen un problema!”. (Victorio Luzzatti⁷⁸).

Fenomenología básica del equilibrio líquido-líquido

Cada vez que comienzo el tema del equilibrio líquido-líquido, mis estudiantes no logran ligarlo de entrada con situaciones cotidianas como las salsas y otros productos típicos de la química de la cocina. Sencillamente, nuestros estudiantes no logran conectar las más de las veces toda la maraña de fórmulas y definiciones que han visto a lo largo de varios semestres con la realidad que los rodea. Desde luego, no es culpa exclusiva de ellos, sino de un aparato educativo mal pergeñado.

Por lo pronto, pensemos en una salsa para ensalada italiana. En lo básico, consta de dos fases líquidas: una oleosa y otra acuosa. Y hay tres componentes involucrados: agua, aceite vegetal y ácido acético. El aspecto de la salsa es el de una emulsión. Mientras que la fase acuosa contribuye con el sabor y la acritud que caracterizan al vinagre, la oleosa ayuda a disolver los sabores deseables de la combinación secreta de hierbas y especias de suerte que puedan mezclarse y distribuirse por toda la ensalada gracias al proceso de agitación. Por supuesto, la salsa para ensalada italiana no es el único ejemplo en tal sentido. Para mayor detalle, conviene echarle un buen vistazo a otro buen artículo de Jearl Walker⁷⁹, al igual que al de Kurti y This-Benckhard⁸⁰. En suma, los ejemplos relacionados con salsas, incluida la familiar mayonesa, presentan un par de fases líquidas parcialmente miscibles. Incluso, puede presentarse el equilibrio de las dos fases líquidas en cuestión con su vapor. Así, en el caso más amplio, tendremos un equilibrio líquido-líquido-vapor, situación más compleja que la vista hasta el momento de un equilibrio entre una sola fase líquida con su vapor.

¿Cómo se puede modelar el equilibrio líquido-líquido a fin de que sea posible pronosticar si un par de líquidos, al mezclarlos, formarán una solución homogénea o si, en cambio, darán lugar a dos fases líquidas separadas por una interfase? Para ello, apoyémonos, por razones didácticas, en el modelo de Hildebrand para los coeficientes de actividad en un sistema líquido binario. Recordémoslo:

$$\ln \gamma_1 = Bx_2^2 = B(1 - x_1^2) \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = Bx_1^2$$

⁷⁸ Cerejido, Marcelino. (2000). *Ciencia sin seso, locura doble*. México: Siglo Veintiuno. p 132.

⁷⁹ Walker, Jearl. (1980). *Física y química de una salsa bearnesa fallida*. En: *Investigación y ciencia*, N° 41; p 111-116.

⁸⁰ Kurti, Nicholas y This-Benckhard, Hervé. (1994). *Química y física de la cocina*. En: *Investigación y Ciencia*, N° 213; p 40-45.

Además, supongamos que sólo hay desviaciones positivas del modelo de solución ideal, o sea, valores de ambos coeficientes de actividad mayores que la unidad. En lo esencial, el parámetro B constituye la medida de tales desviaciones. De esta manera, expresemos la variación de la función de Gibbs al formar una mezcla líquida binaria:

$$\Delta G_{Mezcla} = G_{Mezcla} - n_1\mu_1 - n_2\mu_2$$

Por otro lado, recordemos que $G_{Mezcla} = n_1\hat{\mu}_1 + n_2\hat{\mu}_2$. Al combinar las últimas dos ecuaciones, obtenemos la siguiente:

$$\Delta G_{Mezcla} = n_1(\hat{\mu}_1 - \mu_1) + n_2(\hat{\mu}_2 - \mu_2)$$

Al dividir esta ecuación por $n_1 + n_2$, queda lo que sigue:

$$\Delta G_{Mezcla} / (n_1 + n_2) = \Delta g_{Mezcla} = x_1(\hat{\mu}_1 - \mu_1) + x_2(\hat{\mu}_2 - \mu_2)$$

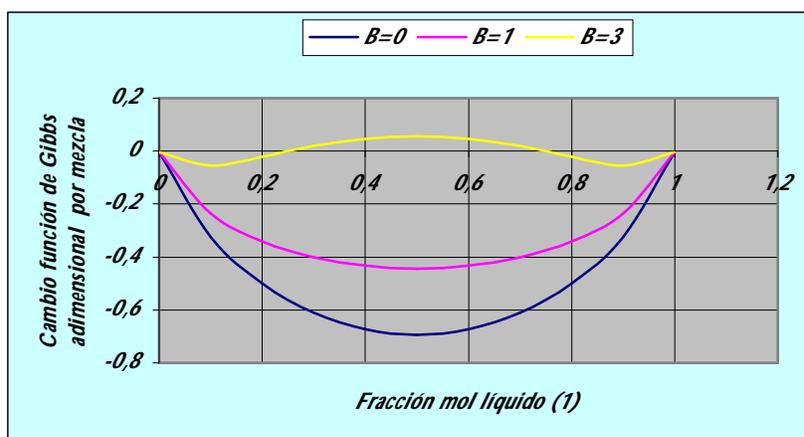
También, conviene tomar en cuenta que $\hat{\mu}_i - \mu_i = RT \ln \hat{a}_i = RT \ln(\gamma_i x_i)$. En consecuencia, el cambio de función de Gibbs por mezclado queda así:

$$\Delta g_{Mezcla} / RT = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

Esta expresión es de índole general. Ahora, incorporemos el modelo de Hildebrand. Así las cosas, tenemos finalmente lo que viene a continuación:

$$\Delta g_{Mezcla} / RT = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + Bx_1x_2$$

La gráfica adjunta muestra esta ecuación para tres valores distintos del parámetro B : La curva inferior corresponde a $B = 0$; la central, a $B = 1$; y la superior, a $B = 3$.

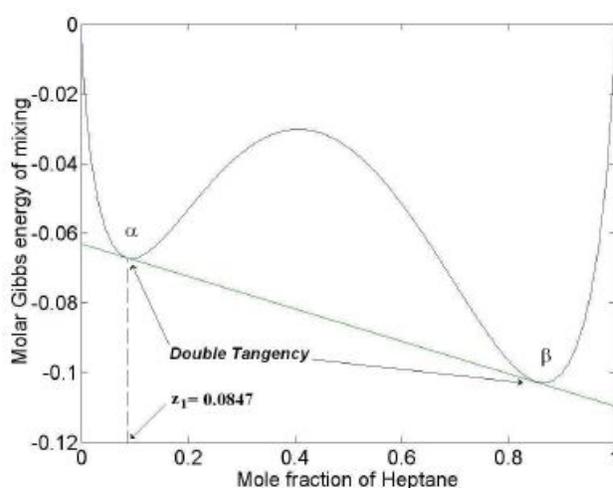


Nótese que las curvas inferior y central son cóncavas hacia arriba en toda la gama de composición, mientras la superior es cóncava hacia arriba sólo en los tramos izquierdo y derecho de la misma. En ésta, el tramo central es cóncavo hacia abajo. En suma, este cambio de comportamiento en materia de concavidad, se presenta para un valor de $B = 2$. En términos fisicoquímicos, lo anterior quiere decir que los primeros dos casos corresponden a situaciones de completa estabilidad termodinámica, esto es, al mezclar ambos líquidos en cada uno de esos dos casos, se formará una solución líquida estable en cualquier proporción. A su vez, el caso con $B = 3$ corresponde a una situación en la que sólo es posible tener una solución homogénea cuando la concentración es o bien baja o bien alta, que son los tramos izquierdo y derecho de la curva, cuando estamos en estabilidad termodinámica. Pero, en el tramo central, estamos ante una situación de inestabilidad termodinámica, lo que significa que si mezclamos el par de líquidos en una proporción tal que caiga dentro de dicho tramo, no será posible obtener una solución homogénea y tendremos, en cambio, un par de soluciones líquidas separadas por una interfase. En términos matemáticos, lo previo se expresa como sigue:

$$(\partial \hat{\mu}_i / \partial x_i)_{P,T} > 0 \quad (\text{Criterio de estabilidad})$$

$$(\partial^2 \Delta g_{\text{Mezcla}} / \partial x_1^2)_{P,T} > 0$$

Dado que éstas no son ecuaciones mágicas, recomiendo el ejercicio de su demostración.



Si en lugar del modelo de Hildebrand, se hace uso de los modelos de Margules y de Van Laar, se obtendrán curvas similares, pero sin la simetría de las vistas en la página previa, esto es, los mínimos de las curvas completamente estables, o el máximo de la situación inestable, no corresponderán a una fracción mol de 0,5. Eso sí, tanto Margules como Van Laar tienen sus limitaciones para el pronóstico de la miscibilidad parcial. Por otro lado, si se acude al modelo de Wilson de dos parámetros, así se trate de un sistema binario para el que, a todas luces, ha de

presentarse miscibilidad parcial, fallará en cuanto a capacidad de pronóstico del equilibrio líquido-líquido, aunque tal modelo trabaja bien para el cálculo del equilibrio líquido-vapor. De forma más concreta, Mark A. Gess y colegas presentan un buen estudio de la capacidad de pronóstico del equilibrio líquido-líquido para varios modelos de coeficientes de actividad⁸¹. Junto con esto, brindan un algoritmo para la determinación de la gama de composición en la cual una mezcla binaria dada presentará miscibilidad parcial si es el caso⁸². Justamente, de lo que se trata es de hallar las fracciones molares de los puntos de mínima en la curva de la función de Gibbs en exceso si se ha echado mano del modelo de Hildebrand. Cuando se hace el estudio con fundamento en otros modelos de coeficientes de actividad, el

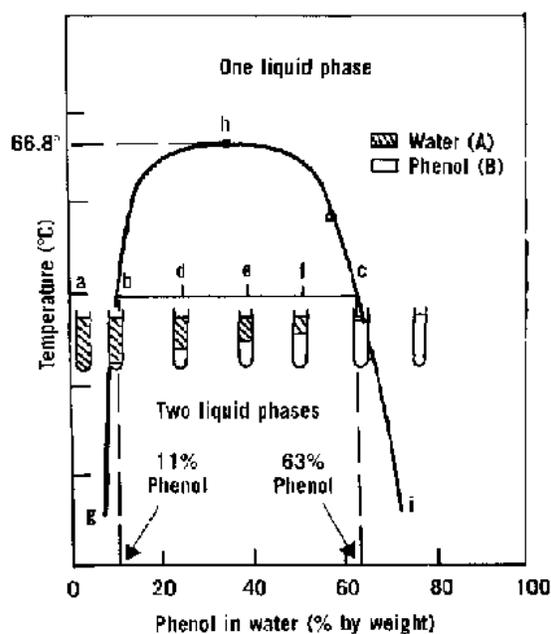
⁸¹ Gess, Mark A. et al. (1991). *Thermodynamic Analysis of Vapor-Liquid Equilibria: Recommended models and a Standard Data Base*. Washington: American Institute of Chemical Engineers. p 102-106.

⁸² Gess et al., *ibíd.*, p 31-34.

cálculo es más elaborado, lo que justifica el algoritmo propuesto por Gess y sus colegas. Y hay mayor elaboración por cuanto se trata de la determinación de los dos puntos de tangencia común en la curva antedicha, los cuales no coinciden con los puntos de mínima si el modelo de coeficientes de actividad empleado difiere del de Hildebrand. La figura adjunta⁸³ ilustra lo anterior para el sistema metanol-heptano a 273,15 K y 1 atm.

Hasta aquí, extraemos una conclusión llamativa: la miscibilidad líquida parcial se presenta cuando hay desviaciones altamente positivas de la idealidad. Esto se vio con los valores altos del parámetro B , por encima de 2. En general, no es raro toparse con valores de los coeficientes de actividad del orden de centenares o de millares en situaciones de miscibilidad parcial.

Equilibrio líquido-líquido binario



Sea el sistema fenol-agua, del cual preparamos varias soluciones, cada una con una composición dada. De cada solución, ponemos cierta cantidad en un tubo de ensayo. Además, añadimos otros dos tubos de ensayo, uno con agua pura y otro con fenol puro. Una vez hecho lo precedente, montamos el conjunto de tubos, debidamente tapados, en una gradilla que sumergimos en un baño termostático. Luego, calentamos el conjunto de marraz hasta que sólo observemos, en todos los tubos, solución homogénea. En este momento, dejamos enfriar despacio y nos fijamos, para cada tubo, en la temperatura a la cual su aspecto pasa de una solución homogénea límpida a un líquido turbio, como lechoso. Una vez obtenida esta información para los diferentes tubos, podemos construir un

diagrama temperatura-composición, como el mostrado en la figura adjunta, en la que la curva dibujada es la de solubilidad para el sistema en cuestión. Destaquemos que dicho diagrama corresponde a una situación en la cual no se forma fase vapor durante el transcurso del experimento⁸⁴. Cuando esto último sucede, la figura adquiere mayor complejidad, como se muestra en la figura que viene a continuación⁸⁵. En este caso, a la curva del diagrama

⁸³ Schmitz, Jones Erni and Mendes, Mario de Jesús. (2005). *Equilibrium Phase Diagrams for Heterogeneous Azeotropic Systems*. En: *2º Congreso de Ingeniería Química del Mercosur/4º Congreso del Mercosur de Ingeniería de Sistemas y Procesos, Brasil*.

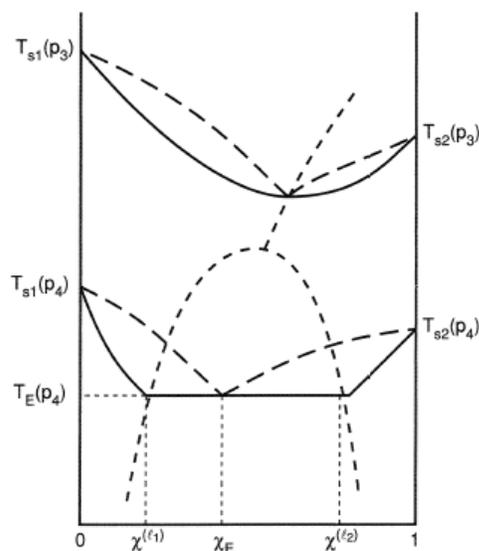
⁸⁴ Una técnica más purada, basada en rayo láser, para la construcción de este diagrama aparece, para el sistema metanol-ciclohexano, en: Stenland, Chris and Montgomery Pettitt, B. (1995). *Binary-Solution Critical Opalescence: Mole Fraction versus Temperature Phase Diagram*. En: *Journal of Chemical Education*, 72(6); p560-564.

⁸⁵ http://iehmtu.edata-center.com/toc/images/figs_chaptv/VAPOR-LIQUID_EQUILIBRIUM_FIG5.gif.

inicial, se le superpone un par de "orejas", las cuales corresponden a los dos equilibrios líquido-vapor presentes. Conforme aumenta la presión del sistema, las "orejas" se desplazan hacia arriba en el diagrama hasta que desaparecen alcanzado cierto valor de la presión.

En otra perspectiva, ¿cómo se podría obtener un diagrama de éstos sin acudir al experimento directo? Veamos. Comencemos por plantear las ecuaciones de equilibrio básicas, pensando en la situación más general posible, un equilibrio líquido-líquido-vapor. En forma simbólica, cabe representar lo anterior como sigue:

$$\begin{aligned}\hat{f}_1^l &= \hat{f}_1^m = \hat{f}_1^v \\ \hat{f}_2^l &= \hat{f}_2^m = \hat{f}_2^v\end{aligned}$$



Para presiones bajas, el par de ecuaciones previo queda así:

$$\begin{aligned}x_{1s}^l \gamma_{1s}^l P_1^{SAT} &= x_{1s}^m \gamma_{1s}^m P_1^{SAT} = y_1 P \\ x_{2s}^l \gamma_{2s}^l P_2^{SAT} &= x_{2s}^m \gamma_{2s}^m P_2^{SAT} = y_2 P\end{aligned}$$

Los superíndices *prima* y *segunda* denotan las fases líquidas en equilibrio. Por ejemplo, con *prima* podemos referirnos a la fase rica en agua; y, con *segunda*, a la rica en fenol. Por su parte, con la letra *s* destacamos que son concentraciones de solución saturada.

Ahora, elegimos un modelo de coeficientes de actividad de dos parámetros, como Margules o Van Laar. Por supuesto, conocemos ambos parámetros para el sistema binario de nuestro interés. De este modo, los diversos coeficientes de actividad involucrados son función de la composición de la fase líquida respectiva, o sea:

$$\gamma_{1s}^l = \gamma_{1s}^l(x_{1s}^l) \quad \gamma_{2s}^l = \gamma_{2s}^l(x_{1s}^l) \quad \gamma_{1s}^m = \gamma_{1s}^m(x_{1s}^m) \quad \gamma_{2s}^m = \gamma_{2s}^m(x_{2s}^m)$$

Tampoco olvidemos que $x_{1s}^l + x_{2s}^l = 1$, que $x_{1s}^m + x_{2s}^m = 1$, y que $y_1 + y_2 = 1$. En este punto, para una temperatura especificada, podemos resolver las ecuaciones correspondientes al equilibrio líquido-líquido a fin de hallar las composiciones de ambas fases líquidas. Luego, con la parte de las ecuaciones correspondiente al equilibrio líquido-vapor, podemos encontrar tanto la composición de la fase vapor como la presión del sistema. En este caso, habríamos calculado el equilibrio líquido-líquido-vapor completo, o sea, una línea como la que se ve en el empalme entre las "orejas" y lo que hay de la curva de equilibrio líquido-líquido. Por otro lado, adviértase que este primer tipo de cálculo es muy útil cuando se dispone de información para el equilibrio líquido-líquido de un sistema binario de interés, mas no de su equilibrio líquido-vapor, lo cual permitirá calcular éste si se desea, digamos, diseñar una torre de destilación.

Existe otra forma de plantear los cálculos: supongamos que contamos con datos experimentales de equilibrio líquido-líquido para un sistema binario de nuestro interés, pero carecemos de información sobre sus coeficientes de actividad. Apoyándonos en el sistema de ecuaciones de más arriba, y eligiendo un modelo de coeficientes de actividad de dos parámetros, podemos resolver la parte correspondiente al equilibrio líquido-líquido con los parámetros como incógnitas. Los datos serán las composiciones de ambas fases líquidas. Puesto que contamos con una tabla de datos de equilibrio líquido-líquido, por cada punto de datos cabe hallar un conjunto de dos parámetros. Así, tendríamos tantos pares de parámetros como puntos de datos disponibles, por lo que será más recomendable un procedimiento estadístico a fin de hallar el mejor par de parámetros. Esto lo veremos mejor en el equilibrio líquido-líquido ternario. Bueno, en cualquier caso, ya contamos con ambos parámetros. Así las cosas, podemos seguir con la parte del equilibrio líquido-vapor para su cálculo.

Cerremos este aparte con una situación familiar, el sistema agua (1)-aceite de cocina (2). Como bien sabemos, su solubilidad mutua es muy pequeña, lo que equivale a decir que sus coeficientes de actividad son altísimos. Esto facilita los cálculos respectivos. En efecto, si con *prima* denotamos la fase acuosa, y con *segunda*, la oleosa, se cumple que:

$$\gamma_{1s}'' \rightarrow 1 \quad \text{y} \quad \gamma_{2s}' \rightarrow 1$$

Lo previo porque, en la fase acuosa, el agua predomina, y, en la oleosa, el aceite. Con esto, el modelo de equilibrio líquido-líquido queda así:

$$x_{1s}' \gamma_{1s}' = x_{1s}'' \quad \text{y} \quad 1 - x_{1s}' = (1 - x_{1s}'') \gamma_{2s}''$$

Obsérvese que los cálculos son mucho más fáciles en un caso como éste. De otro lado, señalemos que, para el componente que está diluido en una fase líquida dada, se cumple la ley de Henry, por lo que se tiene esto otro:

$$y_1 P = x_{1s}' \gamma_{1s}' P_1^{SAT} = K_1 x_{1s}'$$

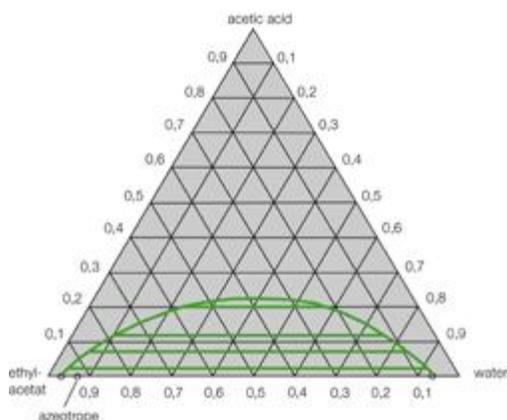
$$y_2 P = x_{2s}'' \gamma_{2s}'' P_2^{SAT} = K_2 x_{2s}''$$

De esto, vemos que $K_1 = P_1^{SAT} \gamma_{1s}'$ y que $K_2 = P_2^{SAT} \gamma_{2s}''$, expresiones útiles para calcular las dos constantes de la ley de Henry si disponemos de datos de concentraciones para calcular los coeficientes de actividad.

Equilibrio líquido-líquido ternario

Sin la menor duda, es bastante cómoda la representación en el plano del papel. Desde luego, esto es cosa fácil para los sistemas binarios a una presión o temperatura fijas. Pero, al pasar a los sistemas ternarios, las coordenadas cartesianas fallan al respecto, lo que ha motivado el uso de las coordenadas triangulares. No trataremos aquí sus diversos

pormenores, por lo que remito al lector al texto de Ferguson y Jones⁸⁶. Baste señalar que, por lo general, se hace uso de un triángulo equilátero, en cuyos vértices ubicamos cada componente puro; en cuyos lados, las mezclas binarias; y en cuyo interior, las mezclas ternarias. El diagrama adjunto⁸⁷ representa el equilibrio líquido-líquido del sistema agua-ácido acético-acetato de etilo a 20 °C. Las escalas están dadas en fracciones en peso. A grandes rasgos, observamos una curva de solubilidad como en el caso binario, y una serie de líneas, las *líneas de unión*. Cada línea de éstas une dos soluciones líquidas en equilibrio. Pero, a diferencia del caso binario, en el que el punto máximo de la curva era un punto crítico, para el cual coincidía la composición de ambas fases líquidas en equilibrio, tal cosa no acontece en el caso ternario, esto es, el máximo de la curva concomitante no es el punto crítico. Para dicho caso, el punto de marras está desplazado en relación con el máximo. Por lo demás, el diagrama mostrado es del llamado tipo I, caracterizado por un par parcialmente miscible, agua y acetato de etilo en la situación mostrada, lo que equivale a decir que el agua es totalmente soluble con el ácido acético, lo mismo que el acetato de etilo con tal ácido.



En cuanto a las zonas que componen los diagramas de fases para equilibrio líquido-líquido, tanto en el caso binario como en el ternario, explicitemos que, dentro de la curva de solubilidad, tenemos mezclas binarias con dos soluciones líquidas en equilibrio, cuyas composiciones están dadas por los extremos de la línea de unión respectiva. Por supuesto, fuera de la curva en cuestión, sólo hay soluciones líquidas homogéneas.

Desde el punto de vista algorítmico, la situación es similar al caso binario. En concreto, el modelo matemático fundamental es el siguiente:

Desde el punto de vista algorítmico, la situación es similar al caso binario. En concreto, el modelo

$$\begin{aligned}x'_{1s}\gamma'_{1s} &= x''_{1s}\gamma''_{1s} \\x'_{2s}\gamma'_{2s} &= x''_{2s}\gamma''_{2s} \\(1 - x'_{1s} - x'_{2s})\gamma'_{3s} &= (1 - x''_{1s} - x''_{2s})\gamma''_{3s}\end{aligned}$$

Sólo hemos representado el equilibrio líquido-líquido. Desde luego, cabe también la parte correspondiente al equilibrio líquido-vapor. Por el estilo del caso binario, caben las mismas dos posibilidades abordadas. En primer lugar, elegimos un modelo de coeficientes de actividad apto para los tres componentes del sistema de nuestro interés⁸⁸. Claro está, conocemos los parámetros del modelo. De este modo, tenemos tres ecuaciones independientes y cuatro incógnitas (las cuatro fracciones mol indicadas), cuestión que nos obliga a fijar el valor de alguna fracción mol a fin de resolver el sistema de ecuaciones para las otras tres. Una vez logrado esto, contamos con la composición de ambas fases líquidas en equilibrio, las que, una vez ubicadas en el diagrama triangular, nos definen una línea de

⁸⁶ Ferguson y Jones, op. cit., p 85-88.

⁸⁷ http://www.qvf.com/en/ProcessSystems_3/Recovery%20Units/acetic_acid.shtml.

⁸⁸ Sobre esto, puede consultarse la siguiente fuente: González S., César. (1993). *Destilación de mezclas multicomponentes*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. p 28-31.

unión. Luego, si fijamos un valor distinto para aquella fracción molar, la resolución del sistema de ecuaciones nos permitirá definir una segunda línea de unión. Y así por el estilo. En particular, puede determinarse el punto crítico si se toma en cuenta que:

$$x'_{1s} = x''_{1s} \quad x'_{2s} = x''_{2s} \quad x'_{3s} = x''_{3s}$$

La segunda opción de cálculo implica la determinación de los parámetros del modelo elegido de coeficientes de actividad. En tal caso, suponemos que contamos con información experimental del equilibrio líquido-líquido para el sistema objeto de nuestros desvelos. Así, conocemos las fracciones molares para diversos puntos de datos. Digamos que el modelo adoptado tiene seis parámetros. Según esto, debemos plantear un sistema de seis ecuaciones independientes tomando dos puntos de datos. En principio, la resolución del sistema de marras nos arrojaría un conjunto de valores para los seis parámetros. Pero, naturalmente, hay otras parejas posibles de puntos de datos, por lo que surge esta pregunta: ¿Cuál será el conjunto adecuado de valores de los parámetros? De aquí la necesidad de recurrir a un procedimiento estadístico mediante la minimización de la siguiente función objetivo:

$$FO = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^3 (x'_{ij} \gamma'_{ij} - x''_{ij} \gamma''_{ij})^2$$

Propiamente, se busca minimizar la suma de los cuadrados de las desviaciones, lo que arrojará un conjunto óptimo de parámetros del modelo de coeficientes de actividad. Si se observa bien, y si no hubiese errores experimentales, la función objetivo señalada daría cero. Ahora bien, como los errores no faltan, lo mejor que se puede hacer es hallar su valor mínimo y el conjunto de parámetros que le corresponde en consecuencia.

Concluamos esta presentación del equilibrio líquido-líquido con una mención de un caso especial poco documentado en las fuentes a nuestro alcance: la *reaparición de fases*. Su interés subyace en lo que, a primera vista, es una violación de la segunda ley de la termodinámica. Esto se capta en el respectivo diagrama de fases, el cual tiene una curva de solubilidad como la del sistema agua-fenol ya visto, pero, por encima de la misma, hay un anillo de solubilidad, dentro del que, por el estilo, tendremos dos fases líquidas en equilibrio. Supongamos que un sistema binario con este comportamiento está a una temperatura tal que está ubicado por encima de dicho anillo, y su composición está comprendida entre el extremo izquierdo y el derecho del anillo de marras. Así, pues, al comienzo tenemos una solución homogénea. A continuación, disminuimos la temperatura. Una vez alcanzado el anillo, aparece una turbidez característica: ha aparecido la otra fase líquida. Continúa el descenso de la temperatura, estamos dentro del anillo. En el tubo de ensayo, veremos una cantidad mayor de la fase líquida que apareció en el momento de la turbidez aludida. Hasta aquí todo marcha dentro de lo que sabemos. En efecto, si disminuimos la temperatura de una sustancia, disminuye su entropía, aumenta su orden, manifiesto, en este caso, en el hecho que una mezcla de dos fases líquidas es un sistema más ordenado que una mezcla homogénea.

Prosigue el descenso de la temperatura. Alcanzamos la parte inferior del anillo, por lo que vemos un líquido turbio, lechoso. Está a punto de desaparecer una de las dos fases líquidas de ese momento. En cuanto desaparece la misma, obtenemos de nuevo una solución

homogénea. Y, justo aquí, tenemos la paradoja: ha disminuido la temperatura de nuestro sistema, pero su orden se ha incrementado de súbito, tiene mayor entropía. A primera vista, esto parece violar la segunda ley de la termodinámica. Sin embargo, se trata de una paradoja aparente habida cuenta que estamos ante una disminución de la entropía del sistema, no la del universo, la que, de facto, debe aumentar dado que hemos extraído energía del sistema en forma de calor. Entrando en mayores detalles, Walker y Vause⁸⁹ explican tan singular fenómeno sobre la base del papel desempeñado por la energía interna, la entropía, y, en consecuencia, la función de Gibbs. En la explicación, entra así mismo la consideración del papel de los enlaces de hidrógeno. En lo experimental, dejan ellos las bases para la realización de experimentos sugestivos con el sistema agua-glicerina-guayacol. Por último, digamos que no se trata de un fenómeno descubierto en fecha reciente, ya que el químico Basil McEwen, del Colegio de su Alteza el Nizam de Hyderabad, en la India, lo descubrió en 1923.

Fenomenología básica del equilibrio líquido-sólido

La congelación del agua ejerce una fascinación sempiterna. Muestra de ello la tenemos en la descripción hecha por Thomas Mann de los cristales de nieve en *La montaña mágica*. No obstante, no es privilegio de los artistas y literatos el goce estético, que también lo encontramos en científicos propiamente dichos habida cuenta que la ciencia es un matrimonio entre el escepticismo y el asombro. Sobre todo, Jearl Walker transmite con maestría la fruición inherente a la realización de experimentos científicos, incluidos los que comprenden el equilibrio líquido-sólido. De ello, recomiendo sobremanera la lectura de dos de sus ensayos sobre el tema⁹⁰. Más cercano en el tiempo, un artículo sugestivo de Courty y Kierlik⁹¹. Por último, imperdonable sería no remitir al lector a la pluma galana de Yakov I. Perelman. Propiamente, su primorosa *Física recreativa*⁹².

Tornando al terreno literario, no resisto la tentación de remitir al lector así mismo a la lectura siempre fascinante de una de las obras maestras de la ciencia ficción del siglo XX, *Las propiedades endocrónicas de la tiotimolina resublimada*, de la pluma magistral de Isaac Asimov, el maestro por antonomasia del género. Acaso el lector quiera conocer, con esta lectura, una sustancia que tiene la especial propiedad de disolverse en el agua *antes* de entrar en contacto con ella⁹³. Una vez que haya leído tal relato, y en posesión de los elementos que siguen en lo restante de este capítulo, sugiero que analice si es posible, termodinámicamente hablando, tal fenómeno.

Los ejemplos por antonomasia en materia de equilibrio líquido-sólido los tenemos en las aleaciones, siendo la más célebre la correspondiente al sistema Fe-C, fundamento de todos los

⁸⁹ Walker, James S. y Vause, Chester A. (1987). *La reaparición de fases*. En: *Investigación y Ciencia*, Nº 130; p 60-68.

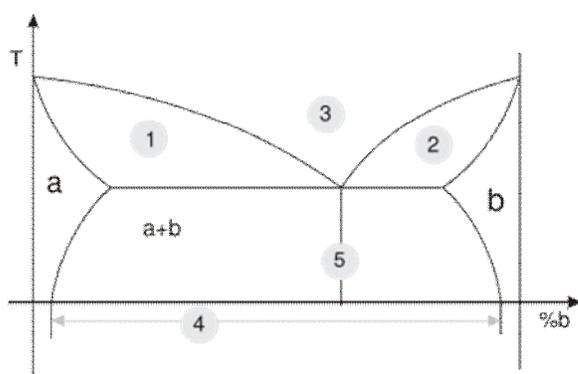
⁹⁰ (1) Walker, Jearl. (1986). *El agua exhibe, al helarse o licuarse, exóticas figuras*. En: *Investigación y Ciencia*, Nº 120; p 96-102. (2) _____. (1988). *El misterio de los carámbanos: ¿Cómo logran congelar el agua?* En: *Investigación y Ciencia*, Nº 142; p 88-92.

⁹¹ Courty, Jean-Michel y Kierlik, Edouard. (2004). *Estrellas de las nieves*. En: *Investigación y Ciencia*, Nº 330; p 86-87.

⁹² Perelman, Yakov I. (1990). *Física recreativa: Libros 1 y 2*. Moscú: Mir.

⁹³ Asimov, Isaac. (1976). *Selección 3*. Barcelona: Bruguera. p 152-166.

aceros, claves en la historia de la tecnología⁹⁴. A finales del siglo XII, se celebró una reunión entre Ricardo Corazón de León y Saladino, enemigos acérrimos, pero caballeros en el correcto sentido de la palabra. Ambos se jactaron de sus espadas. A fin de impresionar a los islámicos, el inglés levantó su enorme espada, y, haciendo uso de su considerable fuerza, la dejó caer sobre una maza de hierro que, al golpe, saltó en pedazos. Esto no impresionó para nada a los hijos del Profeta. A su vez, Saladino puso su espada sobre un cojín de pluma y, tirando con suavidad, lo partió en dos, hecho que sí consternó a los europeos. En resumen, la espada de Ricardo era tosca, pesada, recta y brillante; la de Saladino, esbelta, ligera y de color azul opaco, de fino acero de Damasco. Era tan dura que se podía afilar como una moderna hoja de afeitar, y tan tenaz como para absorber los golpes del combate sin romperse. Hubo de transcurrir mucho tiempo, hasta mediados del siglo XIX, para que Occidente pudiese igualar la dureza y la tenacidad de los aceros de Damasco.



En lo que atañe a la representación gráfica del equilibrio líquido-sólido, la figura adjunta⁹⁵, un sistema eutéctico típico, ilustra lo esencial: por encima de las dos "orejas", el estado líquido; las "orejas" en sí, los dos equilibrios líquido-sólido, por lo que las fases sólidas están señaladas por a y b. *Stricto sensu*, se trata de soluciones sólidas (por ejemplo, las aleaciones). Por lo demás, no perdamos de vista la línea de empalme entre las "orejas" y lo que

sigue por debajo de las mismas, la "cabeza": ahí tenemos tres soluciones en equilibrio, es decir, una solución líquida, en el medio y, por ende, acotada entre dos soluciones sólidas. En particular, tal solución líquida es el *punto eutéctico*. Esto lo aclararemos más al finalizar este aparte al abordar el sistema agua-cloruro de sodio, puesto que el punto eutéctico es interesante por sus aplicaciones frigoríficas. Finalmente, la "cabeza" representa el equilibrio sólido-sólido.

Planteemos ahora el modelo matemático fundamental. Para ello, pensemos en una situación elemental: una solución acuosa saturada de cloruro de sodio. En el recipiente que la contiene, hay, claro está, cristales de sal en el fondo. Podrían no serlo de sal pura, sino de una solución sólida. En una situación así de general, tenemos que:

$$\hat{\mu}_i^L = \hat{\mu}_i^S$$

Al explicitar cada lado de la expresión anterior, tendremos lo siguiente:

⁹⁴ Al respecto, merece la pena la consulta de la siguiente fuente: Martínez G., Lorenzo. (1997). *Acero*. México: Fondo de Cultura Económica. De otro lado, la obra de J. R. R. Tolkien abunda en detalles acerca de la metalurgia antigua. En concreto, sugiero la lectura detenida tanto de *El señor de los anillos* como de *El Silmarillion*.

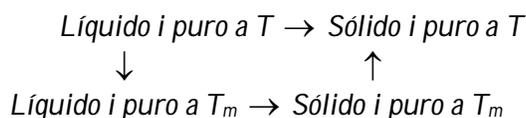
⁹⁵ http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/6e/Eutectic_system.svg/420px-Eutectic_system.svg.png.

$$\mu_i^L + RT \ln(x_{is} \gamma_{is}) = \mu_i^S + RT \ln(X_{is} \Gamma_{is})$$

En cuestión de nomenclatura, hemos dejado las letras minúsculas para lo atinente a la solución líquida, y las mayúsculas para la solución sólida. La expresión previa, rearmada, queda así:

$$RT \ln((x_{is} \gamma_{is}) / (X_{is} \Gamma_{is})) = \mu_i^S - \mu_i^L$$

Para manejar con mayor comodidad la diferencia de potenciales químicos del lado izquierdo, conviene considerar la siguiente ruta, puesto que la información disponible la tenemos a la temperatura de fusión de cada componente, T_m :



Por ser la función de Gibbs es una función de estado, podemos establecer que:

$$\mu_i^S - \mu_i^L = - \int_T^{T_m} s_i^L dT + 0 - \int_{T_m}^T s_i^S dT = \int_{T_m}^T (s_i^L - s_i^S) dT$$

Por el estilo, conviene manejar en términos de propiedades mensurables la diferencia de entropías mostrada, para cuyo efecto retomamos la ruta antedicha. Así:

$$s_i^L - s_i^S = \int_{T_m}^T (C_{Pi}^L / T) dT + L_{mi} / T_m - \int_{T_m}^T (C_{Pi}^S / T) dT = L_{mi} / T_m + \int_{T_m}^T ((C_{Pi}^L - C_{Pi}^S) / T) dT$$

L_{mi} es el calor de fusión molar del componente i . Llamando $\Delta C_{Pi} = C_{Pi}^L - C_{Pi}^S$, y suponiéndola independiente de la temperatura, llegamos al modelo fundamental para el equilibrio líquido sólido, tras juntar las piezas previas:

$$RT \ln((x_{is} \gamma_{is}) / (X_{is} \Gamma_{is})) = L_{mi} (T - T_m) / T_m + \Delta C_{Pi} (T_m - T) + T \Delta C_{Pi} \ln(T / T_m)$$

Destaquemos que el lado derecho de esta ecuación depende tan sólo de las propiedades del componente puro i y que es sólo función de la temperatura. A partir de dicho modelo, obtendremos a continuación la ecuación de crioscopia como caso particular. Veamos.

En primera instancia, postulemos que la fase sólida es soluto puro, denotado con el subíndice 2, y que la solución líquida es ideal y está diluida. Así las cosas, el denominador del argumento de la función logaritmo neperiano vale uno, al igual que el coeficiente de actividad de componente en la solución líquida. Por añadidura, los últimos dos sumandos del lado derecho pueden despreciarse frente al primero. De este modo, tenemos que:

$$RT \ln x_1 = L_{m1}(T - T_{m1})/T_{m1}$$

Definamos $T_{m1} - T = \theta_c$, el descenso del punto de congelación. Luego, nos queda:

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) = -(L_{m1}/(RT_{m1}))\theta_c$$

Al ser solución diluida, T y T_{m1} son parecidas. Además, podemos aproximar $\ln(1 - x_2)$ a $-x_2$. De esta suerte, lo anterior se transforma en:

$$x_2 = (L_{m1}/(RT_{m1}^2))\theta_c$$

Además, $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$. En el caso de soluciones diluidas, $x_2 \approx n_2/n_1$. Y, como $n_1 = w_1/M_1$, siendo M_1 el peso molecular del solvente, la última expresión se transforma en:

$$\theta_c = (RT_{m1}^2 M_1 / L_{m1})(n_2 / w_1)$$

El grupo $RT_{m1}^2 M_1 / L_{m1}$ es justo la constante crioscópica del solvente, K_C . Por último, para una base de cálculo $w_1 = 1000$ gramos de solvente, obtenemos una expresión familiar: $\theta_c = K_C m$

Hecho lo anterior, hablemos un poco del sentido de los coeficientes de actividad de componente en solución sólida. Por el estilo del caso de la solución líquida, un coeficiente de actividad de componente en solución sólida con valor uno indica una solución sólida ideal. Pero, ¿qué cabe entender por una solución sólida ideal? En dos palabras, aquella cuya red cristalina carece de defectos, sea dislocaciones, sea lugares vacíos, es decir, no ocupados por átomos, sea sustitución de átomos por otros distintos. En cuanto a su modelo matemático, una ecuación con cierta popularidad, tipo Van Laar, es ésta:

$$RT \ln \Gamma_1 = A/(1 + (AX_1 / BX_2))^2$$

$$RT \ln \Gamma_2 = B/(1 + (BX_2 / AX_1))^2$$

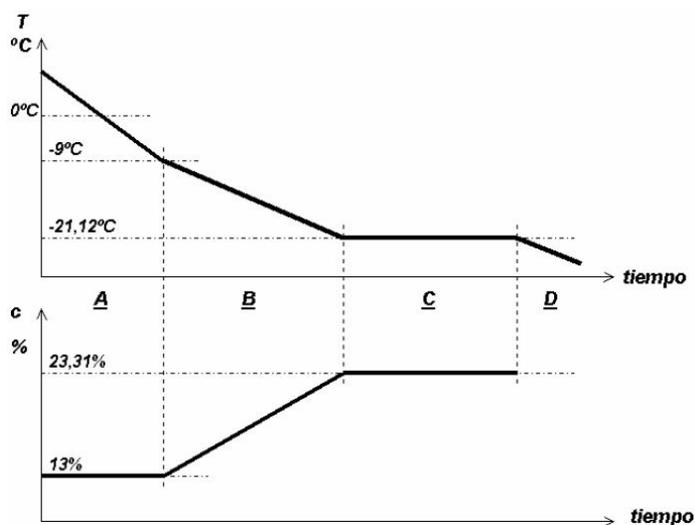
En materia de modelos matemáticos para el equilibrio líquido-sólido, no abunda tanto la información como en el caso del equilibrio líquido-vapor. Por tanto, vale la pena darle un buen vistazo al trabajo de grado de Carlos Arturo Giraldo al respecto⁹⁶. Por otra parte, el equilibrio líquido-sólido presenta otras aristas interesantes. Botón de muestra, el comportamiento del clatrato de metano⁹⁷, que permite que el hielo corriente siga como sólido a 5 °C y, quizá, hasta a 18 °C. O la diferencia estricta que hay entre el punto de fusión y el de

⁹⁶ Giraldo Y., Carlos A. (2002). *Pronóstico del diagrama de fases para equilibrio sólido-líquido en sistemas binarios*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia.

⁹⁷ Mukerjee, Madhusree. (1997). *Duro de derretir*. *En: Investigación y Ciencia*, N° XX; p 40.

congelación, aspecto que no suelen destacar los libros de texto⁹⁸. O las figuras de escarcha en las ventanas⁹⁹. O la arqueometalurgia¹⁰⁰.

Ha llegado el momento de detenernos en el sistema agua-cloruro de sodio, el cual nos facilita la integración de varios temas vistos. Para esto, aprovechemos un trabajo interesante del profesor Claudi Mans¹⁰¹, en el que describe algunos fenómenos que acontecen cuando partimos de una salmuera y la sometemos a enfriamiento. Admitamos que nuestra salmuera tiene una concentración inicial del 13 % en peso de cloruro de sodio. ¿Qué sucederá una vez empecemos a enfriarla? Veamos.



La figura adjunta resume el conjunto de los fenómenos básicos involucrados, que son concretamente los siguientes: (1) Enfriamiento de la solución hasta $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$, cuando comienza la congelación. En principio, considerando la constante crioscópica del agua ($1,86\text{ K.kg/mol}$) y la molalidad de nuestra solución, congelaría a unos $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Empero, no hay que olvidar que el cloruro de sodio disocia al ser un compuesto iónico¹⁰². En este momento, la fase sólida consta de agua pura. Es el tramo A de la figura. (2) Como

congela el agua en primer lugar, la solución se va concentrando en cloruro de sodio, lo que aumenta su descenso crioscópico e irá congelando a temperaturas cada vez más bajas. Es el tramo B de la figura, al final del cual la solución salina estará saturada. A partir de aquí, la concentración, junto con la temperatura, se mantiene constante, y hay tres fases: la solución salina saturada, el agua sólida y la sal sólida (su dihidrato, propiamente). Es el tramo C, cuya temperatura es de $-21,12\text{ }^{\circ}\text{C}$, la temperatura eutéctica¹⁰³. Y (3) llega el momento en el cual se acaba la solución saturada y vuelve a bajar la temperatura, quedando un cubo de hielo mezclado con sal sólida. Es el tramo D.

La figura siguiente da cuenta de lo ya dicho con otra representación, el diagrama de fases respectivo.

⁹⁸ Berry, R. Stephen. (1990). *Cuando el punto de fusión y de solidificación no es el mismo*. En: *Investigación y Ciencia*, N° 169; p 58-63.

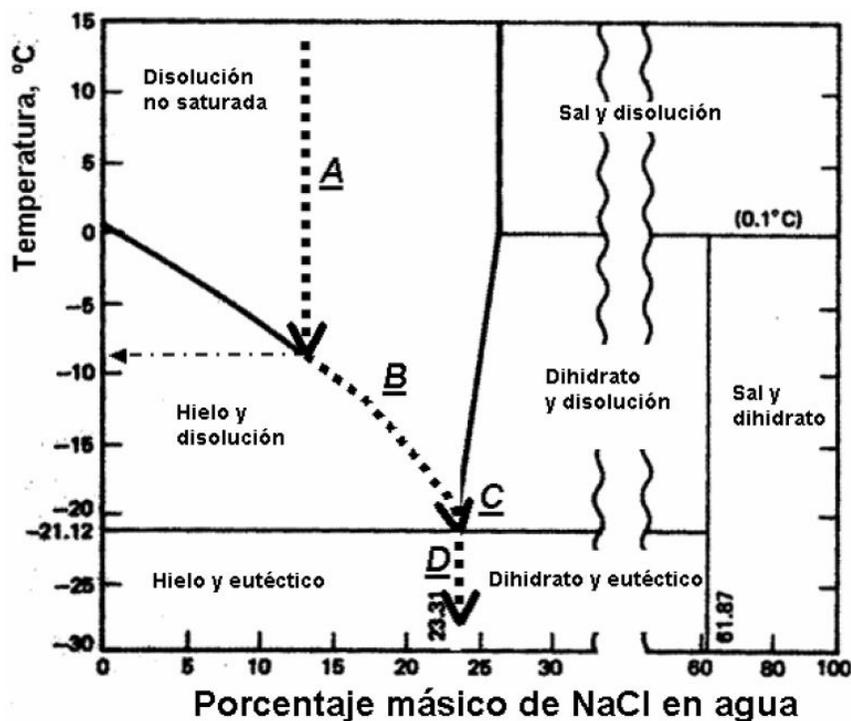
⁹⁹ Walker, Jearl. (1981). *Estudio sobre las figuras de escarcha helada en las ventanas. Y otro tema: un reloj solar de fácil lectura*. En: *Investigación y Ciencia*, n° 53; p 108-114.

¹⁰⁰ Boada, Marc. (2005). *Arqueometalurgia*. En: *Investigación y Ciencia*, N° 342; p 85-87.

¹⁰¹ Mans, Claudi. *Cubitos salados*. <http://www.angel.qui.ub.es/mans/divulgacio.htm>.

¹⁰² Aunque conviene no perder de vista el problema realizado hace rato cuando vimos que el cloruro de sodio podría no disociar en un ciento por ciento.

¹⁰³ Para complementar este tema, he aquí otra buena lectura: Courty, Jean-Michel y Kierlik, Edouard. (2004). *Mezclas frigoríficas*. En: *Investigación y Ciencia*, N° 328; p 84-85.



En resumen, este experimento con una salmuera hace concurrir conceptos como la crioscopia, los equilibrios de fases, la solubilidad y la regla de las fases, entre otros. No está de más su realización. ¿Se comportará igual si cambiamos la concentración inicial de la solución?

A fin de darle un buen cierre a este capítulo, aquí van algunos problemas provocativos, procedentes del texto del profesor Kyle¹⁰⁴, para

ejercitar lo visto a propósito del equilibrio líquido-sólido. Para empezar, este enunciado: *El metano congela a 90,5 K y tiene un calor de fusión de 232 cal/mol. Estime la solubilidad del metano en nitrógeno líquido a 78 K suponiendo que se forma una solución ideal.* De otro lado, por la aparente violación de algún principio termodinámico, amerita abordar este problema: *La solubilidad del bromuro de piridina en cloroformo es 18 % en peso a 0 °C y 10 % en peso a 60 °C. Al parecer, no se forman soluciones sólidas. ¿Es este comportamiento coherente termodinámicamente hablando?*

Aún hay más. Por su conexión con la ley de Henry, no podemos pasar por alto este enunciado: *Para la solubilidad del benceno sólido en propano líquido, se observa que un gráfico de $\ln x_B$ contra $1/T$ es lineal en la región donde x_B tiende a cero. Esto se atribuye al ajuste con la ley de Henry. ¿Cabe esperar tal linealidad? ¿Es posible calcular un efecto térmico a partir de los datos suministrados a continuación? Si es así, identifíquelo y determínelo.*

x_B	0,0543	0,0274	0,0128	0,00736	0,00548
T (K)	205	190	175	165	160

Tampoco podemos dejar de lado una situación con un sistema aleado: *Haga uso de los datos siguientes para calcular el diagrama de fases del sistema aluminio-silicio.*

Sustancia	T_m (K)	L_m (J/mol)	C_P^{L-P} (J/mol.K)	C_P^{S-P} (J/mol.K)
Al (2)	933	10790	31,96	33,72
Si (1)	1685	50550	25,25	28,33

Además, a la temperatura eutéctica de 850 K, hay tres fases en equilibrio: silicio sólido puro, un líquido que contiene 0,122 de fracción atómica de silicio, y una solución sólida que contiene 0,015 de fracción

¹⁰⁴ Kyle, op. cit., p 333-335.

atómica de silicio. Para los coeficientes de actividad de los componentes en solución sólida, considere el siguiente modelo: $RT \ln \Gamma_1 = A(1 - X_1)^2$. Justifique debidamente las suposiciones que estime necesarias.

La literatura de ciencia ficción dura brinda también situaciones llamativas a propósito del equilibrio líquido-sólido. En *Cat's Cradle*, la novela de Kurt Vonnegut, una sustancia hipotética conocida como *hielo nueve*, con propiedades únicas, destruye el mundo. Tal forma del agua sólida tiene un color blanco azul y un punto de fusión de 114,4 °F. Cuando un cristal de dicho hielo se introduce en el océano, éste solidifica al instante. Por su parte, el profesor Charles A. Liberko propone una serie de ejercicios de índole termodinámica aprovechando el relato de Vonnegut¹⁰⁵. De forma más amplia, cabe encontrar un tratamiento más pormenorizado de los usos pedagógicos de la literatura de ciencia ficción en un artículo de mi autoría¹⁰⁶.

¹⁰⁵ Liberko, Charles A. (2004). *Using Science Fiction to Teach Thermodynamics: Vonnegut, Ice-nine, and Global Warming*. En: *Journal of Chemical Education*, 81(4); p 509-512.

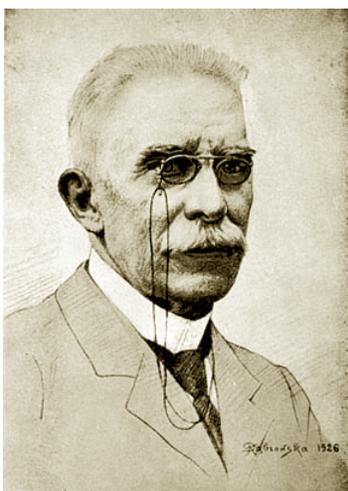
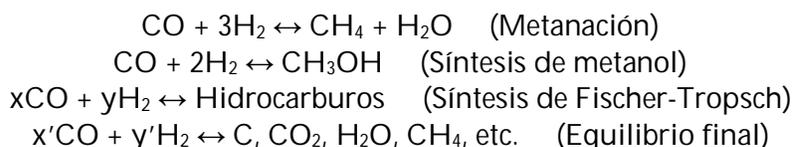
¹⁰⁶ Sierra C., Carlos E. (2007). *Fortalezas epistemológicas y axiológicas de la ciencia ficción: Un Potosí pedagógico mal aprovechado en la enseñanza y divulgación de las ciencias*. En: *Eureka (Revista sobre enseñanza y divulgación de las ciencias)*, 4(1); p 87-105.

CAPÍTULO VI: EQUILIBRIO EN LAS REACCIONES QUÍMICAS: DE PORQUÉ LA ROMA IMPERIAL SE HIZO POLVO

“Por suerte para nosotros, vivimos en un universo en el que las cosas se pueden “reducir” a un pequeño número de leyes de la naturaleza relativamente sencillas. De otro modo, quizás nos habría faltado capacidad intelectual y de comprensión para entender el mundo”. (Carl E. Sagan¹⁰⁷).

El valor agregado en relación con las reacciones químicas

¿Por qué le concedemos un valor a las cosas desde el punto de vista industrial? ¿Por qué estimamos más valioso un hidrocarburo que el anhídrido carbónico? Bien, en dos palabras, por su mayor contenido energético, o, más bien, exergético, especie de ídolo de la civilización industrial. Y esto se refleja en la forma de abordar el análisis, tanto termodinámico como cinético, de las reacciones químicas. Por ejemplo, pensemos en el siguiente conjunto de reacciones para los mismos reactivos:



Desde el punto de vista cinético, no todas las reacciones químicas son igual de rápidas o de lentas. Incluso, podemos alterar la velocidad de una reacción jugando con sus condiciones de presión, temperatura y catálisis. Desde luego, para un conjunto de ecuaciones como el anterior, nos podrá interesar alguna reacción en particular porque produce cierta sustancia de alto valor exergético, como algún hidrocarburo o el metanol. Si es así, procuraremos favorecer el aumento de su velocidad en relación con las demás reacciones, las cuales despreciaremos a la hora de plantear cálculos de composiciones en el equilibrio una vez alcanzado para la reacción favorecida. Así las cosas, cuando centramos el análisis en una reacción dada, estamos ante una situación de *equilibrio químico restringido*. Empero, la última reacción del conjunto mostrado transcurre sin cortapisas, se permite que el monóxido de carbono y el hidrógeno reaccionen de forma que produzcan todas las sustancias a que puedan dar lugar. En tal caso, la situación de equilibrio

¹⁰⁷ Sagan, Carl E. (1997). *El mundo y sus demonios: La ciencia como una luz en la oscuridad*. Bogotá: Planeta. p 300.

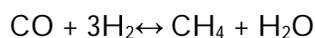
concomitante lo será de *equilibrio final o irrestricto*. En lo que seguirá, trataremos de situaciones de equilibrio químico restringido¹⁰⁸.

Estequiometría generalizada

Comencemos por la representación de una reacción química: $\sum v_i A_i = 0$. Aquí, A_i representa una especie química (reactivo o producto) y v_i es el correspondiente coeficiente estequiométrico, el cual es positivo para un producto y negativo para un reactivo. Por su parte, el cambio en el número de moles de cada especie química a causa de la reacción está dado por:

$$dn_1/v_1 = dn_2/v_2 = \dots = dn_i/v_i = d\alpha$$

En la expresión previa, ha hecho su aparición el *alcance de la reacción* (α), el cual facilita con frecuencia los cálculos estequiométricos. A guisa de ejemplo, tomemos en cuenta la siguiente reacción:



En esta reacción, tenemos que:

$$\begin{aligned} A_1 &= \text{CO} & A_2 &= \text{H}_2 & A_3 &= \text{CH}_4 & A_4 &= \text{H}_2\text{O} \\ v_1 &= -1 & v_2 &= -3 & v_3 &= 1 & v_4 &= 1 \\ dn_1/(-1) &= dn_2/(-3) = dn_3/1 = dn_4/1 = d\alpha \end{aligned}$$

Esto nos permite expresar las moles de cada especie en el estado de equilibrio en relación con el inicio de la reacción:

$$\begin{aligned} \int_{n_{01}}^{n_{E1}} dn_1 &= -\int_0^{\alpha} d\alpha & n_{E1} &= n_{01} - \alpha \\ \int_{n_{02}}^{n_{E2}} dn_2 &= -3\int_0^{\alpha} d\alpha & n_{E2} &= n_{02} - 3\alpha \\ \int_{n_{03}}^{n_{E3}} dn_3 &= \int_0^{\alpha} d\alpha & n_{E3} &= n_{03} + \alpha \\ \int_{n_{04}}^{n_{E4}} dn_4 &= \int_0^{\alpha} d\alpha & n_{E4} &= n_{04} + \alpha \end{aligned}$$

¹⁰⁸ Fuente de la fotografía de Le Châtelier: http://www.uned.es/pfp-evolucion-historica-principios-quimica/images/Temas/08/Le_Chatelier.gif.

La condición de equilibrio para una reacción química

Recordemos la ecuación fundamental:

$$dG = VdP - SdT + \sum \hat{\mu}_i dn_i$$

Al combinarla con $dn_i = \nu_i d\alpha$, queda así:

$$dG = VdP - SdT + (\sum \nu_i \hat{\mu}_i) d\alpha$$

Cuando se alcanza el equilibrio, se cumple que $dG_{T,P} = 0$, por lo que $\sum \nu_i \hat{\mu}_i = 0$. En principio, esta última expresión constituye el criterio de equilibrio para una reacción química, si bien es poco práctico en cuanto a su manejo, lo que torna sensato transformarlo otro poco. Para esto, recordemos también que:

$$\hat{\mu}_i = \mu_i + RT \ln \hat{a}_i$$

Al incorporar esta expresión en el criterio antedicho, obtenemos la siguiente:

$$\begin{aligned} \sum \nu_i \mu_i + RT \sum \nu_i \ln \hat{a}_i &= 0 \\ (\sum \nu_i \mu_i) / RT &= -\ln \prod \hat{a}_i^{\nu_i} \end{aligned}$$

En lo precedente, cabe distinguir el cambio estándar de la función de Gibbs de la reacción:

$$\Delta G^0 = \sum \nu_i \mu_i$$

Por su parte, el argumento de la función logaritmo neperiano es la constante de equilibrio:

$$K = \prod \hat{a}_i^{\nu_i}$$

Con estas convenciones, el criterio de equilibrio para una reacción química queda finalmente como:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Acerca de los estados estándar

Con motivo de los fenómenos térmicos en soluciones, tuvimos que tratar algo de los estados estándar a propósito de los diagramas entalpía-composición. Ahora, toca hacer lo propio en lo tocante al manejo de la constante de equilibrio químico. De entrada, precisemos que la constante aludida no es precisamente una constante, pues, depende de la temperatura como veremos dentro de poco. Pero, así quedó su denominación.

En general, la especificación de estados estándar es arbitraria, aunque conviene adoptar los que siguen dada la comodidad del uso de la información termoquímica disponible: (1) en el caso de *gases*, el estado estándar usual es el gas puro a la temperatura de la reacción y a una presión tal que la fugacidad sea 1 atm; (2) en el caso de *líquidos y sólidos*, se prefiere como estado estándar la sustancia pura a la temperatura de la reacción y a una presión de 1 atm. Obsérvese que son dos estados estándar distintos. Ahora bien, ¿qué es lo que subyace en estados estándar como éstos?

En ambos estados estándar, si nos fijamos bien, la presión ha quedado fija en un valor determinado, mas no así la temperatura por ser la de la reacción. De esta forma, las propiedades de una sustancia en el estado estándar dependen nomás del estado de agregación y de la temperatura. Y, una vez especificado así mismo el estado de agregación de los reactivos y los productos, el cambio de la función de Gibbs estándar de la reacción depende tan sólo de la temperatura. De aquí que la "constante" de equilibrio varíe sólo con la temperatura de la reacción.

Una advertencia: es usual que los datos termoquímicos estén tabulados a 298,15 K, pero ello no significa que ésta sea la única temperatura posible para un estado estándar. Por lo demás, a partir de los datos existentes a 298,15 K, es posible el cálculo de propiedades a otras temperaturas. Para muestra un botón, el calor de reacción.

Dependencia de la temperatura de la constante de equilibrio

Tras lo anterior, deduzcamos ahora la dependencia de la constante de equilibrio con respecto a la temperatura. Partamos de la expresión obtenida para la constante:

$$\Delta G^0 / RT = \sum (v_i \mu_i / RT) = -\ln K$$

Acto seguido, la derivamos con respecto a la temperatura:

$$d(\Delta G^0 / RT) / dT = (1/R) \sum v_i (d(\mu_i / T) / dT) = -d \ln K / dT$$

De la termodinámica de sustancias puras, se tiene que:

$$d(\mu_i / T) / dT = -h_i / T^2$$

De este modo, nuestra expresión nos queda así:

$$d(\Delta G^0 / RT) / dT = -(1/RT^2) \sum v_i h_i = -d \ln K / dT$$

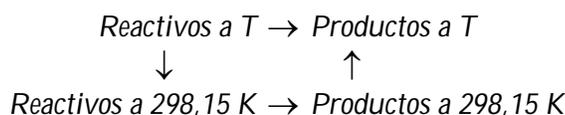
La cantidad $\sum v_i h_i$ no es otra cosa que la diferencia entre las entalpías de estado estándar de los productos y las de los reactivos, es decir, el cambio de entalpía, o calor, estándar para la reacción, ΔH^0 . Por lo tanto:

$$d \ln K / dT = \Delta H^0 / RT^2$$

Esta expresión nos dice que, si la reacción es exotérmica, la constante de equilibrio disminuye con el aumento de la temperatura. En cambio, si es una reacción endotérmica, la constante de equilibrio aumenta con el aumento de la temperatura. Para una situación límite en la cual podamos suponer en forma razonable que el calor estándar de reacción es constante con la temperatura, la integración de la última ecuación conduce a esta ley sencilla para una gama pequeña de temperatura:

$$\ln(K / K_1) = (\Delta H^0 / R)(1/T_1 - 1/T)$$

Pero, ¿y si la gama de temperatura no es pequeña? En este caso, el calor estándar de reacción varía con la temperatura. Para una mejor comprensión de esto, tengamos en cuenta las siguientes rutas alternas:



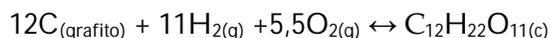
En forma matemática, lo previo queda expresado en la siguiente forma:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H_{298,15K}^0 + \int_{298,15K}^T (\sum v_i C_{p_i}^0) dT$$

Esta ecuación lleva implícita la consideración de que tanto los reactivos como los productos no cambian de estado de agregación entre 298,15 K y T . Desde luego, para los fines de la resolución de la integral indicada, es menester la información atinente a las capacidades caloríficas de los reactivos y los productos. A su vez, para el cálculo del calor estándar de reacción a 25 °C, se precisan las entalpías estándar de formación de los productos y los reactivos. Una vez resuelta la integral antedicha en un problema concreto, vendrá la resolución de una segunda integral con motivo de la integración de la ley ya deducida más arriba:

$$d \ln K / dT = \Delta H^0(T) / RT^2$$

¿Por qué las entalpías estándar de formación, además de las energías libres de formación, tanto de los reactivos como de los productos, sirven para evaluar los cambios de la entalpía y de la función de Gibbs de las reacciones químicas? Pensemos en la sacarosa a guisa de ejemplo. Teóricamente hablando, su formación a partir de sus elementos en su estado de agregación más estable, se expresa así:



Con mayor precisión, destaquemos que la forma alotrópica del carbono llamada grafito es más estable que el diamante o el carbono amorfo. A su vez, los gases biatómicos mostrados son más estables que sus formas monoatómicas. Para la reacción de formación mostrada, el cambio de la entalpía es el siguiente:

$$\Delta H_{f, Sacarosa} = (1)H_{sacarosa} - (12)H_{C(\text{grafito})} - (11)H_{H_2(g)} - (5,5)H_{O_2(g)}$$

Ahora bien, establezcamos, de manera arbitraria, que las entalpías de los elementos químicos, en su estado de agregación más estable, a una temperatura de 25 °C, son cero. Por ende, nos queda que:

$$H_{Sacarosa} = \Delta H_{f, sacarosa}$$

Y, por el estilo, con la función de Gibbs. Este estado estándar tan especial facilita el cálculo de los cambios de la entalpía y de la función de Gibbs de cualquier reacción química a condición que dispongamos de información en materia de las propiedades de formación de las sustancias. Botón de muestra, el manual de Carl L. Yaws citado hace algún rato es una buena fuente al respecto¹⁰⁹. En tablas como las de este manual, encontramos la fórmula y el nombre de la sustancia, amén de los datos indispensables para el cálculo de las propiedades de formación a cualquier temperatura dentro de la gama de validez establecida para las correlaciones acopiadas.

Equilibrios químicos homogéneo y heterogéneo

Según la índole de la reacción, la expresión de la constante de equilibrio adopta una presentación característica. En primera instancia, pensemos en una *reacción homogénea*, esto es, cuando los reactivos y los productos conforman una sola fase. Por ejemplo, una reacción química en fase gaseosa, en la que K está dada por, a fuer del estado estándar respectivo:

$$K = \prod \hat{f}_i^{v_i} = \prod (Py_i \hat{\phi}_i)^{v_i}$$

Si las presiones son bajas, la ecuación previa se simplifica a:

$$K = \prod (Py_i)^{v_i} = P^{\sum v_i} \prod y_i^{v_i}$$

Por su parte, cuando los reactivos y los productos pueden estar en varias fases, estaríamos ante un *equilibrio químico heterogéneo*. En tal situación, llamaremos *fases condensadas puras* a aquellas que sean o líquidas o sólidas para componentes puros. Cuando se trata de una fase tal, recordemos que se cumple lo siguiente:

$$RTd \ln f = VdP$$

¹⁰⁹ Carl L. Yaws, op. cit.

Si integramos la ecuación anterior desde el estado estándar hasta el estado de equilibrio, obtenemos, tomando la fase condensada como incompresible:

$$RT \int_{f^0}^f d \ln f = \int_{1 \text{ atm}}^P V dP$$

$$RT \ln(f / f^0) = RT \ln a = V(P - 1)$$

$$a = \exp(V(P - 1) / RT)$$

Cuando la presión es baja, la actividad de una fase condensada pura está cercana a la unidad, hecho que ayuda a simplificar los cálculos en tal situación.

Visto lo anterior, aclarámoslo con algunos ejemplos. Del texto de Kyle, tomemos el siguiente enunciado¹¹⁰: *El fluoruro de hidrógeno se asocia en la fase gaseosa, y se consideran dos posibilidades: $4\text{HF} \leftrightarrow \text{H}_4\text{F}_4$ ó $6\text{HF} \leftrightarrow \text{H}_6\text{F}_6$. A fin de someter a prueba estas dos posibilidades, se midieron las densidades del vapor de fluoruro de hidrógeno:*

T (°C)	P (atm)	ρ (g/l)
25	1,4	3,800
50	2,8	5,450
50	1,4	1,399
100	5,6	3,978

¿Concuerdan estos datos con alguna de las reacciones precedentes?

De entrada, observemos que las presiones son bajas para efectos prácticos, por lo que le sacaremos partido a la ecuación de los gases ideales en lo que fuere menester. Desde luego, estamos ante dos hipótesis y entra en juego el principio dialéctico del método científico, de suerte que sólo conservaremos la hipótesis que respalden los datos experimentales. Por su parte, la densidad de la fase vapor, por ser una mezcla, está dada, para la primera hipótesis, por:

$$\rho = PM / RT = (P / RT)(y_1 M_1 + (1 - y_1) M_2)$$

En donde M es el peso molecular de la mezcla gaseosa, y M_1 y M_2 son los pesos moleculares del HF y del H_4F_4 , respectivamente. Por supuesto, y_1 es la fracción molar del HF. De la ecuación previa, podremos calcular dicha fracción molar para los cuatro puntos de datos de la tabla. Una vez hecho esto, podremos hallar las cuatro constantes de equilibrio correspondientes según:

$$K = (1 - y_1) / y_1^4 P^3$$

Aquí, la presión debe estar en atmósferas. ¿Por qué? ¿Qué pasaría si usamos otras unidades para la presión?

En cuanto a la segunda hipótesis, la densidad de la fase vapor es:

$$\rho = (P / RT)(y_1 M_1 + (1 - y_1) M_3)$$

¹¹⁰ Kyle, op. cit., p 399.

En donde M_3 es el peso molecular del H_6F_6 . Del mismo modo que en la primera hipótesis, de la última ecuación, obtendremos las fracciones molares del HF para los cuatro puntos de datos y las correspondientes constantes de equilibrio. Éstas según:

$$K = (1 - y_1) / y_1^6 P^5$$

Ahora, ¿cuál será la hipótesis más razonable? En suma, aquella que presente los mismos valores de K para los dos puntos centrales de la tabla. ¿Por qué? Bien, ruego al lector que tenga la bondad de realizar los cálculos para el diagnóstico previo.

Procedamos ahora con otra situación de equilibrio químico homogéneo¹¹¹, así mismo llamativa: *Se investigará el equilibrio con respecto a la reacción $A(g) + B(g) \leftrightarrow C(g)$ por medio de la medición del cambio de volumen que acompaña a la reacción. La temperatura y la presión se mantienen constantes y se registran los volúmenes inicial y final del sistema reactivo. Se hicieron tres pruebas y se resumen en la tabla adjunta. ¿Se ha establecido el equilibrio? Si es así, ¿cuál es el valor de K ?*

P (mmHg)	y_{A0}	y_{B0}	y_{C0}	V_i (cm ³)	V_f (cm ³)
500	0,5	0,5	0	200	150
600	0,333	0,667	0	300	233
600	0	0	1,0	200	293

De nuevo, tenemos presiones bajas, por lo que aprovecharemos la ecuación de los gases ideales en nuestro provecho. Además, nos apoyaremos en el alcance de la reacción para facilitar así

mismo los cálculos de nuestro interés. En lo esencial, queremos hallar K para cada prueba y así concluir al respecto. Ilustrémoslo para la primera y el lector habrá de encargarse de lo atinente a las otras dos.

En primer lugar, establezcamos la expresión básica para K :

$$K = y_{CE} / (y_{AE} y_{BE} P)$$

A su vez, $y_{AE} = n_{AE} / n_{TE}$, $y_{BE} = n_{BE} / n_{TE}$, y $y_{CE} = n_{CE} / n_{TE}$. Desde luego, $n_{TE} = n_{AE} + n_{BE} + n_{CE}$. En términos del alcance de la reacción, tenemos que:

$$\begin{aligned} n_{AE} &= n_{A0} - \alpha & n_{BE} &= n_{B0} - \alpha & n_{CE} &= n_{C0} + \alpha \\ n_{TE} &= n_{A0} + n_{B0} + n_{C0} - \alpha \\ K &= (1/P)(n_{C0} + \alpha)(n_{A0} + n_{B0} + n_{C0} - \alpha) / ((n_{A0} - \alpha)(n_{B0} - \alpha)) \end{aligned}$$

Hasta aquí no hemos particularizado todavía para prueba alguna. Para la primera, destaquemos que $n_{A0} = n_{B0}$, y que $n_{C0} = 0$. Así las cosas, se tiene lo que sigue:

$$K = (1/P)\alpha(2n_{A0} - \alpha) / (n_{A0} - \alpha)^2$$

De la ecuación de estado para los gases ideales, podemos afirmar que:

¹¹¹ Kyle, *ibíd.*, p 400.

$$\begin{aligned}
 PV_I &= (n_{A0} + n_{B0} + n_{C0})RT = 2n_{A0}RT \\
 PV_F &= n_{TE}RT = (n_{A0} + n_{B0} + n_{C0} - \alpha)RT = (2n_{A0} - \alpha)RT \\
 (2n_{A0} - \alpha) / 2n_{A0} &= V_F / V_I = 150 / 200 = 3 / 4 \\
 n_{A0} &= 2\alpha
 \end{aligned}$$

Por último, para la primera prueba, obtenemos esto: $K = 3 / P = 4,56$.

Con similar enfoque, se deduce K para las otras pruebas. Para ambas, se demuestra que el valor de K es prácticamente el mismo que acabamos de obtener. Y, al ser igual la temperatura para las tres pruebas, se concluye que se ha establecido el equilibrio.

En este orden de ideas, conmutemos al equilibrio químico heterogéneo. Por lo pronto, abordemos este primer enunciado¹¹²: *Para la reacción $2Ca(l) + ThO_2(c) \leftrightarrow 2CaO(c) + Th(c)$: $\Delta G^0 = -3,4 \text{ kcal/mol}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\Delta G^0 = -2,0 \text{ kcal/mol}$ a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Estime la temperatura máxima a la cual el $Ca(l)$ reducirá al $ThO_2(c)$. Suponga que todas las fases condensadas son puras.*

De entrada, señalemos que hay cuatro fases condensadas. Denotemos el $Ca(l)$ con el subíndice 1; el $ThO_2(c)$ con el 2; el $CaO(c)$ con el 3; y el $Th(c)$ con el 4. Así las cosas, para la reacción señalada:

$$K = a_3^2 a_4 / (a_1^2 a_2)$$

En cuanto a la información termoquímica suministrada, nos permite calcular K para las temperaturas indicadas. En efecto:

$$K = \exp(-\Delta G^0 / RT)$$

Respectivamente, llegamos a esto: $K = 3,83$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; $K = 1,98$ a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Deseamos estimar la temperatura máxima a la cual la reacción aún transcurre hacia la derecha. Si observamos con cuidado, la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura, algo propio de una reacción exotérmica. De este modo, una temperatura máxima implica una constante de equilibrio mínima. Si las fases condensadas se suponen puras y la presión baja, las diversas actividades serán cercanas a la unidad. En tal caso, la constante de equilibrio valdrá uno, el menor valor posible dadas las circunstancias.

Al ser un cálculo estimativo, es buena idea hacer uso de la siguiente expresión:

$$\ln(K_2 / K_1) = (\Delta H^0 / R)(1/T_1 - 1/T_2)$$

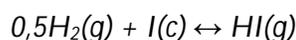
¹¹² Kyle, *ibíd.*, p 401.

Con esta ecuación, podremos calcular el calor estándar de reacción. En concreto, K_1 es 3,83; K_2 , 1,98; T_1 , 1273,15 K; y T_2 , 1473,15 K. El valor de R : 1,987 cal/mol.K. Así, $\Delta H^0 = -12,3$ kcal/mol. Acto seguido, establecemos que:

$$\ln(K_{MIN} / K_1) = (\Delta H^0 / R)(1/T_1 - 1/T_{MAX})$$

Para el valor de K_{MIN} igual a uno, la temperatura máxima es 1759,28 K ó 1486,13 °C. Pero, ¿por qué cabe considerarla como la temperatura máxima hasta la cual la reacción puede transcurrir hacia la derecha? Por un instante, supongamos una temperatura mayor a la máxima. En tal caso, la constante de equilibrio sería menor que uno, hecho sólo posible si disminuye la actividad de los productos, o aumenta la de los reactivos, o ambas a la vez, situación compatible, a todas luces, con el desplazamiento de la reacción hacia la izquierda.

El siguiente problema es sencillamente fascinante¹¹³: *Un cilindro ajustado con un pistón móvil contiene 1 at-g de yodo sólido a 10 °C. Con la temperatura mantenida constante, se admite lentamente hidrógeno gaseoso a 10 °C a una velocidad estacionaria, mientras el pistón retrocede a fin de mantener la presión total en 20 mmHg. ¿Cuántas moles de H_2 se añaden antes de que la fase sólida desaparezca? A 10 °C, $\Delta G^0 = 0$ para la siguiente reacción:*



La presión de vapor del yodo a 10 °C es 0,0808 mmHg. El yodo existe en la fase vapor como I_2 .

Sea el subíndice 1 para el H_2 , el 2 para el I , el 3 para el HI , y el 4 para el I_2 . Comencemos por establecer la expresión básica para la constante de equilibrio correspondiente para presiones bajas:

$$K = y_{3E} P^{0,5} / y_{1E}^{0,5}$$

$$y_{1E} + y_{3E} + y_{4E} = 1$$

Aquí, ha quedado con un valor de uno la actividad de la fase condensada pura presente, el $I(c)$. En lo que sigue, no perdamos de vista que la fase gaseosa, en el equilibrio, está compuesta por H_2 , HI e I_2 . Obviamente, $K = 1$ en nuestro caso. Por otro lado, no pasemos por lo alto lo siguiente:

$$y_{4E} = P_4^{SAT} / P = 0,0808 / 20 = 0,00404.$$

A estas alturas, es fácil calcular las dos fracciones molares restantes. Ahora, es oportuno plantear un balance de materia para el yodo, así:

$$n_{3E} + 2n_{4E} = 1$$

Y, claro está, se cumple también lo siguiente:

¹¹³ Kyle, *ibíd.*, p 401.

$$y_{1E} = n_{1E} / (n_{1E} + n_{3E} + n_{4E})$$

$$y_{3E} = n_{3E} / (n_{1E} + n_{3E} + n_{4E})$$

Al resolver el terceto constituido por las últimas tres ecuaciones, tendremos los números de moles respectivos. Finalmente, la cantidad de H₂ añadida, en moles, estará dada por la siguiente expresión:

$$n_{1,añadidas} = n_{1E} + n_{1,consumidas} = n_{1E} + 0,5n_{3E}$$

Como buen cierre de este aparte, planteo una situación harto sugestiva: comience el lector por procurarse un relato de Isaac Asimov titulado *Padre fundador*. Una vez que lo haya leído con detenimiento, aborde la siguiente cuestión: ¿Es posible la terraformación del planeta del relato con base en el método empleado por los protagonistas? Desde luego, ha de apoyar su respuesta sobre cálculos rigurosos, no sobre la base de meras elucubraciones propias del pensamiento mágico. Puede serle de utilidad un artículo de autoría de Jodye I. Selco¹¹⁴.

Equilibrio químico en solución

En honor a la verdad, cuando vimos lo del equilibrio químico homogéneo, abordamos una situación con soluciones de por medio, gaseosas por lo general. Pero, bueno, al hablar de soluciones de una forma más amplia, cambia un poco la forma de expresar la constante de equilibrio, como sigue:

$$K = \prod \hat{a}_i^{v_i} = \prod x_i^{v_i} \prod \gamma_i^{v_i}$$

Desde luego, se mantienen en esto las limitaciones de información consabidas para los coeficientes de actividad. Ahora bien, cuando, en particular, se trata de soluciones acuosas, se prefiere el manejo de la concentración en términos de molalidad en vez de la fracción molar. Si, además, es pertinente el uso de la ley de Henry, convendrá transformarla en conformidad con lo que acabamos de decir. Así, para una solución diluida, tenemos que:

$$\hat{f}_i^L = K_i x_i = K_i n_i / (n_i + n_{\text{solvente}}) \approx K_i n_i / n_{\text{solvente}} = K_i M_{\text{solvente}} n_i / w_{\text{solvente}}$$

Para una base de cálculo de 1000 g de solvente, la expresión anterior queda así:

$$\hat{f}_i^L = K'_i m_i$$

En donde $K'_i = K_i M_{\text{solvente}}$. Ahora, cuando la solución no es diluida, es menester la presencia del coeficiente de actividad:

¹¹⁴ Selco, Jodye I. (1995). *Chemical Thermodynamics on Mars*. En: *Journal of Chemical Education*, 72(7); p 599-601.

$$\hat{f}_i^L = K_i x_i \gamma_i^* = K_i' m_i \gamma_i^\square$$

En esta ecuación, γ_i^* y γ_i^\square son coeficientes de actividad referidos a la ley de Henry, pero, en relación con distintas escalas de concentración, esto es, aquel con respecto a la fracción molar y éste está referido a la molalidad. Sin más ambages, pasemos a unos cuantos problemas ilustrativos a este respecto. En primer lugar, un enunciado de sabor bioquímico patente¹¹⁵: *Las proteínas en su estado nativo existen como estructuras tridimensionales altamente ordenadas. Al calentar, estas estructuras se convierten en cadenas aleatorias similares a polímeros ordinarios, un proceso conocido como desnaturalización. A pesar de los muchos intermediarios posibles, el proceso puede entenderse en términos de un modelo de reacción de dos estados: $N \leftrightarrow D$, en donde N representa el estado nativo y D el estado desnaturalizado.*

A partir de mediciones espectrofotométricas en solución acuosa diluida, se ha investigado la desnaturalización de la proteína quimotripsinógeno en la gama de temperatura de 0 a 80 °C y se reporta el siguiente cambio de la función de Gibbs estándar para la reacción $N \leftrightarrow D$:

$$\Delta G^0 = 121700 - 2248T + 11,57T^2 - 0,01783T^3$$

En donde ΔG^0 está en cal/mol y T está en K. Calcule: (a) La temperatura a la cual la proteína existe como 99 % de N ; (b) la temperatura a la cual la proteína existe como 99 % de D ; y (c) el ΔH^0 correspondiente a la parte (b).

Para esta situación, la constante de equilibrio queda:

$$K = \hat{a}_D / \hat{a}_N = (x_D / x_N)(\gamma_D / \gamma_N)$$

Puesto que ambas formas tridimensionales del quimotripsinógeno comparten la misma composición química, es razonable pensar que forman una solución ideal. Así:

$$K = x_D / x_N$$

Para el numeral (a), $x_D = 0,01$. Luego: $K = 1/99$. Para el numeral (b), $x_D = 0,99$. Por tanto: $K = 99$. En suma, para ambos casos, en forma respectiva:

$$121700 - 2248T + 11,57T^2 - 0,01783T^3 = -1,987T \ln(1/99)$$

$$121700 - 2248T + 11,57T^2 - 0,01783T^3 = -1,987T \ln 99$$

Tras resolver las últimas dos ecuaciones, obtenemos respectivamente: 319,8 K para la parte (a) y 334,6 K para la parte (b), respuestas lógicas desde el punto de vista de la índole del proceso de desnaturalización, esto es, a mayor temperatura, mayor grado de desnaturalización.

En cuanto al numeral (c), no olvidemos que $d \ln K / dT = \Delta H^0 / RT^2$. Luego:

¹¹⁵ Kyle, op. cit., p 406-407.

$$\Delta H^0 = RT^2 d \ln K / dT$$

$$\Delta H^0 = 121700 - 11,57T^2 + 0,03566T^3$$

Para la situación (b), esto conduce a un ΔH^0 de 162,21 kcal/mol. De nuevo, una respuesta lógica habida cuenta que la desnaturalización térmica requiere el suministro de energía en forma de calor.

En este orden de ideas, nos ocuparemos ahora de este otro problema¹¹⁶: *Se ha hecho una investigación de la siguiente reacción que ocurre en solución diluida:*



Catalizada por la enzima alcohol deshidrogenasa, la reacción produce las siguientes concentraciones de equilibrio:

T (°C)	pH	[NADH]=[acetaldehído]	[NAD ⁺]	[Etanol]	Emplee estos datos para determinar ΔG^0 y ΔH^0 a 298,15 K para la reacción dada.
10,6	7,680	96,5 μM	225,1 μM	324,2 mM	
17,35	7,658	91,6	229,9	194,9	
34,6	7,571	162,2	154,3	389,0	
42,8	7,568	133,4	188,1	128,9	

Para soluciones diluidas, destaquemos que podemos aproximar una concentración en escala de molaridad a molalidad. Así, las concentraciones de la tabla dadas como micromolaridad serán micromolalidades. Por el estilo, las milimolaridades serán milimolalidades. De otro lado, la nomenclatura "a0" para cada reactivo y producto atañe a un estado estándar ligado a la ley de Henry, el cual está definido así: *Una molalidad de uno para una solución hipotética en la cual el soluto obedece la ley de Henry en toda la gama de molalidad desde cero hasta uno.* En otras palabras, esto se refiere al estado estándar ligado a K_i' .

Resumiendo hasta aquí: contamos con las molalidades del NADH (1), del etanol (2), del NAD⁺ (3) y del acetaldehído (4). Resta añadir las del ión hidrógeno (5): 10^{-pH} . De esta suerte, podemos calcular la constante de equilibrio para las cuatro temperaturas indicadas, según:

$$K = m_3 m_4 m_5 / (m_1 m_2)$$

Claro está, hemos dejado los valores de los cinco coeficientes de actividad correspondientes, según la ley de Henry, como uno. En fin, en este punto, es posible conocer las cuatro constantes de equilibrio de marras. Acto seguido, bien podemos hallar, mediante análisis de regresión, una función de K con respecto a la temperatura. Luego, deducir la siguiente derivada: $d \ln K / dT$. Y, así:

$$\Delta H^0 = RT^2 d \ln K / dT$$

¹¹⁶ Kyle, *ibíd.*, p 407.

Por supuesto, evaluamos esta última expresión a una temperatura de 298,15 K. Finalmente, con el valor de K a esta temperatura, calculamos ΔG^0 según:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Redondeemos esta parte con un tercer enunciado¹¹⁷: *La reacción de descomposición $A \leftrightarrow B + C$ se lleva a cabo en el estado líquido a 100 °C. La constante de equilibrio para la reacción a dicha temperatura es $K = 2$, en donde todos los estados estándar son líquidos puros a 100 °C. Las presiones de vapor son $P_A^{SAT} = 5 \text{ atm}$, $P_B^{SAT} = 20 \text{ atm}$, y $P_C^{SAT} = 2 \text{ atm}$. Calcule la presión de equilibrio para esta reacción a 100 °C y la composición de la fase líquida y la fase vapor para las siguientes suposiciones: todos los vapores y sus mezclas son ideales, el líquido B es completamente inmisible con mezclas de los líquidos A y C, la mezcla líquida A-C es ideal.*

De entrada, notemos que este problema ilustra el nexo entre los cálculos de equilibrio de fases y los de equilibrio químico.

La constante de éste está dada por $K = a_B \hat{a}_C / \hat{a}_A = (1 - x_A) / x_A = 2$. De aquí, $x_A = 1/3$ y $x_C = 2/3$. En cuanto al equilibrio líquido-vapor, tenemos:

$$\begin{aligned} y_A P &= x_A P_A^{SAT} \\ (1 - y_A - y_C) P &= P_B^{SAT} \\ y_C P &= x_C P_C^{SAT} \end{aligned}$$

De la solución del sistema de ecuaciones previo, obtenemos: $P = 23 \text{ atm}$, $y_A = 5/69$, $y_B = 20/23$ y $y_C = 4/69$.

¿Por qué se hizo polvo la Roma imperial?

Roma fue una urbe magnífica. Con el paso de la república al imperio, mutó sus modestas edificaciones de madera por espléndidos edificios de mármol. También, es famosa la historia acerca de su incendio, que destruyó 18 de sus 24 barrios. Tradicionalmente, se le echa la culpa del mismo al cruel Nerón. A lo mejor no fue cierto y se trata de una calumnia propiciada por Suetonio. De aquí pasamos a este enunciado¹¹⁸: *Determine la estabilidad del carbonato de calcio a condiciones ambiente. También, determine la temperatura a la cual debe calentarse a presión atmosférica mediante contacto directo con gas de combustión que contiene 15% de CO_2 a fin de producir cal.*

He aquí la reacción asociada: $\text{CaCO}_{3(c)} \leftrightarrow \text{CaO}_{(c)} + \text{CO}_{2(g)}$. Para la misma, contamos con estos datos de funciones de Gibbs y entalpías de formación a 25 °C:

Sustancia	ΔG_f (cal/mol)	ΔH_f (cal/mol)
$\text{CaCO}_3(c)$	-269780	-288450

¹¹⁷ Kyle, ibíd., p 404.

¹¹⁸ Kyle, ibíd., p 361.

CaO(c)	-144400	-151900	A tal temperatura, podemos hallar la constante de equilibrio, así:
CO ₂ (g)	-94258	-94051	

$$-RT \ln K = \Delta G^0$$

$$-(1,987)(298,15) \ln K_{298,15K} = -144400 + (-94258) - (-269780)$$

De lo anterior: $K_{298,15K} = 1,5(10^{-23})$. Por otro lado, usando el subíndice 1 para el CaCO₃(c), el 2 para el CaO(c), y el 3 para el CO₂(g): $K = a_2 a_3 / a_1 = P_3$. En ésta, se consideraron fases condensadas puras y presiones bajas. En particular, a 25 °C, se aprecia que $P_3 = 1,5(10^{-23})$ atm cuando hay equilibrio. De otro lado, la presión parcial del CO₂ en la atmósfera es de unas $3(10^{-4})$ atm, lo que implica, en virtud del principio de Le Chatelier, que la reacción transcurre hacia la izquierda, por lo que el carbonato de calcio es estable a temperatura ambiente en una atmósfera normal. En otras palabras, las edificaciones de mármol de la gran Roma no tendrían problemas para su debida conservación. Pero, ¿qué sucederá si la composición de la atmósfera cambia en virtud de un incendio? Si postulamos que se produzca cal, la reacción transcurrirá hacia la derecha. En tal caso, $K = P_3 \geq 0,15$. Dado que la temperatura es alta, precisaremos una ecuación de capacidad calorífica. Hela aquí:

$$C_p^0 = A + B(10^{-3})T + C(10^5)T^{-2}$$

Las constantes de la misma son:

Sustancia	A	B	C	Considerando la variación de ΔH^0 con la temperatura, obtenemos que:
CaO(c)	11,86	1,08	-1,66	
CaCO ₃ (c)	24,98	5,24	-6,20	
CO ₂ (g)	10,55	2,16	-2,04	

$$\Delta H^0 = 44193 - 2,57T - (10^{-3})T^2 - 2,5(10^5)/T$$

$$1,987 \ln K = 57411 - 44193/T - 2,57 \ln T - (10^{-3})T + 1,25(10^5)/T^2$$

Tras resolver la última ecuación, para un valor de K de 0,15, se obtiene que $T = 1042$ K, una temperatura propia de un incendio. Por ser la reacción endotérmica, si aumentamos esta temperatura, aumentaría la constante de equilibrio, por lo que, a fuer del principio de Le Chatelier, deberá aumentar la presión parcial del CO₂, cosa posible si se descompone más carbonato de calcio. En suma, a partir de 1042 K, con un 15% molar de CO₂ en la atmósfera, Roma termina haciéndose polvo.

Cerremos con un par de problemas propuestos. He aquí el primero¹¹⁹: *La investigación científica atribuye a una liberación repentina de CO₂ gaseoso del lago Nyos la causa de la muerte de al menos 1700 personas en Camerún el 21 de agosto de 1986. El lago Nyos tiene una profundidad de 200 m y está situado en el centro de un volcán inactivo. Se cree que alguna perturbación desconocida causó que el agua previamente estratificada se volteara y llevara el agua del fondo cargada con CO₂ disuelto hacia la superficie. La rápida liberación de grandes cantidades de CO₂ produjo la formación de una*

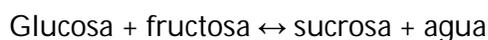
¹¹⁹ Kyle, ibíd., p 406.

nube gaseosa que fluyó por la ladera de la montaña asfixiando a la gente de los pueblos cercanos. Se cree que el CO_2 ha ingresado al lago desde fuentes magmáticas. Someta a prueba este escenario calculando la cantidad máxima de CO_2 que podría disolverse a una profundidad de 200 m expresado como m^3 de CO_2 a STP por m^3 de agua. Suponga que CO_2 puro ingresa al fondo del lago y que la temperatura del agua era 25°C .

Y he aquí el segundo¹²⁰: *Un soluto C se distribuye entre dos solventes inmiscibles A y B. Se cree que el soluto está completamente disociado en dos fragmentos en la fase A y que está completamente asociado en dímeros en la fase B. Haciendo uso de esta hipótesis y del dato $x_C^B = 0,01$ y $x_C^A = 0,1$, estime x_C^B cuando $x_C^A = 0,2$.* Para abordar su solución, convendrá que el lector le eche un vistazo al texto de Guerasimov y colegas¹²¹.

Reacciones químicas acopladas

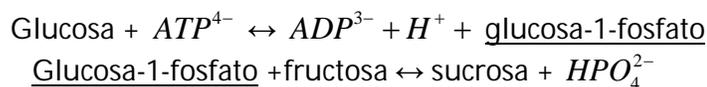
Hasta aquí nos hemos detenido en situaciones de equilibrio químico restringido a una sola reacción química. Al avanzar otro paso, aparecen las *reacciones químicas acopladas*. Al respecto, la idea que subyace es la siguiente: imaginemos una polea fija al techo de una habitación. Además, hay un ladrillo sujeto al techo y un pañuelo en el piso. Desde luego, si soltamos el ladrillo, caerá espontáneamente hasta el piso, pero el pañuelo no subirá hasta el techo en forma espontánea. ¿Cómo conseguir esto último? Bien podemos *acoplar* el pañuelo con el ladrillo mediante una soga que pase por la polea. De este modo, al soltar el ladrillo, éste caerá a la vez que el pañuelo subirá, puesto que el acople de ambos procesos da un proceso total espontáneo. Por el estilo, acontece con las reacciones químicas acopladas. Veámoslo con un buen ejemplo, prestado de la bioquímica, la síntesis de la sucrosa a partir de la glucosa y la fructosa:



Esta reacción es endérgica con $\Delta G^0 = 23000 \text{ J/mol}$, esto es, no es espontánea. Al tiempo, está acoplada con la hidrólisis del trifosfato de adenosina (ATP):



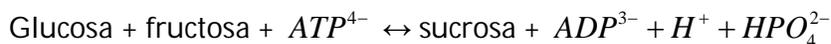
Esta reacción es exérgica con $\Delta G^0 = -29300 \text{ J/mol}$, o sea, es espontánea. En este caso, lo que hace las veces de soga es la glucosa-1-fosfato, y el acople procede por la vía de las siguientes reacciones catalizadas por enzimas:



La reacción total es ésta:

¹²⁰ Kyle, *ibíd.*, p 405.

¹²¹ Guerasimov, *op. cit.*, p 293-296.



El cambio respectivo de la función de Gibbs es la suma algebraica de los dos anteriores, esto es, $\Delta G^0 = -6300 \text{ J/mol}$, lo que nos dice que el proceso acoplado es espontáneo (exergónico). En general, una pareja de reacciones químicas acopladas se distingue porque la "soga" es un producto en la primera y un reactivo en la segunda.

Los cálculos de equilibrio en reacciones químicas vistos en este capítulo han tenido que ver con el método de la constante de equilibrio. En principio, existe otra alternativa: los cálculos basados en la minimización de la función de Gibbs del sistema reactivo. En el fondo, ambos métodos son equivalentes, si bien el método de la constante de equilibrio es más cómodo de usar según lo concluido por Lina María Rugeles y Jorge Alberto Gil en su trabajo de grado sobre el tema, cuya lectura recomiendo en grado sumo¹²², máxime que contempla así mismo el cálculo del equilibrio químico en reacciones simultáneas, situación que exige el planteo de tantas ecuaciones de constante de equilibrio como reacciones químicas implicadas. Por supuesto, por cada ecuación de éstas hay una constante de equilibrio químico que le corresponde. Ahora, para una primera toma de contacto con los métodos de cálculo respectivos, puede el lector acudir al texto de Smith, Van Ness y Abbott¹²³, lectura que le servirá de introducción al trabajo de grado de Lina María y Jorge Alberto.

¹²² Rugeles C., Lina María y Gil R., Jorge Alberto. (1998). *Desarrollo de programas de ordenador autóctonos para cálculos típicos del equilibrio químico*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia.

¹²³ Smith, Van Ness y Abbott, op. cit., p 539-550.

EPÍLOGO: SAPIENTIA AEDIFICAVIT SIBI DOMUM

Érase una vez, en el tiempo antes del tiempo, un emperador oriental, quien quiso saberlo todo sobre los pueblos que habitaban la Tierra. Entonces, les ordenó a sus visires que se escribiese todo al respecto, empresa para la que concedió el plazo de un lustro. Los visires se apresuraron a cumplir la orden. En aquellos días, la producción de pergamino creció en forma inaudita. Transcurridos los cinco años, los visires presentaron a su emperador una enorme caravana de camellos, cuyo fin apenas se divisaba en la lejanía. Cada camello iba cargado con dos grandes fardos, cada uno con diez gruesísimos infolios encuadernados en finísimo cordobán e iluminados con espléndidos motivos damascenos.

La vista de tamaño espectáculo sorprendió al emperador, quien, enfadado, exigió la reescritura en forma breve, destacándose los acontecimientos más importantes, para lo cual concedió el plazo de un año. Esta vez, los visires le presentaron tan sólo diez camellos con dos fardos cada uno, y cada fardo con diez volúmenes. La ira imperial fue enorme, pues, le pareció aún muy extensa la recopilación pedida y exigió más brevedad. Al preguntar el emperador cuánto tiempo se requería para ello, su visir más sabio le respondió que tan sólo un día. En efecto, al día siguiente, el visir en cuestión se presentó ante su emperador con una arquilla de sándalo en las manos, y dijo: *-Majestad, en esta arquilla encontrarás lo principal e importantísimo de lo que hubo en la historia de los pueblos en todos los tiempos.* Sin pensarlo dos veces, el monarca abrió la arquilla. En la almohada aterciopelada yacía un trocito de pergamino en que estaba escrita una sola frase: *Ellos nacían, vivían y morían.* Así dice esta antigua leyenda.

Con la ciencia y sus aplicaciones, acontece igual. Si se quisiese escribir con meticulosidad todo lo existente acerca de la termodinámica de soluciones, tendríamos una larga caravana de camellos, y cada camello con sus dos fardos con gruesos infolios. El contenido de tal miríada de volúmenes trataría de todas las ecuaciones de estado propuestas hasta la fecha; de todos los modelos de coeficientes de actividad; de todas las ecuaciones de presión de vapor; de todos los diagramas de fases para las mezclas binarias, ternarias, cuaternarias y así por el estilo; de todos los métodos de cálculo; de todos los libros escritos al respecto. En fin, sería tanto el material acopiado en semejante empresa que diez vidas no alcanzarían para su estudio concienzudo. Y todavía ignoramos mucho acerca de lo que pasa con las sustancias cuando están disueltas. Estaríamos ante la Biblioteca de Babel concebida por Borges. Ahora bien, quedaría así el problema de decidir qué sería lo más relevante para contar en una obra de suma brevedad, como la que el lector tiene ahora entre sus manos. Para ello, me apoyé tanto en una experiencia docente de muchos años como en lo que he trajinado con la historia de la ciencia y la tecnología. De esta suerte, lo que ha podido apreciar el lector que haya seguido con paciencia la lectura de esta densa selección de tópicos es el equivalente a la arquilla con el trocito de pergamino.

A lo largo de esta arquilla, he procurado llamar la atención sobre la realización de experimentos científicos provocativos. Refuerzo esto con la recomendación de unos cuantos más, disponibles en la sección *JCE Classroom Activity* de la excelente revista *Journal of Chemical Education*: (1) *How big is the balloon: Stoichiometry using baking soda and vinegar* (November 1997);

(2) *Spring shock!: Impact of spring snowmelt on lakes and streams* (April 1998); (3) *Out of "thin air": Exploring phase changes* (April 2000); (4) *How does your garden grow?: Investigating the "magic salt crystal garden"* (May 2000); (5) *Rubber bands, free energy, and Le Châtelier's principle* (February 2002); (6) *An after-dinner trick* (April 2002); (7) *Meltdown showdown! Which deicer works best?* (May 2002); (8) *Diffusion of water through a differentially permeable membrane* (September 2003); (9) *Calories – Who's counting?* (October 2004); (10) *A cool drink! An Introduction to concentrations* (February 2005); (11) *The nature of hydrogen bonding* (March 2005); (12) *Memory metal* (October 2005); (13) *Modeling dynamic equilibrium with coins* (January 2006); y (14) *Soil testing: Dig in!* (February 2006). Ante todo, no olvide el lector que, como bien decía Immanuel Kant, la mano es el filo del cerebro, toda una verdad de Perogrullo sin la menor duda.

Dentro de lo atinente a la ejecución de experimentos provocativos, existe una categoría muy especial: la de la reproducción de experimentos históricos, cuyo descuido en el seno del mundo hispano va de la mano con el correspondiente desdén hacia el pensamiento crítico. En todo caso, lo plasmado en este libro brinda pistas y sugerencias a granel útiles al respecto. De este modo, el lector cuenta también con todo un Potosí pedagógico que mal hará en echar en saco roto.

A estas alturas, tras todo el trabajo realizado hasta el momento, tanto en lo teórico como en lo experimental, el lector bien puede acometer un ejercicio de más alto coturno: la escritura ensayística genuina, lo cual le exigirá el debido engaste del fino raciocinio en el bien escribir, del crecimiento ético en el compromiso para con la escritura. Después de todo, el ensayo es el arte de expresar las ideas, máxime al ser el ensayo el centauro de los géneros según acertada definición del maestro Alfonso Reyes. En cuanto a las pistas necesarias para su composición, el lector hará bien en acudir al texto de Jaime Alberto Vélez¹²⁴, lo mismo que a otro de mi autoría¹²⁵. En cualquier caso, se trata de un ejercicio magnífico para todo aquél que ame con pasión la escritura. Por lo demás, no pierda de vista el lector que el ensayo científico, hoy por hoy, es una escritura bastante madura habida cuenta que ahí concurren los tres principios del método científico destacados a todo lo largo del texto que aquí concluye.

Y llega a feliz término este viaje realizado desde La Comarca hasta el Reino Élfico de Rivendel. Le queda al lector el reto de la siguiente etapa: desde la culta, sofisticada y luminosa Rivendel hasta las ominosas sombras de Mordor. Si cumple a cabalidad su misión en Mordor y vence a la oscuridad destruyendo el anillo único, podrá llegar finalmente al Reino de Gondor y comenzar una nueva edad. *Navigare necesse est.*

¹²⁴ Vélez, Jaime Alberto. (2000). *El ensayo: Entre la aventura y el orden*. Bogotá: Taurus.

¹²⁵ Sierra C., Carlos E. (2006). *Formación bioética en ingeniería: Más allá del minimalismo axiológico y del relativismo epistemológico*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia. p 208-213.