



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

# **Termodinámica de disoluciones**

(Proyecto PAPIME PE101920)

**MATERIAL DIDÁCTICO**

Que para obtener el título de

**Ingeniera Geóloga**

**P R E S E N T A**

Luis Alberto García Morales

**ASESORA DE MATERIAL DIDÁCTICO**

Dra. Ana Laura Pérez Martínez



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., octubre 2022**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Dirección General de Asuntos  
del Personal Académico

Este trabajo fue realizado con el apoyo de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), dentro de las actividades para la elaboración del libro digital: “Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones” para el proyecto PAPIME PE101920 y gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por el apoyo brindado por la beca adquirida a través de este proyecto PAPIME.

# Índice

	<b>Pág.</b>
<b>Dedicatoria</b>	<b>3</b>
<b>Resumen</b>	<b>4</b>
<b>Abstract</b>	<b>4</b>
<b>Capítulos</b>	
1. Introducción.	<b>5</b>
2. Definición y características generales.	<b>6</b>
3. Leyes de Raoult y de Henry.	<b>17</b>
4. Potencial químico de las disoluciones, disoluciones reales e ideales.	<b>27</b>
5. Fugacidad, actividad, coeficientes de actividad y estados estándares.	<b>44</b>
6. Disoluciones separadas (inmiscibilidad y exsolución)	<b>56</b>
<b>Conclusión</b>	<b>64</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>65</b>

## **Dedicatoria**

Agradezco a mis padres, Teresa Morales y Leoncio García, a mis hermanos Diana y Jesús, por su cuidado y apoyo incondicional brindado a lo largo de mi vida, ya que por ello he podido llegar tan lejos; a mis amigos, Abraham Morales, Ana Reyes y María Machuca por su compañía.

A mi asesora, la Dra. Ana Laura Pérez, por su apoyo y confianza depositados en mi para el desarrollo de este trabajo.

## Resumen

La termodinámica de las disoluciones es una rama donde se relacionan la física y la química, encargada de estudiar el equilibrio termodinámico y la variación de energía, que normalmente se expresa en forma de calor, cuando se produce una disolución. Estos cambios energéticos están sujetos, principalmente, a la temperatura, la presión y la composición molar de los componentes. En las Ciencias de la Tierra, es esencial entender por qué ocurren estos cambios energéticos y qué sucede en las disoluciones como resultado. Por esta razón, este trabajo tiene como objetivo introducir al estudiante a este tema. A través de una investigación exhaustiva, se han desarrollado temas esenciales sobre este asunto donde se exponen los conceptos termodinámicos, se define lo que es una disolución y los factores que favorecen su formación, como la solubilidad. Además, se discute el comportamiento de las mismas como reales o ideales. También se hace referencia a las leyes de Henry y Raoult, junto con sus respectivos coeficientes de actividad. Específicamente, se ha generado una síntesis introductoria del tema de la termodinámica en disoluciones que ayudará a comprender algunos procesos geológicos, como lo que sucede en la formación de depósitos de minerales e hidrocarburos. También permitirá al estudiante entender por qué ocurre la inmiscibilidad y la exsolución, cuáles son los estados estándar y la importancia del potencial químico en las disoluciones.

## Abstract

Thermodynamics of solutions is a branch where physics and chemistry are related, tasked with studying thermodynamic equilibrium and the variation of energy, which is usually expressed in the form of heat, when a solution is produced. These energy changes are mainly subject to temperature, pressure, and the molar composition of the components. In Earth Sciences, it is essential to understand why these energy changes occur and what happens in solutions as a result. For this reason, this work aims to introduce the student to this topic. Through thorough research, essential topics on this subject have been developed where thermodynamic concepts are presented, what a solution is and the factors that favor its formation, such as solubility. Additionally, the behavior of solutions as real or ideal is discussed. Reference is also made to Henry's and Raoult's laws, along with their respective activity coefficients. Specifically, an introductory synthesis of the topic of thermodynamics in solutions has been generated that will help understand some geological processes, such as what happens in the formation of mineral and hydrocarbon deposits. It will also allow the student to understand why immiscibility and exsolution occur, what the standard states are, and the importance of chemical potential in solutions.

# 1. Introducción

La termodinámica de disoluciones explica los cambios de energía, expresados en forma de calor, que ocurren en mezclas fluidas de diferentes especies. Esta variación energética puede observarse gráficamente con apoyo de diagramas de equilibrio donde se correlacionan las diferentes variantes que interactúan en un sistema durante los procesos termodinámicos, como son la presión, la temperatura y la concentración molar de las especies que interactúan. Un ejemplo de estos diagramas son las series de Bowen, que relacionan la temperatura y la concentración de las familias minerales en la disolución fundida, señalando el punto de equilibrio donde estas especies cristalizan.

En Ciencias de la Tierra es trascendental comprender los cambios de energía que ocurren en las disoluciones, para entender procesos geológicos esenciales como, por ejemplo, la formación de yacimientos de hidrocarburos. Al conocer todos los factores que coadyuvan en la termodinámica de disoluciones, podremos dar respuesta a la génesis geológica de minerales, rocas e hidrocarburos, entre otros.

En este escrito se pretende conocer los principios y procesos, fisicoquímicos, concernientes a la termodinámica de disoluciones y que, el conocimiento adquirido pueda extrapolarse y aplicarse a cuestiones de la vida cotidiana; por ejemplo, las leyes que ilustran el comportamiento de una gaseosa cuando esta explota, son las mismas que nos permiten discernir como suceden las erupciones gaseosas en lagos de origen volcánico.

Con base en una investigación minuciosa, y análisis de la información recolectada, se pretende manifestar conceptos clave para descifrar los sucesos químicos que van de la mano con los procesos termodinámicos ocurridos en disoluciones que dan explicación a ciertos eventos geológicos; refiriendo esta área de estudio como una extensión de la geoquímica.

A grosso modo se busca que lector estudie, analice y comprenda la información presente en este trabajo. Apoyándose de los conceptos y definiciones, expuestos a continuación, con el fin de entender el desarrollo de fórmulas, gráficos y diagramas que explican los procesos termodinámicos ocurridos en las disoluciones, para dar sentido a la importancia de conocer la termodinámica de disoluciones aplicada en Ciencias de la Tierra.

# Capítulos

## 2. Definición y características generales

Una disolución está definida como una mezcla homogénea de dos o más sustancias. Conceptualmente el término “sustancia” está referido a los componentes de la disolución, las cuales pueden ser elementos, compuestos u otras disoluciones. Su estado físico depende directamente de sus componentes y de sus propiedades. De manera general se reconocen seis tipos de disoluciones. A saber (Tabla 1).

Componente 1	Componente 2	Estado resultante de la disolución
Gas	Gas	<b>Gas</b>
Gas	Líquido	<b>Líquido</b>
Gas	Sólido	<b>Sólido</b>
Líquido	Líquido	<b>Líquido</b>
Sólido	Líquido	<b>Líquido</b>
Sólido	Sólido	<b>Sólido</b>

Tabla 1. Tipos de disoluciones con dos componentes (Raymond Chang, 2013).

Una disolución está compuesta por un agente diluyente, es decir, un disolvente, y por uno o más solutos; es notorio que el disolvente siempre se encontrará en mayor cantidad, que los solutos, por ello este determinara el estado físico de la disolución; es decir, el estado físico del disolvente será el mismo que el de la disolución final (V. Torres, 1989).

Las disoluciones pueden ser clasificadas conforme a la concentración del soluto y en la capacidad de disolución del disolvente. Así encontramos tres grupos: **disoluciones saturadas, disoluciones no saturadas y disoluciones sobresaturadas.**

Las **disoluciones saturadas** hacen referencia a la cantidad máxima de soluto que puede disolverse a una presión y temperatura constantes; las **disoluciones no saturadas** contienen una cantidad de soluto por debajo del máximo que puede disolverse a presión y temperatura constantes y las **disoluciones sobresaturadas** rebasan el máximo de soluto que puede ser disuelto, para que este exceso de soluto pueda ser disuelto es necesario de un incremento en la temperatura de la disolución. Es relevante indicar que las disoluciones sobresaturadas presentan cierto grado de inestabilidad, ya que, en caso de disminuir su temperatura, el exceso de soluto se separa del disolvente mediante de un proceso llamado **crystalización**, tal como ocurre en la formación de yacimientos



minerales relacionados con actividad hidrotermal, los cuales, al disminuir la temperatura, cristaliza silicio (Si) con presencia de oro (Au), plata (Ag), plomo (Pb), zinc (Zn), etc.

Las disoluciones culminan en virtud de la atracción molecular que existe entre sus componentes. Esto es, cuando se acaece una disolución ocurre una sustitución de moléculas entre las sustancias que integran la mezcla: las moléculas del soluto habitan espacios antes ocupados por moléculas del disolvente.

En ambientes naturales, como los océanos, advienen disoluciones que, debido al nivel de saturación, la temperatura (que está en función del clima y la profundidad del agua) y la presión hidrostática (que se relaciona con la profundidad y la densidad del agua), propician la precipitación de algunos minerales como la calcita, el yeso o la anhidrita, entre otros, cuando ocurre sobresaturación. Por esta razón se han configurado grandes secuencias de rocas carbonatadas formadas por precipitación química, a partir de disoluciones sobresaturadas de  $\text{CaCO}_3$ , constitutivas de rocas químicas (calizas) de decenas o centenas de metros de espesor durante largos períodos de tiempo geológico. En el caso de México, las secuencias de carbonatos más abundantes fueron integradas durante el Jurásico Superior y durante el Cretácico, tanto en condiciones de ambientes sedimentarios de alta, como de baja energía. Citamos a las calizas de las formaciones geológicas San Andrés, Tamaulipas, El Abra y Tamabra, ubicadas en el centro este de nuestro país, las cuales son de gran trascendencia, porque en sus poros se han descubierto importantes yacimientos petroleros, minerales y acuíferos.

La capacidad que posee una molécula de soluto para sustituir a una del disolvente está en función de la fuerza con que interaccionan las moléculas de cada compuesto. De esta forma distinguimos tres tipos de interacciones:

- Interacción disolvente- disolvente
- Interacción soluto-soluto
- Interacción disolvente-soluto

Cuando es consumada una disolución, como en toda reacción físico-química, ocurre una liberación de calor (**proceso exotérmico**) o absorción de calor (**proceso endotérmico**). Esto sucede en tres etapas (Fig. 1). La primera y segunda comprenden la separación de moléculas del disolvente y la separación de moléculas del soluto, respectivamente; en la

tercera acaece la unión de moléculas del disolvente con moléculas del soluto (las moléculas del soluto habitan espacios antes ocupados por moléculas del disolvente). La energía total involucrada en el proceso corresponde a la “**entalpía de disolución**” la cual es definida como:

$$\Delta H_{disolución} = \Delta H_{Etapa\ 1} + \Delta H_{Etapa\ 2} + \Delta H_{Etapa\ 3}$$

$$\Delta H_{disolución} < 0 \rightarrow \text{Reacción exotérmica}$$

$$\Delta H_{disolución} > 0 \rightarrow \text{Reacción endotérmica}$$

“La entalpía de disolución es el calor generado o absorbido cuando cierta cantidad de soluto se disuelve en cierta cantidad de disolvente” (Chang, 2013, Pp. 260).

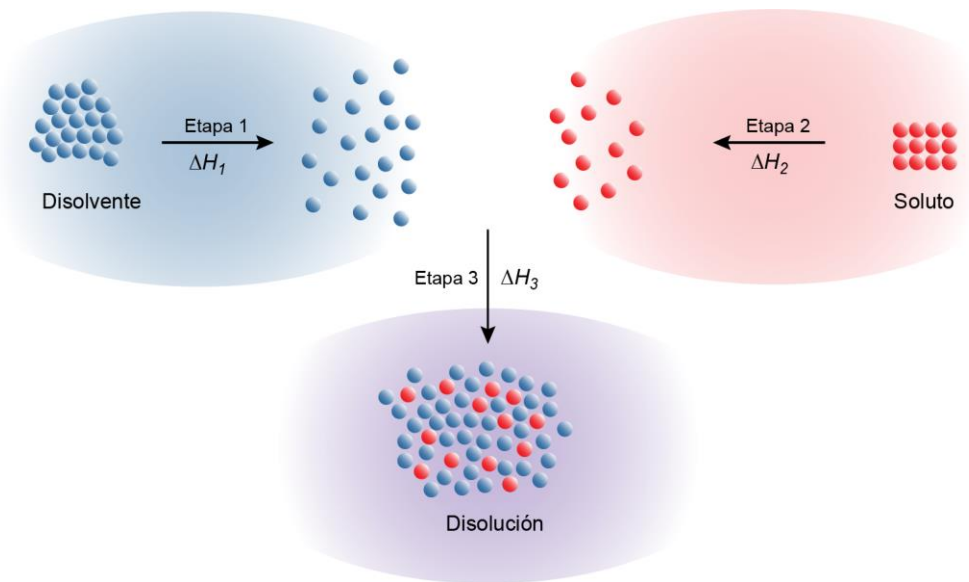


Figura 1. Etapas de la disolución. Etapa 1, comprende la separación de moléculas del disolvente. Etapa 2, separación de moléculas del soluto. Etapa 3, unión de moléculas del disolvente con moléculas del soluto.

Asimismo, dicho proceso de reacción tiende al desorden al momento de ponerse en ejecución. Antes de que la disolución se efectúe, el disolvente y el soluto poseen cierto grado orden, pues acatan el acomodo molecular propio de cada uno; pero al llevarse a cabo la mezcla el orden de cada una desaparece, tendiendo al disturbio. Esta pretensión hacía el desorden favorece la solubilidad de las sustancias.

La solubilidad es definida como la cantidad del soluto que puede ser disuelto en un disolvente bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Con relación a la solubilidad de líquidos existen los conceptos de **miscibilidad** e **inmiscibilidad**, los cuales se refiere

a que “dos líquidos son miscibles si son completamente solubles entre sí en todas proporciones” (Chang, 2013).

A continuación, se muestran ejemplos de los estados de la materia en sistemas naturales asociados a diferentes procesos geológicos comunes en la naturaleza (Tabla 2).

Estado de la materia en el sistema	Tipo de proceso geológico	Estado resultante de la solución resultante
Sólo líquido	Ígneo	Líquido
Líquido + gas (vapor)	Ígneo	Líquido
Sólido + líquido	Ígneo	Líquido
Sólido + líquido + gas (vapor)	Ígneo	Líquido
Solo gas (vapor)	Volcanológico	Gas (vapor)
Sólido + gas (vapor)	Metasomático	Sólido
Solo sólido	Metamórfico	Sólido

Tabla 2. Estados en los sistemas geológicos. A. Toselli (2010). Elementos básicos de petrología. INSUGEO (Modificado).

## 2.1 Concentración de las disoluciones

La solubilidad representa un parámetro fundamental para conocer qué tanto un soluto es disuelto; sin embargo, aunado a la observación cualitativa es imprescindible conocer cuantitativamente las proporciones de soluto y disolvente que participan en el proceso. Para ello nos valemos de diferentes unidades de concentración, de las cuales las más comunes se enlistan a continuación.

- Concentración Molar [mol/L] o Molaridad [M]
- Fracción molar [X<sub>i</sub>]
- Porcentaje masa/masa [%m/m]
- Partes por millón [ppm]

### 2.1.1 Concentración Molar o molaridad (M)

La concentración molar de un soluto es definida como la cantidad de materia, expresada en mol, que está disuelta en un litro de disolución. La siguiente es su representación:

$$- \text{molaridad } [M] = \frac{\text{moles del soluto } [mol]}{\text{Volumen la disolución } [L]} = \frac{n}{V}$$

donde la cantidad de sustancia, en mol, es obtenida a partir de la masa del soluto, de la siguiente manera:

$$- \text{ moles del soluto } (n) = \frac{\text{masa del soluto [g]}}{\text{Masa Molar del soluto } \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]} = \frac{m}{MM}$$

Nota: por convención, nos referiremos a los moles del soluto, o número de moles, como a la cantidad de sustancia; es decir que moles de soluto [n] es cantidad de sustancia [n]

### **Analícemos el siguiente evento:**

Si tenemos 32 g de NaCl, cloruro de sodio, disueltos en agua, y requerimos saber cuál es la concentración molar [mol/L] al preparar 500 [mL] de disolución, procederemos de la siguiente manera:

Con ayuda de la tabla periódica calculamos la masa molecular (MM) a partir de la suma de las masas atómicas de cada uno de los componentes.

$$\text{MM del NaCl} = 58.43 \text{ [g/mol]}$$

$$\text{Na} = 22.98 (1) = 22.98$$

$$\text{Cl} = 35.45 (1) = 35.45$$

Así, obtenemos la cantidad de materia del soluto (mol)

$$n = \frac{32 \text{ [g]}}{58.43 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]} = 0.5476 \text{ mol de NaCl}$$

Finalmente, aplicamos la definición de molaridad y obtenemos su valor:

$$M = \frac{0.5476 \text{ mol NaCl}}{0.5 \text{ L}} = 1.0953 \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]$$

### 2.1.2 Fracción molar ( $X_i$ )

Entendamos a la fracción molar como el número de moles de un componente (i) dividido entre la cantidad de sustancia de todos los componentes que conforman la disolución. Se expresa matemáticamente de la manera siguiente:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

$n_i$  : cantidad de sustancia del componente i

$\sum_i n_i$  : cantidad de sustancia de todos los componentes presentes en la solución

Siendo ésta la expresión de una fracción, la suma de las fracciones molares de los componentes presentes debe ser igual a la unidad; es decir,

$$\sum X_i = \sum \left( \frac{n_i}{\sum_i n_i} \right) = 1$$

Puesto que la fracción molar sólo puede tener valores entre cero y uno, si  $X_i = 0$ , entonces, el componente i no forma parte de la disolución, pero si  $X_i=1$ , la disolución está constituida en su totalidad por ese componente.

#### **Veamos:**

Si un olivino (disolución sólida compuesta por Forsterita y Fayalita ( $\text{Mg, Fe}_2\text{SiO}_4$ ), contiene 70% de forsterita en masa, ¿tendrá un 30% de fayalita? Determinamos las fracciones molares de cada componente:

Forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ):  $MM = 140.6 \left[ \frac{g}{mol} \right]$

Fayalita ( $(\text{Fe}^{2+})_2\text{SiO}_4$ ):  $MM = 203.7 \left[ \frac{g}{mol} \right]$

Para consumar el cálculo de las cantidades de materia de cada componente es menester el establecimiento de una masa de muestra base. Para el presente ejercicio, proponemos 100 g de olivino.

Si el 70% en masa del olivino es forsterita, en 100 g de olivino hay 70 g de forsterita y 30 g de fayalita.

Consiguientemente las cantidades de materia de cada componente son

$$n_{forsterita} = \left( \frac{70 [g]}{140.6 \left[ \frac{g}{mol} \right]} \right) = 0.4979 \text{ mol de forsterita}$$

$$n_{fayalita} = \left( \frac{30 [g]}{203.7 \left[ \frac{g}{mol} \right]} \right) = 0.1473 \text{ mol de fayalita}$$

La cantidad de sustancia total es

$$n_{total} = n_{forsterita} + n_{forsterita} = 0.4979 [mol] + 0.1473 [mol] = 0.6452 [mol]$$

Ahora debemos sustituir cada término en la definición de fracción mol

$$X_{forsterita} = \frac{n_{forsterita}}{n_{totales}} = \frac{0.4979 [mol]}{0.6452 [mol]} = 0.77$$

Por cuanto que la suma de las fracciones mol de todos los componentes es la unidad, entonces

$$X_{fayalita} = 1 - X_{forsterita} = 1 - 0.77 = 0.23$$

El esquema próximo (Fig. 3) representa la concentración de cada uno de los componentes, en fracción mol. Hacia la derecha está el 100% de Forsterita y hacia la izquierda el 100% de Fayalita.

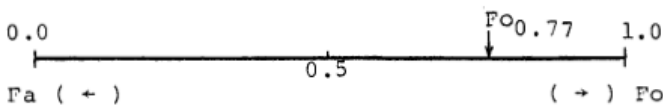


Figura 2. Esquema que representa la totalidad del olivino, la fracción molar de Fayalita (Fa) y de Forsterita (Fo). Imagen tomada de V. Torres (1989, Pp. 86).

### 2.1.3 La masa del componente representado en porcentaje (%m/m)

La unidad de concentración masa/masa representa la dimensión del soluto que forma parte de la materia de la disolución (es habitual representarla en porcentaje), y es calculada de la siguiente manera:

$$\%m/m = \frac{\text{masa de componente}}{\text{masa total de la disolución}} (100\%)$$

Recordar que tanto la masa del componente como la masa de la disolución deben tener las mismas unidades.

### Analícemos lo siguiente:

Un análisis de bronce arrojó los siguientes resultados: cobre (Cu), 87%, estaño (Sn), 5%, cinc (Zn), 4% y plomo (Pb) 4%. Determinemos el contenido en kg de cada elemento en el bronce.

Se establece como base una masa de 100 kg de bronce.

De la ecuación %m/m se despeja la masa del componente

$$\text{masa del componente} = \frac{\%m/m}{100\%} (\text{masa total de la disolución})$$

Calculamos la masa de cada componente

$$\text{masa del Cu} = \frac{87\%}{100\%} (100 \text{ [kg]}) = 87 \text{ [kg] de Cu}$$

$$\text{masa del Sn} = \frac{5\%}{100\%} (100 \text{ [kg]}) = 5 \text{ [kg] de Sn}$$

$$\text{masa del Zn} = \frac{4\%}{100\%} (100 \text{ [kg]}) = 4 \text{ [kg] de Zn}$$

$$\text{masa del Pb} = \frac{4\%}{100\%} (100 \text{ [kg]}) = 4 \text{ [kg] de Pb}$$

#### 2.1.4 Partes por millón (ppm)

Esta noción nos remite a la cantidad de unidades del soluto que hay por cada millón de unidades de la disolución. Esta unidad es análoga a la del porcentaje, sólo que, en este caso no es partes por ciento sino partes por millón, como su nombre lo indica, significa que los miligramos [mg] de soluto presentes por cada kilogramo [kg] de muestra. En disoluciones diluidas es equivalente a miligramos/Litro [mg/L]:

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg soluto}}{\text{kg de disolución}}$$

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg soluto}}{\text{L de disolución}}$$

Un ejemplo en Ciencias de la Tierra corresponde al agua de formación que se encuentra, junto con los hidrocarburos, en los yacimientos petroleros de la región sur de México. Generalmente es agua con salinidad entre 50,000 ppm y 99,000 ppm, misma que, al fluir

por las tuberías tienden a formar incrustaciones de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), los cuales obstruyen el paso de los hidrocarburos al precipitarse. A medida que los fluidos de yacimiento son producidos, la reducción de presión puede originar la liberación de gas a partir de la solución, con la consecuente precipitación y depositación de sólidos en los poros del yacimiento, sobre las paredes de la tubería de producción y en fondo de pozo. Cuando se reduce la presión del yacimiento, debido a su explotación, el agua de formación libera gas  $\text{CO}_2$ , el pH del agua se incrementa y la solución se satura con carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Este incidente causa la depositación de incrustaciones en la pared de la tubería de explotación impidiendo el flujo, ya que reduce el diámetro de los ductos, llegando en casos extremos un bloqueo total.

**Otro ejemplo ilustrativo es el siguiente:**

El hierro (Fe), es un elemento esencial para el metabolismo de animales y plantas, naturalmente, para los seres humanos. En aguas subterráneas suele encontrarse en concentraciones de 0.1 ppm. Calculemos la cantidad que se debe destilar para obtener 1 [g] de Fe. Acatemos que la densidad del agua =  $1025 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$

Primeramente, debemos convertir un gramo de Fe a mg

$$mg_{Fe} = 1 [g] \left( \frac{1000 [mg]}{1 [g]} \right) = 1000 \text{ mg de Fe}$$

En la ecuación de ppm es preciso despejar el volumen de la disolución

$$\begin{aligned} l \text{ de aguas subterráneas} &= \frac{mg \text{ soluto}}{ppm} = \frac{1000 [mg]}{0.1 \left[ \frac{mg}{L} \right]} = 10\,000 \text{ L} \\ &= 10 [m^3] \text{ de aguas subterráneas} \end{aligned}$$

**2.2 La solubilidad en función de la temperatura y presión**

Una de las maneras de explicar la solubilidad de una sustancia, es a través de su temperatura. Por ejemplo, en disoluciones sobresaturadas para disolver el exceso de soluto es menester el aumento de la temperatura de la disolución. Tal es el caso en las disoluciones sólidas, puesto que, el incremento de la temperatura aumenta la solubilidad.

Es importante mencionar que la solubilidad de una disolución depende de diferentes factores, como el cambio de temperatura de la disolución, los cambios de presión y de



causales ligadas al potencial de hidrogeno (pH), al potencial redox (Eh) y a las concentraciones de sales disueltas; sin embargo, solo nos enfocaremos a los cambios de temperatura y presión.

Por ejemplo, en metalurgia, las aleaciones son consideradas disoluciones sólidas de, al menos dos elementos metálicos que forman un compuesto, tradicionalmente llevado a término el calentamiento y fundición de los materiales hasta hacerlos líquidos, luego mezclarlos y finalmente dejarlos enfriar en una disolución sólida. Hoy día, una alternativa es la **pulvimetalurgia**, procedimiento que convierte los componentes en polvos para luego mezclarlos y fusionarlos mediante una combinación de alta presión y temperatura. Cualquiera que sea el método empleado, es obligatorio aplicar calor a los componentes para lograr la solubilidad. El bronce, verbigracia, es una aleación de cobre (Cu), como disolvente y estaño (Sn), como soluto.

Por su parte la presión está ligada de manera proporcional al incremento o disminución de la temperatura de una disolución líquida con componentes gaseosos. Es decir, la intensificación de temperatura de una disolución con gases disueltos aumentará proporcionalmente la presión del gas (toda vez que acrecienta la energía cinética de sus partículas) que el decremento de su temperatura provocará mengua en la presión dentro de la solución. Aunque la temperatura amplifica la presión del gas, atenúa su solubilidad. En vista de que la temperatura altera la solubilidad en una disolución, e igualmente, modifica la presión, inferimos que la presión también influye sobre la solubilidad.

Es conveniente señalar que el incremento o disminución de la temperatura para modificar la solubilidad de una disolución no está ligada directamente con la entalpía de reacción. Es decir, una disolución en proceso puede ser exotérmica o endotérmica; sin embargo, una vez que este proceso concluye, al aumentar la temperatura sólo se estaría modificando la solubilidad.

Otra derivación de la solubilidad, causada por la modificación de la temperatura en la disolución, es la **crystalización fraccionada**. *“La crystalización fraccionada es la separación de una mezcla de sustancias en sus componentes puros con base en sus diferentes solubilidades”* (Chang, 2013, Pp. 529). Ilustran este aserto las series de reacción de Bowen, correspondientes a dos secuencias que describen el orden de

cristalización de los minerales del grupo de los silicatos: al ir enfriándose los magmas de tipo basáltico en el interior de la Tierra, ocurre cristalización fraccionada.

Un caso atinente de la cristalización fraccionada efectivamente ocurre, en los magmas, al momento de enfriarse. Arrancamos del hecho de que este fenómeno, a temperatura muy elevada, es una mezcla homogénea de diversos cristales fundidos; o sea, es una disolución líquida. Cuando esta disolución registra una disminución en su temperatura, inicia la separación de sus componentes con relación a sus distintos puntos de fusión; la solubilidad del magma decrece. Lo anterior es apreciado en la serie de Bowen (Fig. 4) donde, sin importar la composición del magma, la cristalización sigue una secuencia al descender la temperatura del fundido. La cristalización de los minerales, durante el enfriamiento de un magma, se puede subdividir en dos grandes grupos: la denominada **rama discontinua** (minerales ferromagnesianos) y la **rama continua** (plagioclasas). Ambas convergen en un tronco común, correspondiente a la cristalización de feldespato potásico y, finalmente, a la formación de cuarzo, siempre los últimos en cristalizar (Bowen, N. L. 1928).

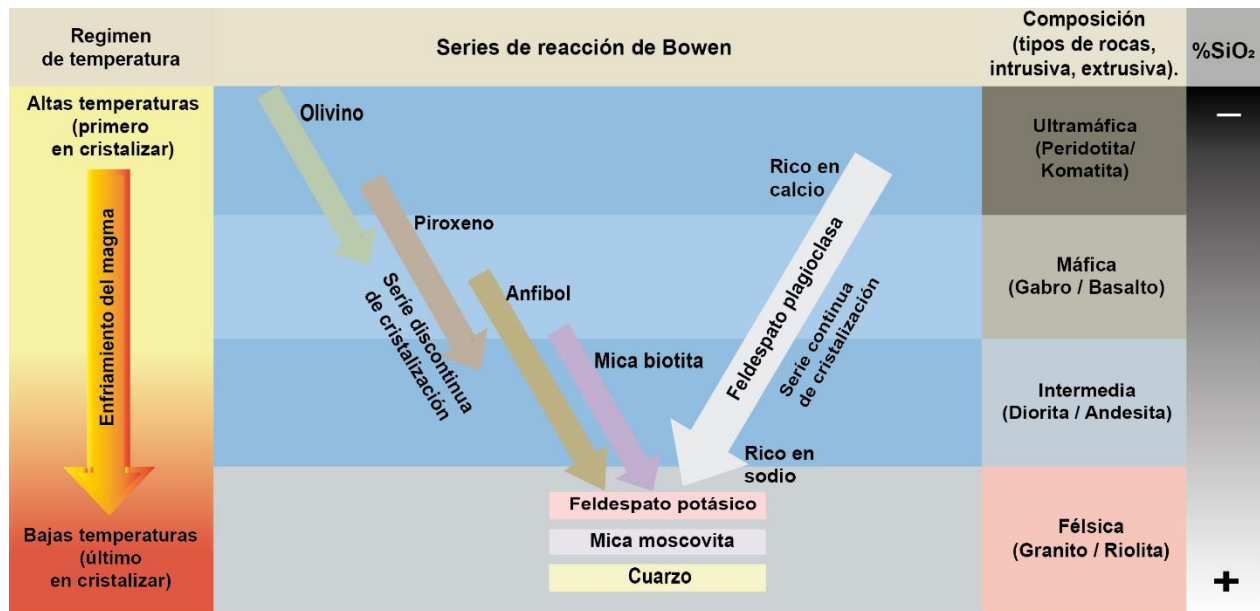


Figura 3. Reacción de Series de Bowen (modificado). Tomado de: Tarbuck (2005). Ciencias de la Tierra. Pearson.

### 3. Leyes de Henry y de Raoult

#### 3.1 Ley de Henry

El efecto causado por la presión sobre una disolución que contiene uno o varios gases es descrita a través de la Ley de Henry, la cual postula que “*la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas sobre la disolución*” (Chang, 2013); su expresión:

$$c = kP$$

donde  $c$  alude a la concentración molar [mol/L] del gas de interés presente en la disolución;  $P$  es la presión medida en atmósferas [atm] y  $k$  es una constante, la cual muta en cada gas, a cierta temperatura. Sus unidades son [mol/L \* atm]. Si en la disolución se encuentran interactuando varios gases,  $P$  es la presión parcial de cada uno de ellos (Chang, 2003).

Un gas es disuelto en una disolución acuosa aplicando presión sobre el gas mismo y la disolución. Visualicemos un recipiente cilíndrico sellado, en la que dos terceras partes están ocupadas por las partículas de un gas, el resto por un líquido, o una disolución acuosa. Las partículas de este gas se encontrarán reflectando sobre las paredes del contenedor y la superficie del líquido. Ahora contemplemos la aplicación presión al receptáculo de modo que la tapa recorra una tercera parte del: ahora el líquido y el gas ocupan dos tercios del recipiente, esto es, un tercio cada uno. Al ejercer esta presión, la energía cinética con la que las partículas del gas rebotan sobre las paredes del cilindro y sobre la superficie del líquido, aumenta, provocando que algunas de ellas atraviesen la superficie del líquido quedando atrapadas o disueltas, aunque algunas lograrán escapar. Al incrementar aún más y más la presión, la concentración del gas disuelto en el líquido también acrecentará (Fig. 5). Este principio aplica en ciencias de la Tierra cuando estamos ante yacimientos de hidrocarburos líquidos (aceite), donde es frecuente que la trampa petrolera (recipiente) no esté llena de aceite y el gas se encuentra disuelto, presentación comprobable al ejecutar el desarrollo de un yacimiento que produce hidrocarburos líquidos y gaseosos.

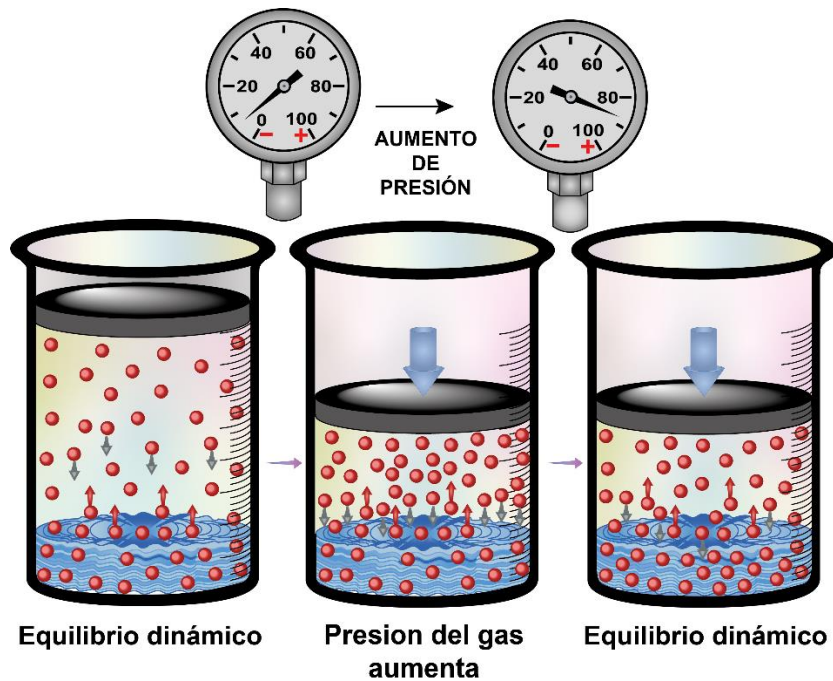


Figura 4. Efecto de la presión en la solubilidad de un gas en un líquido. Imagen tomada de Gabriel Bolívar (modificado).

Cuando las partículas de gas escapan en la misma fracción en que son atrapadas, afirmamos que la disolución se encuentra en un **equilibrio dinámico**, esto es que la concentración del gas disuelto en el fluido es constante. Cuando es alcanzado este estado de equilibrio, la temperatura y la presión en la disolución son constantes, cabe destacar que las partículas del gas atrapadas en el fluido no reaccionan químicamente en la disolución.

Epilogamos admitiendo que la Ley de Henry permite explicar cómo es el comportamiento de un gas dentro de un fluido.

Esta ley es aplicable en la circunstancia de las personas que practican buceo: entre más se sumerjan mayor será la presión a la que su cuerpo estará sometido y, por ende, también los fluidos corporales. Ya que a mayor profundidad disminuye la temperatura, y aumenta la presión, los gases dentro del organismo del buzo comenzarán a disolverse en mayor proporción dentro de su sangre (Fig. 6). Una vez que el buzo se dirija a la superficie, deberá hacerlo de manera lenta y controlada, ya que, si lo hace de manera precipitada, los gases disueltos en su sangre harán que esta se sobresature (ocurre una descompresión súbita), causándole una embolia gaseosa. Conocido como el mal del buzo.

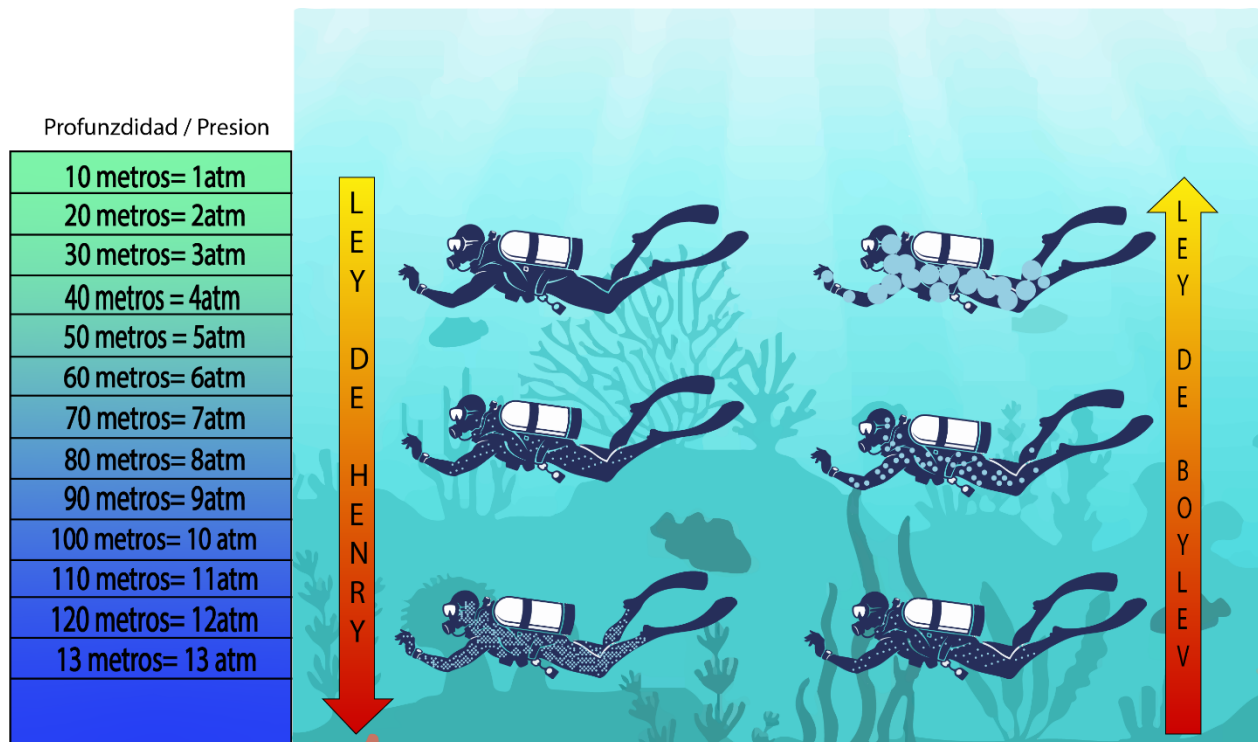


Figura 5. Representación de la cantidad de gas inerte en forma de burbujas en el cuerpo humano debido al gradiente de presión en un medio de alta presión atmosférica. Dicha enfermedad es conocida como el mal del buzo (Enfermedad descompresiva) y por la disminución de temperatura a mayores profundidades, dichos gases aumentan la solubilidad en sangre y tejido periféricos. Imagen tomada de <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSNmiAUzlutTzhyfUefQZ7ooHT0O8et9YG6JA&usqp=CAU> (modificada).

Otro ejemplo es, cuando las bebidas gaseosas son agitadas y destapadas hay efervescencia. Esto se debe a que existe en ellas una mezcla saturada de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y vapor de agua, a una mayor presión que la del ambiente, causando que los gases sean liberados cuando la presión disminuye (Fig. 7). La efervescencia será mayor si se agita la botella antes de ser destapada, debido a que se estaría aumentando la energía cinética de las partículas del gas.

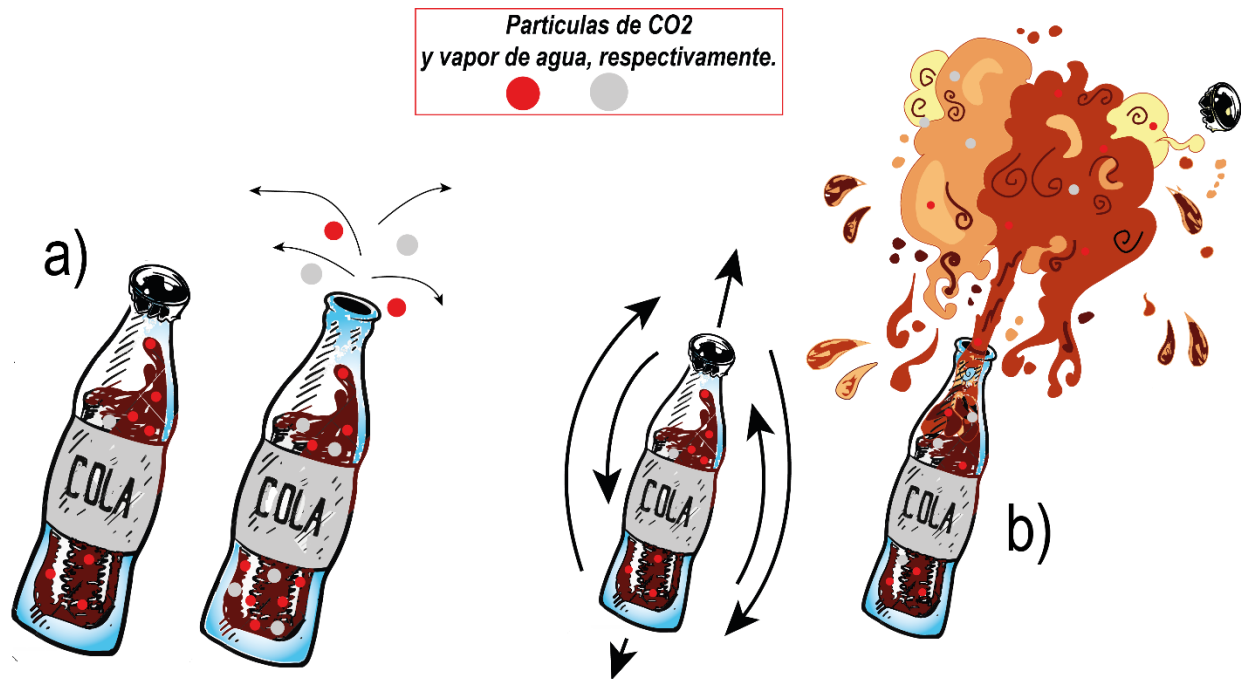


Figura 6. Representación de la Ley de Henry en un refresco; la solubilidad del gas será proporcional a la presión del envase cerrado, mayor a la atmosférica. Al abrir el sistema (a) la presión tiende a igualarse con la ambiental y, por ello, la solubilidad del gas disminuye. Cuando el refresco es agitado, las partículas son cargadas de energía cinética lo que provoca que al abrirse la liberación de éstas sea más violenta generando efervescencia (b).

## El lago asesino

El 21 de agosto de 1986 en Camerún, un país del oeste de África, el lago Nyos exhaló de forma súbita una densa nube de dióxido de carbono, la cual llegó rápidamente a un poblado cercano, asfixiando a alrededor de 1700 personas y una cuantiosa cantidad animales.

Sin embargo, esta situación había ocurrido un par de años antes en un lago cercano llamado Monoun. La erupción gaseosa del lago Monoun cobró la vida de al menos 37 personas. Aunque en ese momento se desconocía el motivo de las muertes, fue hasta que el lago Nyos expulsó  $\text{CO}_2$  gaseoso que se supo la causa, muerte por asfixia debido al dióxido de carbono (Ngenyam Bang, 2022).

El lago Nyos, y el lago Monoun, son acumulaciones de agua dentro de un cráter de origen volcánico. El lago Nyos se formó por erupciones hidromagmáticas, y se compone de flujos y depósitos piroclásticos de caída (Rodríguez-Gonzalez, 2015). Este lago se compone de capas de fluidos inmiscibles entre sí, formando una especie de barrera que, por densidades, mantiene separada el agua potable de la superficie y el agua del fondo, esta última formada por una densa disolución que contiene minerales y gases disueltos, entre los que se encuentra el  $\text{CO}_2$

El  $\text{CO}_2$  gaseoso resulta de manantiales de aguas carbonatadas del subsuelo que llegan, por percolación, al fondo del lago formado en un cráter volcánico. Debido a que la presión del fondo del lago es mayor, la concentración de  $\text{CO}_2$  se acumula en forma gradual hasta un nivel peligroso, de acuerdo con la ley de Henry. Se desconoce lo que provocó la liberación del  $\text{CO}_2$ , pero se teoriza que un terremoto, algún deslizamiento de tierra e incluso fuertes vientos pudieron haber alterado el frágil equilibrio del lago, generando olas que mezclaron las capas de agua.

Al producirse esta mezcla de aguas, provocando que el agua del fondo emergiera, el  $\text{CO}_2$  disuelto se separó de la disolución, similar a lo que ocurre cuando se destapa una botella de bebida gaseosa, liberándose hacia la troposfera. Debido a que el  $\text{CO}_2$  es más pesado que el aire, este gas viaja cerca del suelo y por ello extinguió la vida de un pueblo que se encontraba aproximadamente a 24 kilómetros de distancia.

En la actualidad, los científicos consideran que la concentración de  $\text{CO}_2$  en el fondo del lago Nyos está alcanzando nuevamente un nivel de saturación alarmante. Para evitar



otra tragedia se ha decidido bombear el agua del fondo para liberar el CO<sub>2</sub> disuelto, aunque este método, además de ser muy costoso, provoca una liberación incontrolable de CO<sub>2</sub> hacia la superficie. Mientras tanto, esta bomba de tiempo de la naturaleza sigue su marcha.

A)



B)

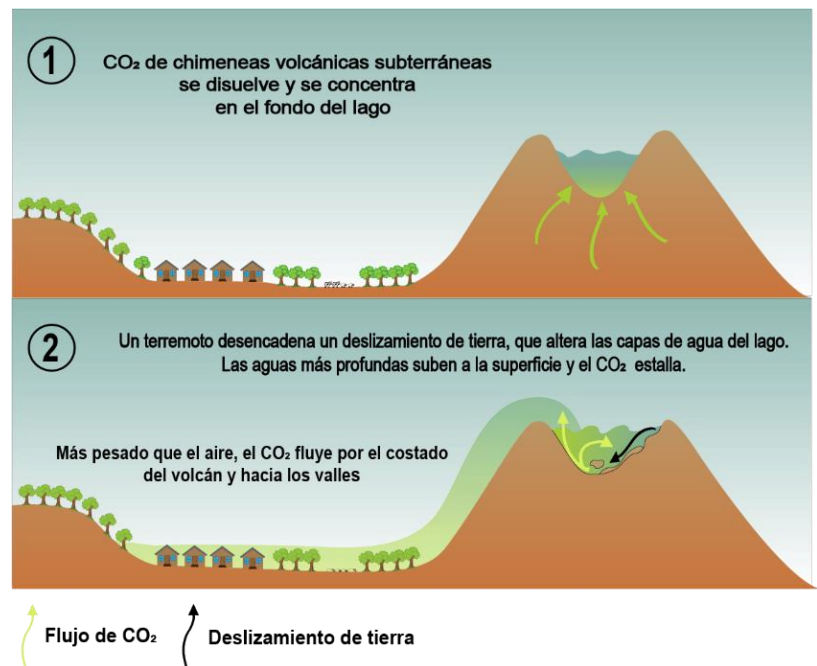


Figura 7. A) El Lago asesino. Bombeo de CO<sub>2</sub> a la superficie Tomado de: R, Chang. (2013, pág. 533). B) Esquema sobre lo sucedido en el la Nyos en 1986, tomado de internet



### 3.2 Ley de Raoult

Otro efecto generado por la presión de un gas disuelto en una disolución es descrito en la Ley de Raoult, la cual, a la lectura, dice: *“la presión parcial de un disolvente en una disolución está dada por la presión de vapor del disolvente puro, multiplicado por la fracción molar del disolvente en la disolución”* (Chang, 2013, Pp. 534). A diferencia de la Ley de Henry, la Ley de Raoult solo es aplicable en disoluciones ideales, en sustancias donde no existen fuerzas intermoleculares o donde la fuerza intermolecular entre moléculas muy parecidas es la misma que existe entre moléculas diferentes (M. White, 2003).

La ley en cuestión describe una propiedad coligativa, es decir que no interesa la naturaleza de las partículas del gas dentro de la disolución, sino que interesa la cantidad de estas partículas (Chang, 2013).

La fórmula que explica la Ley de Raoult es:

$$P_i = X_i P_i^0$$

donde  $i$  es el componente de interés,  $P_i$  es la presión de vapor del componente  $i$ ,  $X_i$  es la fracción molar del componente  $i$  y  $P_i^0$  es la presión de vapor del componente  $i$  puro, en condiciones normales. Adicionalmente, considerando que la presión de vapor de la disolución es igual a la suma de las presiones parciales de los componentes conviene establecer las siguientes relaciones:

$$P_A = X_A P_A^0 \quad P_B = X_B P_B^0$$

...

$$P_n = X_n P_n^0$$

$$P_T = P_A + P_B + \dots + P_n$$

$$P_T = X_A P_A^0 + X_B P_B^0 + \dots + X_n P_n^0$$

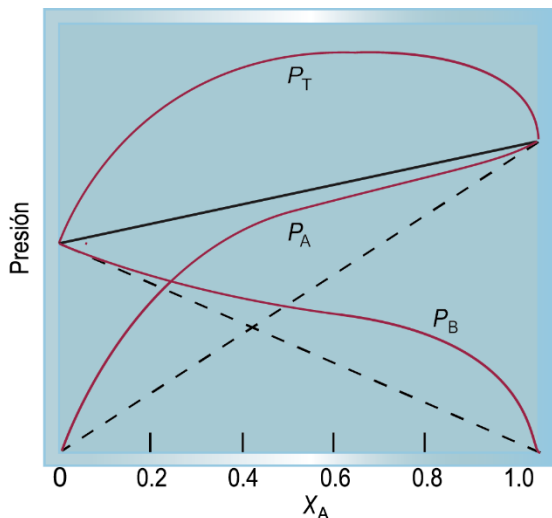
La Ley de Raoult, como ha sido asentado, solamente aplica para disoluciones ideales, caracterizadas porque en ellas el calor de reacción de la disolución ( $\Delta H_{disolución}$ ) es igual a cero (Chang, 2013).

Los estudiosos han instituido que, la mayoría de las disoluciones no se comportan como disoluciones ideales, puesto que en ellas acaece un intercambio de energía en forma de

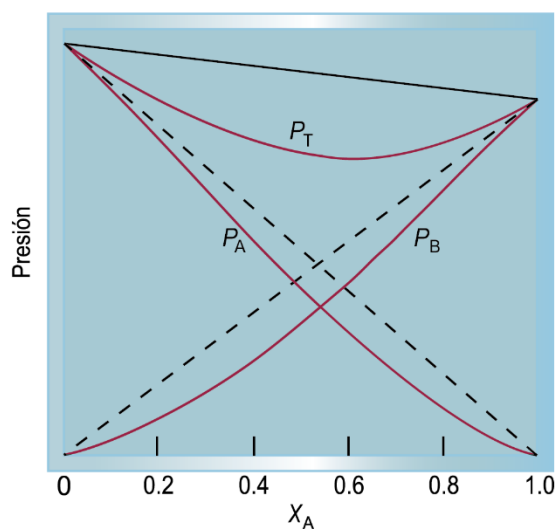
calor (**energía de reacción**). Para exponer qué sucede, o cómo es que conlleva la Ley de Raoult, este tipo de casos, Chang (2013) sustenta dos casos generales en los que se ven involucradas las fuerzas intermoleculares de los componentes dentro de la disolución de dos sustancias volátiles:

**Caso 1.** Si las fuerzas existentes entre las moléculas del componente A y B son más débiles que las habidas entre las moléculas de cada componente, las moléculas tienden a abandonar la disolución, a diferencia de una disolución ideal. Resulta entonces que la presión de vapor de la disolución es mayor que la suma de las presiones parciales predicha por la Ley de Raoult para la misma concentración. Este comportamiento se dice que se tiene una **desviación positiva**, llamada así porque el calor de reacción de la disolución es positivo (el sistema absorbe energía) o sea, ocurre un proceso endotérmico (Fig. 9 A, A').

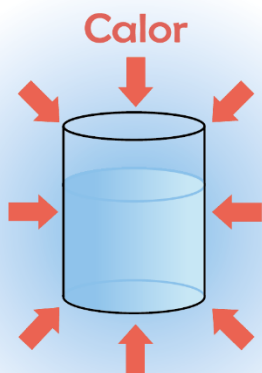
**Caso 2.** Si las fuerzas intermoleculares entre los componentes A y B son mayores que las identificadas entre las moléculas de cada componente, la presión de vapor de la disolución es menor que la suma de las presiones parciales predicha por la Ley de Raoult. En este episodio ocurre una **desviación negativa**, en la cual la energía de reacción en forma de calor de la disolución es negativa; es decir, que el sistema expulsa energía, por tanto, el proceso es exotérmico (Fig. 9. B y B').



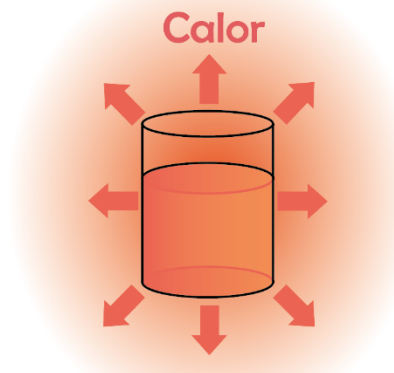
A: Caso 1. Desviación Positiva. La presión total (curva roja) es mayor a la predicha por la ley de Raoult (línea negra)



B: Caso 2. Desviación Negativa. La presión total (curva roja) es menor a la predicha por la ley de Raoult (línea negra)



A': Reacción endotérmica. El sistema (la disolución) absorbe energía en forma de calor



B': Reacción exotérmica. El sistema (la disolución) libera energía en forma de calor

Figura 8. Desviación positiva y desviación negativa de la Ley de Raoult. También ilustración de reacción endotérmica y reacción exotérmica. Tomado de: R. Chang (2013). Química. Mc Graw Hill. Pág. 536.

### Veamos la siguiente instancia:

La presión total de vapor en una disolución al 4% en mol de amoníaco diluido en agua a 20°C es de 50 [mmHg]; la presión de vapor del agua pura es 17 [mmHg] a esta temperatura. Aplicamos las leyes de Henry y de Raoult para calcular las presiones parciales de cada componente y la presión total de vapor de una disolución al 5% en mol de amoníaco.

Por la ley de Raoult, la presión parcial del agua debe ser  $0.96 \times 17 \text{ [mmHg]} = 16.32 \text{ [mmHg]}$ , ya que la presión total de vapor de la disolución es  $50 \text{ [mmHg]}$ . La presión de vapor del amoníaco vale  $(50 - 16.32) \text{ [mmHg]} = 33.68 \text{ [mmHg]}$ .

Si consideramos 1 mol de la disolución, la constante de la ley de Henry, para el amoníaco, es:

$$k = \frac{0.04 \text{ [mol]}}{33.68 \text{ [mmHg]}} = 1.188 \times 10^{-3} \text{ [mol / mmHg]}$$

Para la disolución al 5% en mol de amoníaco, la presión de vapor del agua vale  $0.95 \times 17 \text{ [mmHg]} = 16.15 \text{ [mmHg]}$ , y la del amoníaco es:

$$P = \frac{0.05 \text{ [mol]}}{1.188 \times 10^{-3} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{mmHg}} \right]} = 42.09 \text{ [mmHg]}$$

De esta manera la presión total de vapor de la disolución es,

$$(42.09 + 16.15) \text{ [mmHg]} = 58.24 \text{ [mmHg]}$$

#### 4. Potencial químico de las disoluciones. Disoluciones reales e ideales.

Antes de establecer qué es el potencial químico en las disoluciones, por cuestiones didácticas juzgamos relevante discernir algunos conceptos básicos de química y termodinámica, tales como trabajo, energía, entropía y energía libre, entre otros. Únicamente serán citados a manera de repaso.

**Sistema.** Es aquella región del espacio seleccionada para llevar a cabo un análisis de tipo termodinámico o fisicoquímico, se presenta separado de sus alrededores por una frontera.

Los sistemas son catalogados en tres grandes grupos, considerando su interacción con el medio ambiente a través de sus lindes:

- Sistema abierto. Existe intercambio de energía y masa con los alrededores.
- Sistema cerrado. Solamente existe intercambio de energía con los alrededores, no hay intercambio de masa.
- Sistema aislado. No existe intercambio ni de energía, ni de masa con los alrededores.

**Fase.** Es una región del espacio en la que todas las propiedades físicas de un material son esencialmente uniformes (V. Torres, 1989).

**Estado.** Término que, desde el punto de vista termodinámico, alude al conjunto de propiedades que caracterizan a un sistema en un instante determinado. Está referido a la estructura física de la materia dentro del sistema de interés. El estado de una disolución está íntimamente ligado con el estado de sus componentes.

**Energía.** Es una medida de la capacidad de un sistema para efectuar un trabajo (v. Torres, 1989). La aplicación de energía a un sistema puede originar o no cambios de fase, es decir, cambios de estados o cambios de fases.

**Trabajo (W).** En mecánica clásica, una fuerza realiza un trabajo cuando propicia un desplazamiento del centro de masa del cuerpo sobre el que se aplica la fuerza, en la dirección de la fuerza misma; es decir,  $dW = F \cdot dl$ . Desde el punto de vista termodinámico, es usual que el trabajo sea expresado en función del cambio de volumen que sufre un sistema al aplicarle cierta presión (J.M. Smith, 1996).

$$dW = -P * dV \quad \rightarrow \quad W = - \int_{V_i}^{V_f} P * dV$$

**Calor (Q).** Es energía en transición que se manifiesta cuando dos o más cuerpos a diferentes temperaturas interactúan entre sí. El cuerpo de mayor temperatura cede calor al de menor temperatura y el resultado final es un estado de equilibrio térmico.

**Energía interna (U).** La energía interna de un sistema surge como secuela de los movimientos de las partículas que lo conforman. Tales movimientos pueden ser de rotación, de traslación, de vibración e interacciones de los átomos, moléculas, iones, etc. El conocimiento del valor de la energía interna absoluta de un sistema es muy difícil de lograr, por ello es más asequible determinar la variación de energía interna de un sistema en un proceso determinado. Para un ciclo se cumplen las relaciones siguientes:

$$\sum_i \Delta E_i = 0 \quad \rightarrow \quad \text{Energía del sistema}$$

$$\oint dW = \oint dQ \quad (\oint \text{ expresa integrales ciclicas})$$

$$\oint (dQ - dW) = 0$$

$$\sum_i \Delta E_i = \oint (dQ - dW) = 0 \quad \text{Para que este en terminos de diferencial, entonces}$$

$$d \sum_i \Delta E_i = (dQ - dW)$$

Esta energía del sistema también es conocida como **energía interna**, y por convención, se expresa de la siguiente manera:

$$dU = dQ - dW \quad \rightarrow \quad \Delta U = Q - W$$

Teniendo en cuenta que el trabajo (W) es la diferencia de volumen de la materia del sistema, multiplicado por una presión aplicada, entonces:

$$\Delta U = Q - \int_{V_i}^{V_f} P * dV \quad \rightarrow \quad \Delta U = Q - P \Delta V$$

**Entalpía.** De manera general, la entalpía es el flujo de energía en forma de calor que ocurre para cualquier reacción o proceso termodinámico en un sistema. Con base en la fórmula anterior, teniendo presente que se mantiene una presión constante (V. Torres, 1989) muestra que:

$$\Delta U = Q - P \Delta V$$

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V \quad \rightarrow \quad \Delta H = \Delta Q$$

Tomando en cuenta que la entalpía es la variación de energía en forma de calor:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad \rightarrow \quad \Delta H = (U_f - U_i) + P(V_f - V_i)$$

Reagrupando términos

$$\begin{aligned} \Delta H &= (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) \\ \Delta H &= \Delta H_f - \Delta H_i \end{aligned}$$

En química, la entalpía de reacción queda de la siguiente manera:

$$\Delta H = \sum n \Delta H_{f(\text{productos})} - \sum m \Delta H_{i(\text{reactivos})}$$

donde n y m son los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos (Chang, 2013).

**Entropía.** En termodinámica, la entropía (simbolizada como S) es una magnitud física que mide el grado de organización o desorganización de un sistema. Es una función de estado, lo cual significa que, independientemente del proceso que se lleve a cabo, la diferencia de entropía entre dos estados termodinámicos es siempre la misma. La entropía, a diferencia de la energía, puede crearse en un proceso y, en un caso límite, permanecer constante.

El cambio de entropía en un proceso puede ser calculado como se indica:

$$\begin{aligned} (S_f - S_i) &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad \rightarrow \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \\ \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} \quad \rightarrow \quad \Delta Q = T\Delta S \end{aligned}$$

Ahora bien, si tomamos en cuenta que

$$\Delta U = \Delta Q - P\Delta V, \text{ entonces, } \Delta U = T\Delta S - P\Delta V$$

Si  $S > 0$ , el proceso es espontáneo (es reversible); si  $S=0$  es un proceso en equilibrio.

Recapitulando los conceptos anteriores, en función del cambio de calor, deviene que:

$$\Delta Q = T\Delta S \quad \text{Cuando la Temperatura (T) es constante}$$

$$\Delta Q = \Delta U \text{ Cuando el Volumen } (V) \text{ es constante}$$

$$\Delta Q = \Delta H \text{ Cuando la Presión } (P) \text{ es constante}$$

**Energía libre o Energía libre de Gibbs:** Esta noción consta de un potencial aplicable para calcular el máximo de trabajo reversible, ejecutado mediante un sistema termodinámico a temperatura y presión constantes. La energía libre de Gibbs se puede ser enunciada en términos de las variaciones de la entalpía y la entropía en un proceso mediante la siguiente igualdad:

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

Torres (1989) aduce que el significado físico de la fórmula anterior indica la capacidad de una sustancia para reaccionar, así como el límite de la reacción a la que llegará, información decisiva para comprender y predecir diversos procesos geológicos.

Tengamos presente que la variación de la energía libre en una reacción se obtiene mediante la diferencia entre la energía libre de los productos y la energía libre de los reactivos:

$$\Delta G = \Delta G_f (\text{productos}) - \Delta G_i (\text{reactivos})$$

## 4.1 Potencial químico

Asumiendo la definición de “energía libre”, postulamos que el potencial químico está asociado con la tendencia que tiene una sustancia a evolucionar hacia otro estado. Lo cual implica reaccionar con otras sustancias, redistribuir espacialmente, cambiar de fase, etc. La evolución depende, por supuesto, de la adquisición de una mayor estabilidad en el nuevo estado con respecto al anterior. La magnitud de la tendencia al cambio radica en el tipo de sustancia, así como el medio en el cual se encuentra.

Así, el potencial químico está ligado con la variación de la energía libre de Gibbs en un proceso.

El tratamiento matemático que prosigue esclarecer dicha relación:

Evoquemos la ecuación que expresa la energía libre de Gibbs en función de la entalpía y de la entropía:



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

Al sustituir la entalpía y la entropía por sus componentes, resulta que

$$G = U + PV - TS$$

Aplicando la diferencial a ambos lados de la ecuación, encontramos que

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

No obstante, dado que T y P son constantes:

$$dG_{P,T} = dU + PdV - TdS$$

De esta manera se expresa el cambio de energía generada por los cambios de presión y temperatura. Con todo, la energía también puede variar con relación al cambio de composición de los elementos del sistema. A saber: la variación del volumen actuará como una variante más. Ahora, sustituyendo la diferencial de la energía interna dentro de la diferencial del G, considerando la variación del volumen, tenemos que:

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

$$dG = VdP - TdS$$

Como está diferencial expresa una diferencial total ocurre que:

Donde

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = -S$$

$$dG_{P,T} = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P dT + \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T dP$$

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

Esta diferencial o variación de la energía libre, es expresada en función de los cambios de temperatura, presión y composición del sistema.

Reiteramos: los componentes que intervienen en la reacción se miden en moles.

Repuntando la variación de los componentes del sistema y suponiendo que dentro de el interactúan dos componentes, este cambio se agrega a la ecuación de modo que deviene en:

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\delta G}{\delta n_1}\right)_{P,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\delta G}{\delta n_2}\right)_{P,T,n_1} dn_2$$

donde  $n_1$  y  $n_2$  son los componentes en moles que interactúan en el sistema.

En cambio, sí dentro del sistema existen más componentes interactuando, la diferencial de la energía libre quedaría de la siguiente manera:

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{P,T,\tilde{n}_i} dn_i$$

donde  $n_i$  abarca desde  $n_1$ ,  $n_2$ , hasta  $n_c$  y  $\tilde{n}_i$  se refiere a todos los componentes excepto  $i$  (M. Anderson, 2005). Este último término  $(\delta G/\delta n_i)_{P, T, \tilde{n}_i}$  muestra los cambios de composición del sistema con la energía, lo que permite comprender mejor la termodinámica de la reacción. Este último término es conocido como **potencial químico** y es expresado a través de  $\mu_i$ .

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{P,T,\tilde{n}_i}$$

Reescribiendo la fórmula de energía libre, considerando este nuevo concepto, proyectando sus componentes de la manera más sencilla:

$$dG = VdP - TdS + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$$

Con base en este desarrollo concluimos que, el potencial químico molar ( $\mu_i$ ) está definido como la variación de energía libre de Gibbs con relación a la variación de la cantidad de sustancia del componente  $i$  a presión y temperatura constantes y manteniendo constante la cantidad de sustancia de los demás componentes ( $\tilde{n}_i$ ) (M. White, 2003). Dicho de otro modo, cualquier cambio o variación de la energía libre de Gibbs provendrá de la variación del componente. Dicha variación está representada por  $\mu_i$  por cada mol del componente.

Puesto que la variación de los moles de los componentes que actúan en el sistema modifica o afectan de manera directa el cambio de energía libre, son generadas ciertas propiedades de dicha variación o potencial químico. V. Torres (1989) menciona cuatro propiedades del potencial químico:

- i. El potencial químico ( $\mu_i$ ) es una propiedad intensiva del sistema, en vista de que apunta hacia un mol de componente dentro de la sustancia.
- ii. El potencial químico no puede ser determinado de manera absoluta, sino parcialmente a partir de sus cambios.

- iii. El potencial químico ( $\mu_i$ ) es el flujo de materia, de manera espontánea, de una zona de alta (U) a una de menor energía.
- iv. Cuando un componente(i) en equilibrio se presenta en varias fases, su valor será igual en cada fase a presión y temperatura dadas.

Con base en los parámetros establecidos y las fórmulas expuestas y tomando en cuenta la relación de la energía con la presión (P), la temperatura (T), y el volumen (V) o cambio en la composición, es factible obtener el potencial químico de uno o más componentes molares dentro de un sistema. Entonces:

$\mu_i = \left( \frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{P,T,\tilde{n}_i}$	P= Presión constante T= Temperatura Constante ni es el número de moles de todos los componentes y $\tilde{n}_i$ representa el número de moles de todos los componentes excepto el que aparece en una derivada parcial, manteniéndose constante.
$\mu_i = \left( \frac{\delta U}{\delta n_i} \right)_{V,S,\tilde{n}_i}$	V= Volumen constante S= Entropía Constante ni es el número de moles de todos los componentes y $\tilde{n}_i$ representa el número de moles de todos los componentes excepto el que aparece en una derivada parcial, manteniéndose constante.
$\mu_i = \left( \frac{\delta H}{\delta n_i} \right)_{P,S,\tilde{n}_i}$	P= Presión constante S= Entropía constante ni es el número de moles de todos los componentes y $\tilde{n}_i$ representa el número de moles de todos los componentes excepto el que aparece en una derivada parcial, manteniéndose constante.

(J. Ganguly, 2008, Pp. 191).

El potencial químico, por su relación con los cambios de energía y volumen molar, también se conoce como **energía libre de Gibbs molar parcial** (White. 2003).

## 4.2. Cantidad Parcial Molar

La cantidad o volumen parcial molar es entendida como una propiedad extensiva que permite conocer la variación del volumen molar del componente de interés con P, T y  $n_i$  constantes, respecto de con la composición del sistema. M. White (2003) considera que la cantidad parcial molar es la variación del volumen molar parcial de un componente (i) dentro de un sistema que está en determinada fase, o sea que el volumen de la fase cambia con relación al componente. Además, el volumen parcial molar total es la suma del volumen parcial de todos los componentes que están en dicho sistema. Lo anterior se expresa en la siguiente fórmula:

$V_i^\phi = \left(\frac{\delta V}{\delta n_i}\right)_{P,T,\tilde{n}_i}$	$\Phi =$ Fase del sistema
	$V_i^\phi =$ Volumen molar parcial del componente i en determinada fase
	$(\delta V/\delta n_i) =$ El cambio de volumen del sistema con relación al cambio de moles del componente i
Volumen parcial molar total	
$V = \sum_i n_i V_i$	
M. White, 2003	

Esta fórmula puede ser confundida con el potencial químico puesto que maneja la variación molar del componente bajo condiciones similares; sin embargo, el potencial químico puede ser definido con otros parámetros del sistema como la entalpía y la entropía. En tanto  $V_i$  sólo expresa la cantidad molar parcial del componente en el sistema con relación a la T y P. Si la cantidad de este componente fue alterada agregando mayor cantidad al sistema al sistema, y únicamente en este caso (P y T constantes), la cantidad molar parcial puede ser igual al potencial químico ( $\mu_i$ ).

La fórmula que enuncia el volumen molar total puede ser modelada a través de la fracción molar de los componentes que interactúan dentro del sistema. Esto denota que “las cantidades molares parciales en un sistema, o fase, es la suma de las cantidades molares parciales por cada componente del sistema” (White, 2003). Este acierto corresponde a:

$$\underline{V} = \sum_i n_i V_i$$

donde el volumen total molar ( $\underline{V}$ ) de la sustancia es igual a la suma de cada uno de los volúmenes molares parciales ( $V_i$ ), multiplicados por sus respectivas fracciones molares ( $X_i$ ).

### 4.3 Relación Gibbs-Duhem

Retomamos el concepto de volumen total parcial molar, el cual muestra los cambios molares del componente  $i$  a presión y temperatura constante:

$$V = \sum_i n_i V_i$$

Tal vez que, en condiciones de presión, temperatura y el número molar de los demás componentes sean constantes, el volumen parcial molar ( $V_i$ ) será igual al potencial químico ( $\mu_i$ ), el cual describe la variación del volumen molar con relación a la energía libre de Gibbs. La fórmula anterior, entonces, quedara expresada:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Al derivar esta expresión, aplicando la regla de la cadena, obtenemos que:

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

Esta ecuación muestra a la variable  $dG$ , la cual enuncia la variación de energía que había sido definida a través de la siguiente fórmula:

$$dG = VdP - TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

Ahora, igualando ambos términos:

$$\sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i = VdP - TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

Eliminados los términos semejantes, concretamos la siguiente igualdad:

$$\sum_i \mu_i dn_i = VdP - TdS$$

$$0 = VdP - TdS - \sum_i \mu_i dn_i$$

Esta expresión, conocida como la **relación de Gibbs-Duhem**, describe la variación, o cambio, del potencial químico correlacionando los cambios de los demás componentes del sistema; es decir, que “en un sistema en equilibrio, los cambios netos del potencial químico ocurren como resultados de la temperatura o presión” (White, 2003).

#### 4.4 Disoluciones ideales y disoluciones reales.

Una disolución es definida como una mezcla homogénea de dos o más componentes. Sus propiedades, en relación con ingredientes y las condiciones físicas en las que se encuentra, constituyen su sistema, su fase... Cuando una disolución es generada, se gesta un intercambio de energía entre el sistema mismo y el medio que lo rodea. Análogamente ocurre una variación de energía cuando los componentes de las disoluciones cambian volumétricamente o cuando se modifica alguna de las condiciones (P-T-n).

Basándonos en sus propiedades y las condiciones que las rigen, las disoluciones pueden ser reunidas en dos grandes grupos: las **disoluciones ideales** y las **disoluciones reales**.

Un concepto clave para comprender y manejar estos contenidos es el de **ecuación del gas ideal**, el cual explica la relación de T, P, V y n en un gas. Resulta de la combinación de la ley de Boyle, la Ley de Charles y la ley de Avogadro:

$$PV = nRT$$

donde P, V, T y n son presión, volumen, temperatura y cantidad de sustancia, respectivamente, R es la constante universal de proporcionalidad de los gases. Cuando se presentan condiciones iniciales y finales, la ecuación del gas ideal puede expresarse en dichos términos, relacionados a través de la constante de proporcionalidad (Chang, 2003), es decir:

$R = \frac{P_1 V_1}{n_1 T_1}$	$R = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}$	$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}$
<b>Condiciones iniciales</b> (1)	<b>Condiciones finales</b> (2)	<b>Relación de ambas condiciones</b>

#### 4.4.1 Disolución ideal

Una disolución ideal es aquella en la que es aplicable la ley de Raoult, puesto que este precepto es vigente solo en disoluciones donde el sistema se mantiene en equilibrio. De no ser así acaece fluctuación de energía en el sistema, y por tanto la disolución no es ideal.

Una definición más concisa es la que aborda V. Torres (1989), la cual sustenta que una disolución ideal es toda aquélla en la que la actividad de cada uno de los componentes es igual a la fracción molar de cada uno de ellos en cualquier condición de temperatura, presión y concentración. La expresión que describe el cambio de energía libre dentro del sistema de una mezcla únicamente dos componentes es la siguiente:

$$\Delta G = n_1 RT \ln(a_1) + n_2 RT \ln(a_2)$$

donde  $n_1$  y  $n_2$  = moles de los componentes,  $R$  = constante universal de los gases,  $T$  = temperatura absoluta,  $a_1$  y  $a_2$  = actividad de los componentes. Esta expresión que permite para una mezcla, o disolución ideal, queda:

$$\Delta G = n_1 RT \ln(X_1) + n_2 RT \ln(X_2)$$

La actividad de la disolución será reemplazada por  $X_i$  que es la fracción molar del componente  $i$ . Esto se debe a la aplicación de la ley de Raoult. Además, debe considerarse una disolución ideal se desarrolla sin generar (expulsar) o absorber calor, o sea, que el cambio de la entalpía es nulo  $\Delta H = 0$  (V. Torres, 1989).

Hemos establecido que la Ley de Raoult describe la relación de la fracción molar del componente multiplicado por la presión de vapor puro; la presión de vapor del componente dentro de la disolución. En caso de tener dos componentes, la presión total de vapor total será la suma de las presiones de vapor de cada componente. Por ejemplo, la presión inicial de los Yacimientos Ku-Maloob y Zaap de la Sonda de Campeche va de 3400 a 6700 presión absoluta [psia] (Comisión Nacional de Hidrocarburos, 2018).

Para la expresión anterior ( $\Delta G$ ), donde concurren dos ingredientes, la ley de Raoult se expresa de la siguiente manera, sólo si los componentes son líquidos.

$$P_T = X_1 P_1^\circ + X_2 P_2^\circ$$

$P_T$  = Presión de Vapor Total,  $X$  y  $P^\circ$  son la fracción molar y presión de vapor puro de cada componente. Ahora bien, si los componentes fuesen sólidos disueltos en un disolvente

líquido, su presión de vapor será igual a la presión de vapor del disolvente (V. Torres, 1989). Es decir:

$$P_V = X_S P_S^\circ$$

$P_V$  = Presión de vapor del disolvente,  $X_S$  y  $P_S^\circ$  son la fracción molar y la presión de vapor puro del disolvente, respectivamente.

Si un gas se encuentra disuelto dentro de un líquido, la mezcla ideal estará determinada por la ley de Henry, contenida en la siguiente expresión:

$$c = kP$$

donde  $c$  es la concentración molar del componente gaseoso,  $k$  es una constante específica para cada gas y  $P$  es la presión parcial del componente. Adecuando esta expresión de manera que la definición de disolución ideal pueda aplicarse, es decir, en términos de la fracción molar del componente, quedaría de la siguiente manera:

$$X_i = k_i P_i$$

Abstraemos que la fracción molar del componente (i) es igual a la constante del gas por la presión parcial dentro de la disolución, a temperatura constante. La ley de Henry estipula que, a mayor presión del gas sobre el líquido, mayor será la solubilidad del gas en la disolución.

#### 4.4.1.1 Potencial químico en disoluciones ideales

El **potencial químico** es la variación volumétrica molar del componente de interés dentro de un sistema. Relacionando este concepto con el de disolución ideal, en función del cambio de energía derivado la variación molar del componente, se podrá explicar el comportamiento de dicho componente en una disolución ideal.

Partiendo de la siguiente ecuación de energía, estudiada previamente, tenemos que:

$$G = U + PV - TS$$

Aplicando la diferencial a ambos lados de la ecuación,

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

Empero, dado que  $T$  y  $P$  son constantes

$$dG = dU + PdV - TdS$$

Evocando la diferencial de  $U$  y sustituyendo en la diferencial anterior



$$dU = TdS - PdV$$

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

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

$$dG = VdP - SdT$$

En virtud de que este punto sólo interesa la variación de la materia, del volumen, respecto a la energía, los demás términos serán tomados como valores constantes. Puesto que la diferencial de una constante es cero, la diferencial final queda como sigue:

$$dG = VdP$$

Con arreglo a la ley de Raoult, donde se acata la variación de la presión, es decir de  $P^o$  a  $P_1$  o simplemente de  $P^o$  a  $P$ , e integrando respecto a la presión, la diferencial deviene la siguiente integral definida.

$$\int_{P^o}^P G = \int_{P^o}^P V dP$$

Consideremos que la disolución está ocurriendo en condiciones estándar, es decir que  $P^o = 1\text{atm}$  a temperatura de  $T=25^\circ\text{C}$  o  $298.15^\circ\text{K}$ . Expresando la diferencial anterior en estas condiciones y recordando la ecuación de gas ideal al sustituir el volumen por  $V=nRT/P$ , entonces la diferencial queda de la siguiente manera:

$$\int_{1\text{atm}}^P G = \int_{P^o}^P \frac{nRT}{P} dP$$

$$G^P - G^{1\text{atm}} = \int_{P^o}^P \frac{nRT}{P} dP$$

Tomando en cuenta el estado en el que se encuentra la energía,  $G^{1\text{atm}}$  es sustituida por  $G^o [T]$  que es la manera en que se expresa el estado estándar (V. Torres, 1989).

$$G^P - G^o [T] = \int_{P^o}^P \frac{nRT}{P} dP$$

$$G^P = G^o [T] + \int_{P^o}^P \frac{nRT}{P} dP$$

$$G^P = G^o [T] + nRT \left( \ln \left( \frac{P}{1\text{atm}} \right) \right)$$

Ahora, dividiendo todo sobre n

$$\frac{G^P}{n} = \frac{G^o [T]}{n} + RT \left( \ln \left( \frac{P}{1\text{atm}} \right) \right)$$

Debido a que, el potencial químico de un componente es igual a la energía libre sobre mol, entonces la ecuación anterior es planteada de la siguiente manera:

$$\mu^P = \mu^o[T] + RT \left( \ln \left( \frac{P}{1 \text{ atm}} \right) \right)$$

White (2003) proclama así la ecuación anterior con relación a su fracción molar; partiendo de la siguiente integral:

$$\int_{P^o}^P G = \int_{P^o}^P V dP$$

$$G^P - G^{P^o} = \int_{P^o}^P \frac{nRT}{P} dP ; \text{ como } n = 1, \quad G^P - G^{P^o} = \int_{P^o}^P \frac{RT}{P} dP$$

$$\mu^P - \mu^{P^o} = RT \left( \ln \left( \frac{P}{P^o} \right) \right)$$

$$\mu^P = \mu^{P^o} + RT \left( \ln \left( \frac{P}{P^o} \right) \right)$$

donde  $\mu^{P^o}$  es el potencial químico del gas puro a presión  $P^o$  (estado normal o estándar). Sabiendo que  $P^o$  es la presión de vapor puro del componente  $i$  y  $P$  es la presión de vapor, la relación  $P/P^o$  es igual a la fracción molar del componente (Ley de Raoult) (M. White, 2003) la expresión anterior queda, como:

$$\mu_{ideal} = \mu^o_i + RT \left( \ln (X_i) \right)$$

que es la relación del potencial químico con la fracción molar del componente en una disolución ideal.

#### 4.4.2 Disolución real

Al exponer las leyes de Raoult y Henry, consignamos que existen disoluciones en las que no es pertinente aplicar los conceptos anteriores; por lo tanto, no son disoluciones ideales. Estas nuevas disoluciones son nombradas **disoluciones reales**. A diferencia de una disolución ideal, al momento de gestar una disolución real se suscita un intercambio de energía entre el sistema donde se presenta la reacción de la disolución y el medio que le rodea, Así, dependiendo el tipo de reacción de la disolución, existirán **absorción** (proceso endotérmico) o **expulsión** (proceso exotérmico) de energía en forma de calor.

Al producir una solución no ideal entre dos componentes líquidos no ideales, se pretende que ocurra, en concentraciones muy bajas o altas, la ley de Raoult (V. Torres, 1989). En las gráficas de la figura 8 puede apreciarse lo antes mencionado, las líneas negras expresan el comportamiento de soluciones ideales y las curvas rojas muestran el comportamiento las soluciones reales; si observamos detenidamente cuando en ambas soluciones las concentraciones son muy bajas o altas, las curvas que describen su comportamiento se empalman, es decir que las soluciones reales se comportan como soluciones ideales, solo cuando las concentraciones son muy bajas o altas.

La desviación negativa indicará liberación de calor del sistema, mientras que la desviación positiva indica que el sistema requiere absorber energía para que la reacción de la disolución pueda efectuarse.

#### 4.4.2.1 Potencial químico en disoluciones reales

Si se aplicaran las leyes de Raoult y de Henry a disoluciones reales, provocarían estos ciertos comportamientos peculiares. Como hemos sabido, la ley de Raoult aplica a una disolución real, siempre y cuando se trate de una mínima fracción de ésta. M. White (2003) describe, de manera gráfica, el comportamiento de estas disoluciones en relación con las leyes citadas (Fig. 10).

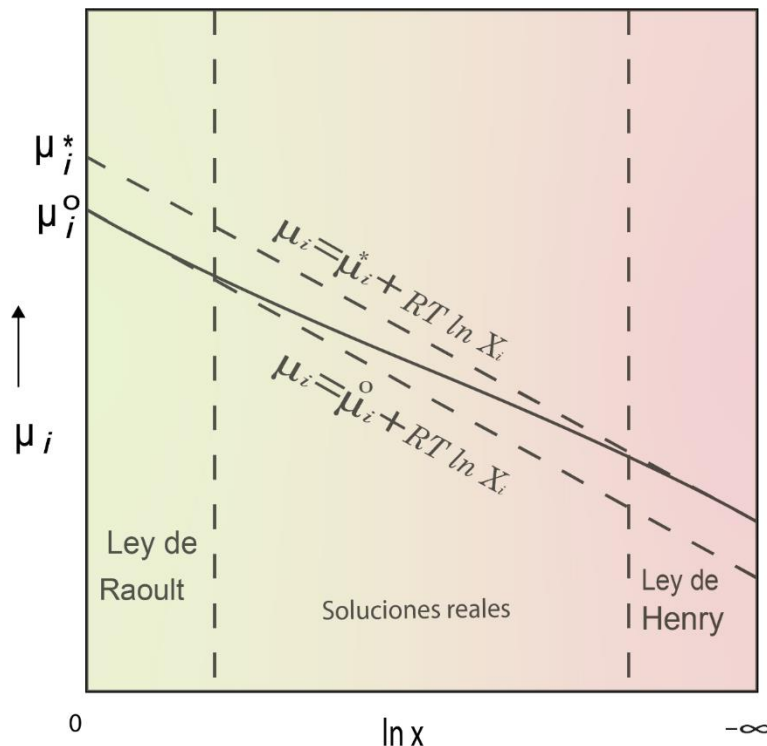


Figura 9. Potencial químico en disoluciones reales (modificado). (White, 2003, Pág. 76).

En esta figura reconocemos tres zonas, en las que el potencial químico de una disolución real presenta distintos comportamientos.

En la primera, una pequeña porción de la disolución real obedece a la ley de Raoult: en esta parte la cantidad del soluto disuelto es tan pequeña que las propiedades termodinámicas no se ven afectadas. Respecto de esta mínima fracción de la disolución podemos hacer uso de la ecuación del potencial químico en relación con la fracción molar en una disolución ideal:

$$\mu_{ideal} = \mu_i^o + RT (\ln (X_i) )$$

En el extremo opuesto del gráfico apreciamos que la interacción intermolecular está dada por el comportamiento de  $\mu_i$ . Aquí, el comportamiento del potencial no es ideal, sin embargo, toda vez que la función del logaritmo natural de la fracción molar es una función lineal, en tal disolución se mantiene la ley de Henry (White, 2003). Adecuando la ecuación, obtenemos:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT (\ln (h_i X_i) )$$

donde h corresponde a la constante de la ley de Henry. Aplicando propiedades de los logaritmos:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^o + RT (\ln (X_i) + \ln (h_i) ) \\ \mu_i &= \mu_i^o + RT (\ln (X_i)) + (RT \ln (h_i) ) \end{aligned}$$

Echamos de ver que, por definición, la constante h es independiente de la composición de P y T establecida; es decir que es agregada como una cantidad fija normal al potencial químico y por tanto también es independiente de la fracción molar del componente ( $X_i$ ). Con base en esta explicación, podemos definir:

$$\begin{aligned} \mu_i^* &= \mu_i^o + RT (\ln (h_i) ) \\ \mu_i &= \mu_i^* + RT (\ln (X_i) ) \end{aligned}$$

donde  $\mu_i^*$  es el potencial químico en un estado normal del comportamiento de la ley de Henry en la que  $X_i=1$  (White, 2003).

La tercera región, ubicada en la parte media, representa el comportamiento de una disolución real. Aquí el comportamiento de  $\ln (X_i)$  no es lineal y percibimos el cambio que ocurre entre la ley de Raoult y la ley de Henry.

Advertimos la certeza de esta argumentación en la relación existente entre H<sub>2</sub>O y dioxano (Fig. 11). Estos compuestos en disolución no son ideales, consecuentemente, disolución tampoco lo es. La línea segmentada muestra la aplicación de la ley de Raoult, como esta disolución no es ideal y emana energía, produce una desviación positiva. La parte sombreada muestra el comportamiento de una pequeña fracción de los componentes ilustrando perfectamente a la ley de Raoult.

Al inicio de la curva de presión, la línea de puntos y trazos exhibe la aplicación de la ley de Henry, cuyo postulado es acatado totalmente por los componentes.

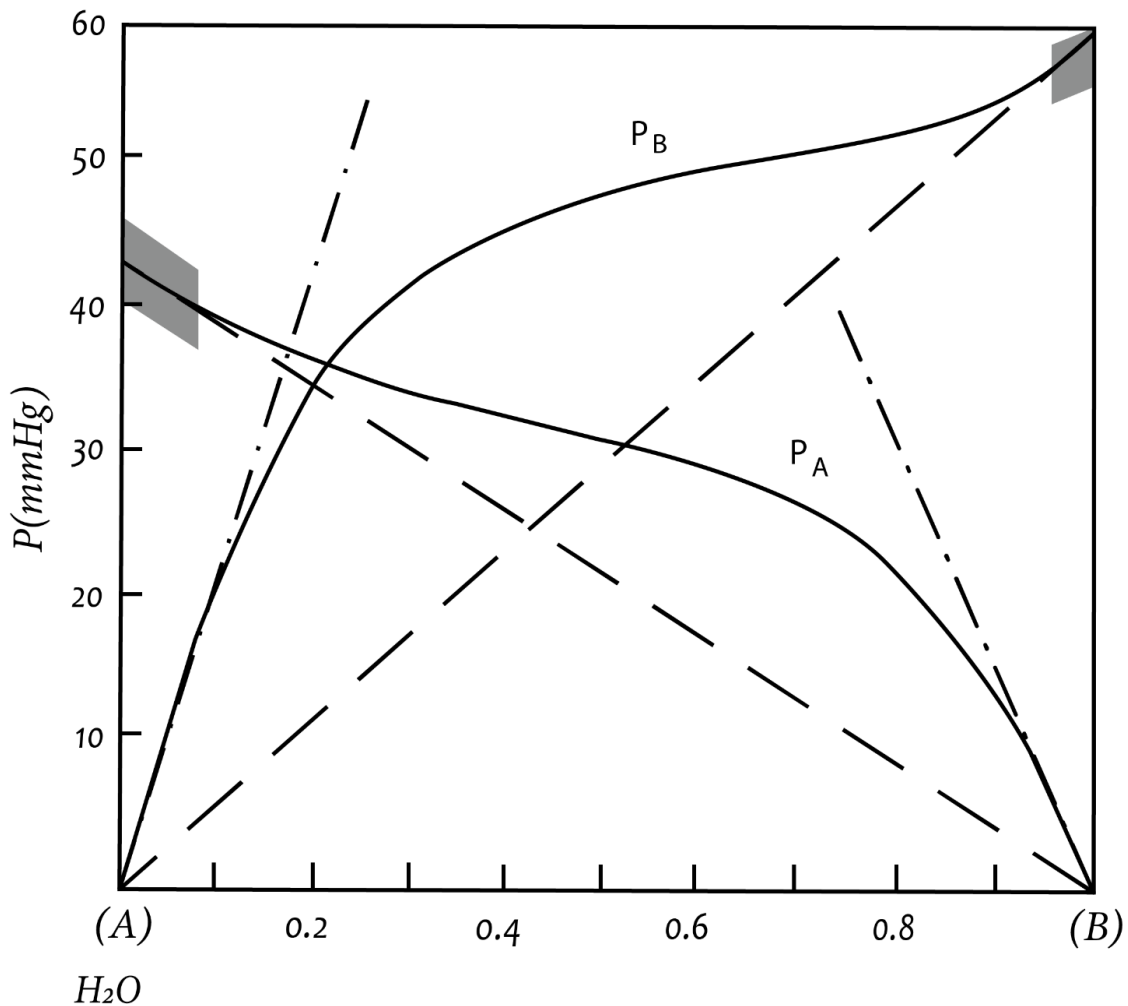


Figura 10. Presión de vapor de agua y dioxano, aplicación de la ley de Raoult y la Ley de Henry para una disolución real. Ejemplo propuesto por Nordstrom y Muñoz (1986) tomado de White (2003, Pág. 68).

## 5. Fugacidad, actividad, coeficientes de actividad y estados estándares.

Según Lewis (1901) la fugacidad debe ser concebida como el “flujo de materia de una fase a otra como una tendencia de escape” (Anderson, 205). Este concepto relaciona la variación de energía libre ( $\Delta G$ ) en función de los cambios de volumen de un sistema con respecto a la presión. Tal variación en el volumen está ligada con la presión de vapor a través de la ecuación de gas ideal, todo a temperatura constante.

Partiendo de la ecuación de gas ideal y de la ecuación que consigna la variación de energía en función del volumen, tenemos que:

$$dG = VdP - SdT$$
$$PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

puesto que la temperatura del sistema es constante.

$$dG = VdP$$

Relacionando a esta ecuación con la de gas ideal:

$$dG = \frac{nRT}{P} dP$$

Considerando que  $n=1$  (es decir, que aplica para un mol de gas), esta igualdad queda como:

$$dG = \frac{RT}{P} dP$$

Al integrar, relación a P

$$\int_{P^0}^P dG = \int_{P^0}^P \frac{RT}{P} dP$$
$$G^P - G^{P^0} = RT \ln \frac{P}{P^0}$$

Como se trata de un gas ideal en condiciones estándar,  $P^0 = 1$  bar, de tal modo que la ecuación queda establecida como:

$$G^P - G^{P^0} = RT \ln P$$

En virtud de que se encuentra en condiciones estándar, puede ser expresada en términos de su potencial químico. Es decir:

$$\mu^P - \mu^{P^0} = RT \ln P$$

Esta ecuación, como se propusimos en el capítulo anterior, concreta al potencial químico en soluciones ideales con respecto a su presión, en condiciones estándares. Ratificamos que dicha ecuación sólo es aplicable a una solución real en condiciones de muy baja presión, elevada temperatura y concentraciones muy bajas. Para que este planteamiento pueda ser aplicado en soluciones reales, no solo en concentraciones bajas, introducimos un nuevo termino: **fugacidad**, es decir:

$$G^P - G^{P^0} = RT \ln \frac{f_P}{f_{P^0}} \quad \text{ó,} \quad \text{como potencial quimico} \quad \mu^P - \mu^{P^0} = RT \ln \frac{f_P}{f_{P^0}}$$

Lo anterior refiere que, en disoluciones reales, la fugacidad es la presión parcial efectiva que sustituye a la presión parcial mecánica. Esta ecuación también puede ser articulada como:

$$dG = \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{f_P}{f_{P^0}}$$

Como  $f_{P^0} = P_{0} = 1 \text{ atm}$ , entonces,

$$dG = RT d \ln f_p$$

Para que tal función pueda ser aplicable es conveniente definir la relación entre  $f$  y  $P$ . Para que esto sea posible  $f$  debe ser muy próxima a  $P$ , en soluciones reales con propiedades parecidas a las soluciones ideales. Anderson (2005) define tal relación como un límite, donde si  $P$  tiende a cero, entonces  $f/P$  es igual a 1; es decir, que para valores bajos de  $P$  ocurre lo siguiente:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{f}{P} \right) = 1$$

Las declaraciones anteriores dictan que, para soluciones ideales,  $f = P$ ; mientras que, para soluciones reales,  $f \approx P$ , a presiones bajas (Anderson, 2008). Ahora, la correlación entre  $f$  y  $P$ , es decir  $f/P$ , define otro concepto el cual es el **coeficiente de fugacidad**, expresado por  $\phi_f$ :

$$f = \phi_f P$$

$$\phi_f = \frac{f}{P}$$

donde  $f$  es la fugacidad del componente en la solución,  $\phi_i$  es el coeficiente de fugacidad y  $P$  es la presión parcial del componente. Lo anterior puede expresarse como la energía residual libre de Gibbs, sea de la siguiente manera

$$G^P - G^{P^0} = RT \ln f_P \quad \text{como } G^P - G^{P^0} = G^R \text{ (energía residual libre de Gibbs)}$$

$$G^R = RT \ln \phi_f$$

La siguiente relaciona la presión con el coeficiente de fugacidad.

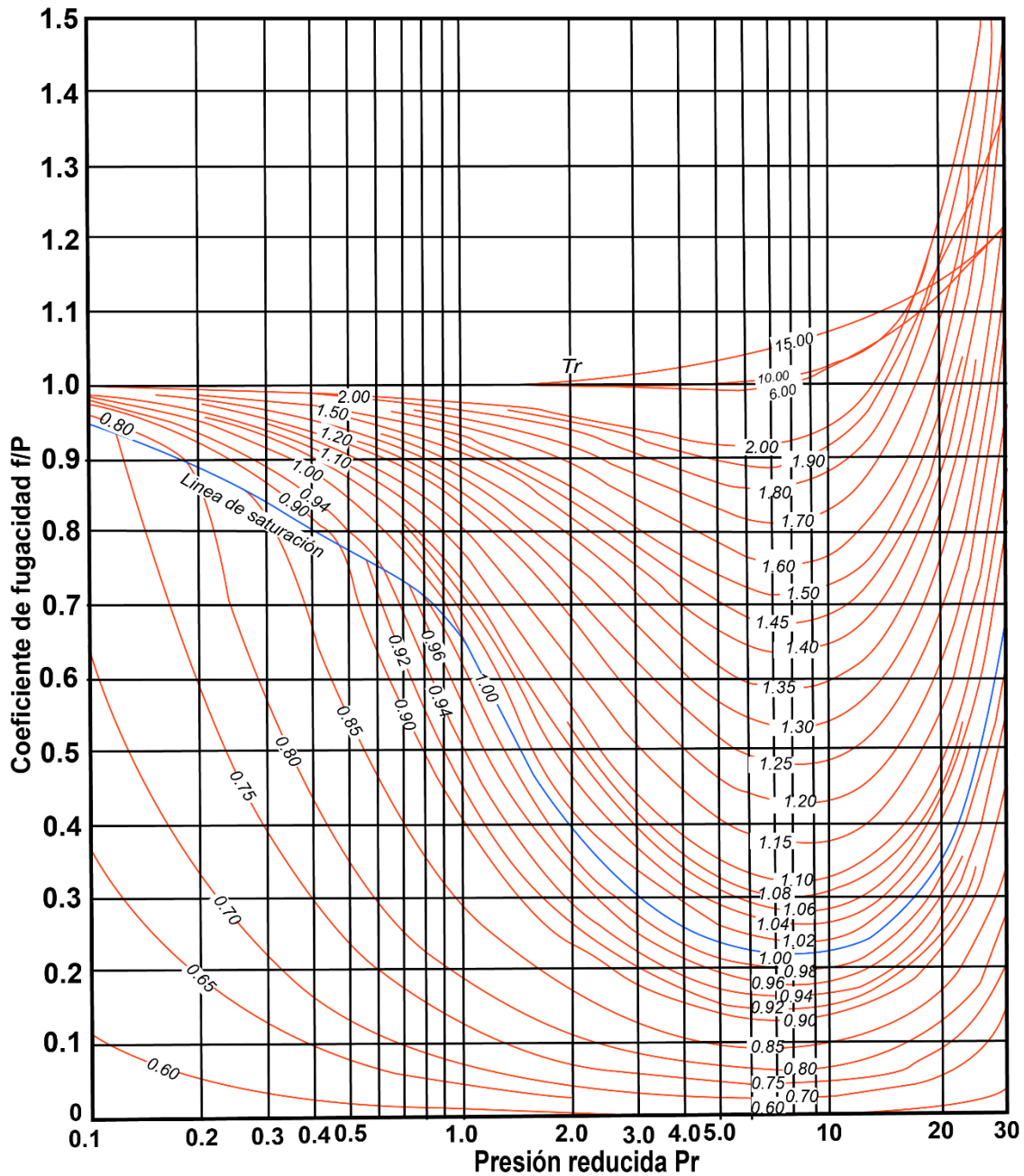


Figura 11. Carta de desviación de fugacidad generalizada (modificado). Imagen de Gordon van Wylen y Richard Sontag (1972), tomada de John R. Howell, & Richard O. Buckius. (1990).



Advirtamos que la fugacidad es igual a la presión cuando ésta es demasiado baja o tiende a cero. Ahora bien, con una presión excesivamente baja, o casi nula, los gases son proclives a aumentar su volumen en grandes proporciones; o sea, cuando  $P$  a cero  $V$  propende al infinito. Cuando la presión es exageradamente pequeña, Greg Anderson (2005) describe la factibilidad de generar una ecuación residual, consiente de la diferencia de volumen molar de un gas real y un gas ideal. Esta ecuación es denominada como **ecuación residual definida por alfa** ( $\alpha$ ) (G. Anderson, 2005).

$$\alpha = V_{molar}^{real} - V_{molar}^{ideal} \quad \text{o} \quad \alpha = V^{real} - \frac{RT}{P}$$

$$V = \alpha + \frac{RT}{P}$$

Volvamos la mirada a:

$$dG = VdP$$

$$dG = \frac{RT}{P}dP = RT \, d \ln f \quad \text{y} \quad dG = \left( \alpha + \frac{RT}{P} \right) dp$$

$$dG = dG$$

$$RT \, d \ln f = \left( \alpha + \frac{RT}{P} \right) dp$$

$$d \ln f = \frac{\left( \alpha + \frac{RT}{P} \right) dp}{RT} = \frac{\alpha}{RT} dp + \frac{dp}{P} ; \text{ como } \frac{dp}{P} = d \ln P$$

*entonces*

$$d \ln f = d \ln P + \frac{\alpha}{RT} dp$$

Integrando ambas partes en relación con la presión, yendo de  $P_0$  a  $P$ :

$$\int_{P_0}^P d \ln f = \int_{P_0}^P d \ln P + \int_{P_0}^P \frac{\alpha}{RT} dp$$

$$\ln f_P - \ln f_{P_0} = \ln P - \ln P_0 + \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \alpha \, dp$$

Como  $f_{P_0} = P_0$ , entonces  $\ln \ln f_{P_0} = \ln P_0$  por lo tanto,

$$\ln f_P = \ln P + \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \alpha \, dp$$

$$\ln f_P - \ln P = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \alpha \, dp$$

Aplicando la propiedad de logaritmos:

$$\ln \frac{f_P}{P} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \alpha \, dp$$

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \alpha \, dp$$

Dado que  $f/P = \phi$ , entonces:

$$\ln \phi_{f_i} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \alpha \, dp$$

Sustituyendo alfa por el volumen, es decir  $\alpha = V - RT/P$ , se tiene lo siguiente

$$\ln \phi_f = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \left( V - \frac{RT}{P} \right) dp$$

A partir de este punto resulta conveniente introducir un término que permita simplificar la ecuación anterior. Dicho término es el **factor de compresibilidad** ( $Z$ ), el cual puede ser esclarecido a través de la siguiente relación (G. Anderson, 2005):

$$\frac{Z - 1}{P} = \frac{V - \frac{RT}{P}}{RT} \quad \rightarrow \quad Z = \frac{VP}{RT}$$

Entonces,

$$\ln \phi_f = \int_{P_0}^P \left( \frac{Z - 1}{p} \right) dp$$

*ó bien*

$$\ln \phi_f = \int_{P_0}^P ((Z - 1) \, d \ln p)$$

Esta ecuación facilita la obtención del coeficiente de fugacidad para una especie pura a partir del factor de compresibilidad. Anderson (2005) plantea que esta función facilite el conocimiento de la fugacidad de los gases para rangos bajos de P y T en determinados aspectos geológicos. Con esto, en caso de tratarse de dos o más especies en una solución; es decir de una mezcla de dos o más componentes fluidos (gases y/o líquidos), se tomarán en cuenta la presión parcial y el volumen molar parcial del componente de interés (i), o sea:

$$\ln \phi_{f_i} = \ln \frac{f}{P_i} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \frac{V_i}{P} - \frac{RT}{P} dp$$

donde  $\underline{V}$  es el volumen parcial en cuestión. Para conocer la inconstancia de especies en la solución, acudimos a la **regla de fugacidad de Lewis** (Anderson, 2005). La cual acata el volumen parcial total de la solución para determinar la fugacidad del componente de interés:

$$\underline{V} = \sum_i X_i V_i$$

donde  $X_i$  es fracción molar del componente i,  $V_i$  es el volumen molar parcial del componente i y  $\underline{V}$  es la suma del producto del volumen de cada componente por su fracción molar. Esta relación está referida a soluciones reales, o no ideales, mientras que para soluciones ideales se tiene la siguiente expresión, la cual está sometida a la **ley de Amagat** (Anderson, 2005), expresión del volumen molar del componente en estado estándar.

$$\underline{V}^o = \sum_i X_i V_i^o$$

donde  $X_i$  es la fracción molar y  $V_i^o$  es el volumen molar del componente en condición estándar. Comparando las dos expresiones anteriores deducimos que el volumen molar parcial para soluciones reales o no ideales y el volumen molar para soluciones ideales son análogos; es decir:

$$V_i = V_i^o$$

En estos términos, como la pugnacidad expresa cambios en el volumen del componente, ya sea de una especie pura o especies en solución, obtenemos la siguiente relación:

$$\frac{f^{puro}}{P} = \frac{f_i^{mezcla}}{X_i P}$$

$$f_i^{mezcla} = X_i f^{puro}$$

Esta expresión, entendida como la Regla de fugacidad de Lewis, es real si la ley de Amagat es real también, lo cual denota que la fugacidad de una especie de interés en solución es igual al producto de su fugacidad en estado puro por su fracción molar, en condiciones donde T es constante y aplicable en todo el rango de P, es decir de  $P_0$  a P. Así mismo, esta expresión puede ser aplicable a fluidos ideales o reales, puesto que la fugacidad de la especie de interés o del componente i, es independiente de la composición y de la naturaleza de las otras especies en solución (Anderson, 2005).

De manera análoga, la ecuación que evidencia el coeficiente de fugacidad de una especie pura a partir de su factor de compresibilidad puede poner de manifiesto el coeficiente de fugacidad de una especie en solución a partir de su factor de compresibilidad. La relación de estas dos ecuaciones converge en el planteamiento antecedente (regla de fugacidad de Lewis):

$$\ln \underline{\phi}_{f_i} = \int_{P_0}^P \left( \frac{\bar{Z}_i - 1}{p} \right) dp$$

$$\ln \underline{\phi}_{f_i} = \int_{P_0}^P (\bar{Z}_i - 1) d \ln p$$

donde  $\underline{\phi}_{f_i}$  representa la fugacidad del componente i en solución, y  $\bar{Z}_i$  simboliza el factor de compresibilidad del componente i en solución también.

## 5.1 Actividad y coeficiente de actividad

Habida cuenta de que asumimos que la fugacidad es una función que relaciona la P, T y V, basándonos en el comportamiento de presión de vapor de los gases, ideales y reales, sustentamos que los sólidos y líquidos también poseen presiones de vapor finitas (White, 2003). La noción de la fugacidad explica el equilibrio entre fases en una solución, puesto que se refiere a la tendencia de escape de un compuesto dentro de una solución a manera de gas, para que el equilibrio termodinámico prevalezca.

Conexo al concepto de fugacidad, concurre el de **actividad**.

Para delinear a que nos referimos es necesario retomar la ecuación de fugacidad, con relación al rango de integración de  $P_0$ ; es decir lo siguiente:

$$dG = \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{f_P}{f_{P^0}}$$

Esta proposición, como hemos mencionado, también puede ser planteada de la siguiente manera:

$$G^P - G^{P^0} = RT \ln \frac{f_P}{f_{P^0}}$$

Identificamos la relación entre la energía de Gibbs y la fugacidad de un gas a dos diferentes presiones con temperatura T constante. O bien, a partir de su potencial químico, donde la solución estaría siendo tratada a partir de su fase:

$$\mu^P - \mu^{P^0} = RT \ln \frac{f_P}{f_{P^0}}$$

Concretamente **la actividad** de una especie en solución es el cociente de la fugacidad de un componente i sobre la fugacidad del componente i en estado estándar, expresado por la letra a. Es decir:

$$\frac{f_P}{f_{P^0}} = \frac{f_i}{f_i^0} = a_i$$

En una solución ideal, la actividad es igual a la fracción molar de la especie de interés. A saber:

$$\frac{f_i}{f_i^0} = \frac{f_i^{mezcla}}{f_i^{puro}} = X_i = a_i$$

Greg Anderson (2005) describe tres tipos de actividad, vinculadas con los estados en las que pueden ser encontradas las soluciones: gaseosas, líquidas y sólidas. En primera instancia, define la actividad correspondiente al estado gaseoso, a partir de la ecuación que expresa al potencial a través de su fugacidad dentro del rango de presión de  $P_0$  a  $P$ . Es decir:

$$\mu^P - \mu^{P_0} = RT \ln \frac{f_P}{f_{P_0}}$$

donde

$$\frac{f_i}{f_i^0} = a_i \rightarrow \mu^P - \mu^{P_0} = RT \ln a_i$$

La segunda definición de actividad está emparentada con los solutos. En este caso acudimos a la molalidad con relación al potencial químico. Esto es, derivando al potencial químico en función de su molalidad, pero manteniendo constante los demás factores:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial m_i} \right)_{\widehat{m}_i} = \frac{\partial \mu_i}{\partial P_i} \frac{\partial P_i}{\partial m_i}$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P_i} = \frac{\partial G_i}{\partial P_i} = V_i = \frac{RT}{P_i} \quad \text{y} \quad \frac{\partial P_i}{\partial m_i} = \frac{P_i}{m_i}$$

Además  $\widehat{m}_i$ , que es tomada como una variable constante, se refiere a la molalidad de todos los componentes excepto para  $i$ , el componente de interés en cuestión dentro de la derivada parcial. Entonces se tiene:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial m_i} \right)_{\widehat{m}_i} = \frac{RT}{P_i} \frac{P_i}{m_i} = \frac{RT}{m_i}$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial m_i} \right)_{\widehat{m}_i} = \frac{RT}{m_i}$$

Esta ecuación es válida para soluciones ideales. Al integrarla respecto a la molalidad, y siendo evaluada entre dos modalidades (molalidad uno y dos,  $m_i'$  y  $m_i''$ ) contamos conque:

$$\mu_i'' - \mu_i' = RT \ln \ln \frac{m_i''}{m_i'}$$

Esta igualdad muestra el cambio de molalidad respecto al potencial químico, aplicable sólo a soluciones ideales. Anderson (2005) menciona que, para que tal ecuación pueda ser aplicable a cualquier solución es necesario multiplicar a la molalidad de cada concentración por un **factor de correlación** del modo siguiente:

$$\mu_i'' - \mu_i' = RT \ln \frac{\gamma_H'' * m_i''}{\gamma_H' * m_i'}$$

El término de  $\gamma_H$  equivale al **coeficiente de actividad de Henry**. Tal ecuación muestra los cambios de concentración del componente i, tomando los demás elementos como constantes (Anderson, 2005).

Como hemos hecho anteriormente, resulta conveniente estandarizar al denominador del logaritmo; o sea, explicar al coeficiente de actividad de Henry y la molalidad en su estado estándar, con el fin de que la unidad aparezca en el numerador. Entonces, es pertinente integrar a la derivada parcial y definirla desde  $\gamma_H^o m_i^o$  (estado estándar) hasta  $\gamma_H m_i$ , de tal modo que la ecuación sea instaurada de la siguiente manera:

$$\int_{m_i^o}^{m_i} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial m_i} \right)_{\widehat{m}_i} = \frac{RT}{m_i} \rightarrow \mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{m_i}{m_i^o} \rightarrow \mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{\gamma_H m_i}{\gamma_H^o m_i^o}$$

Ahora que el coeficiente de actividad y la molalidad se encuentran en sus estados estándares, el denominador podría ser sustituido por uno ya que  $\gamma_H^o = 1$  y  $m_i^o = 1$ . De este modo la ecuación del potencial químico puede ser externada como:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \ln \frac{\gamma_H m_i}{\gamma_H^o m_i^o} = RT \ln \gamma_H m_i$$

Así la relación de  $\gamma_H m_i / \gamma_H^o m_i^o$  es conocido como la actividad:

$$a = \frac{\gamma_H m_i}{\gamma_H^o m_i^o}$$

La tercera definición de actividad está vinculada con sólidos y líquidos. Retomando la ecuación para el potencial químico, valuado en condiciones estándar, debemos tomar en cuenta otro factor: **el coeficiente de actividad de Raoult** (Anderson, 2005), el cual es multiplicado por la fracción molar del componente de interés i, de modo que:

$$\mu^P - \mu^{P^o} = RT \ln \ln X_i \gamma_{R_i}$$

donde  $X_i$  es la fracción molar de la especie i, así como  $\gamma_{R_i}$  es el coeficiente de actividad de Raoult. De tal guisa que la actividad es producto de estos dos factores. Es decir:

$$a_i = X_i \gamma_{R_i}$$

En el caso de tratarse de una especie pura, para sólidos y gases, y de estar en condiciones estándar la actividad y los factores que conforman el producto son iguales a uno; o sea que bajo condiciones estándares  $a_i = 1$ ,  $X_i = 1$ ,  $\gamma_{R_i} = 1$ . Anderson (2005)

sostiene que este coeficiente de actividad es aplicable para líquidos en condiciones determinadas, como en la metalurgia, donde, los fundidos se comportan como líquidos.

## 5.2 Estados estándar

Los **estados estándar** son “puntos” de referencia para medir la diferencia de energía ocasionada por los procesos de reacción, como la entalpía, a partir de estados específicos. J. M. Smith (1995) afirma que “El estado estándar es un estado particular de una especie a temperatura T, bajo condiciones específicas de presión, composición y estado físico”. Entonces, las reacciones y cambios de energía, como la entalpía o la energía libre de Gibbs, que acaecen en las soluciones, pueden ser medidos a partir de un punto inicial o de referencia. Veamos algunas convenciones convenientes en nuestro estudio (Tabla 3):

<b>Convenciones para Estados estándar</b>	
<b>Estado de la materia</b>	<b>Estado Estándar</b>
Gas	Presión de 1 atm
Líquido	Líquido Puro
Sólido	Sólido Puro
Elementos (Forma más estables a 25 °C y 1 atm)	$\Delta G^{\circ}_f = 0$
Disolución	Concentración 1 molar (Cantidad de sustancia)

Tabla 3. Convenciones para el estado estándar en función del estado de la materia. Tomado de Chang, R. (2013).

Hemos aseverado que, las soluciones reales pueden comportarse como soluciones ideales y obedecer a la ley de Raoult cuando la cantidad de soluto es tan pequeña que tiende a cero. En este punto la solución real, por presentar propiedades de una solución ideal, es catalogada como una solución infinita pues la cantidad de soluto es totalmente disuelto en el solvente.

Es trascendental tener en cuenta esta relación de proporción, puesto que, dependiendo del comportamiento de la solución (real-ideal), ocurrirá liberación o absorción de energía, conforme al tipo de reacción que genere la solución. Los estados estándar para los componentes que conforman a la solución infinita no pueden ser considerados por separado y aplicados a la misma, sin embargo, la relación soluto-solvente puede ser contemplada como un estado estándar en una disolución infinita. Ponderamos la



afirmación de G. Anderson (2005): “La dilución infinita es el estado estándar elegido para la entalpía, el volumen y la capacidad calorífica”.

El autor recientemente citado asegura también que los estados estándar deben poseer cuando menos cuatro características esenciales que funcionan como parámetros de referencia: la temperatura (T), la presión (P), su composición o constitución (cantidad de sustancia o moles) así como su estado de agregación.

En conclusión, cuando nos referimos al estado estándar de alguna solución o elemento, apuntamos hacia sus características esenciales y destacamos que es empleado como punto de referencia para medir la diferencias en los cambios de energía, como la entalpía, así como variaciones en el estado de la materia.

## 6 Disoluciones separadas (inmiscibilidad y exsolución)

En geología la **inmiscibilidad** debe ser entendida como la condición que resulta en fase espontánea separación de una solución, mientras que la **exsolución** como una desmezcla de dos fases. Estas dos definiciones se aplican directamente durante proceso de formación de minerales. Por ejemplo, la cristalización fraccionada al enfriarse un magma.

### 6.1 Líquido inmiscible y regla de fases

La inmiscibilidad líquida ocurre cuando fluidos magmáticos comienzan a enfriarse configurando sistemas binarios, como el CaO-SiO<sub>2</sub> y MgO-SiO<sub>2</sub>, mismos que pueden ser esclarecidos a través de diagramas de fases, aunque varios casos de inmiscibilidad de silicatos sólo ocurren cuando hay poco fluido magmático después de la cristalización fraccionada, por lo que no es posible la generación de grandes cantidades de fluidos silicitados.

Harry J. Mc Sween et al. (2003) asevera que “La separación de fases líquidas, o inmiscibilidad, puede causar diferenciación magmática, siempre que las dos masas fundidas tengan densidades diferentes”. Los líquidos magmáticos más densos se mueven hacia el fondo, generando cristales por fraccionamiento y gravedad.

Este aserto denota que la solución magmática es una solución no ideal, puesto que esta es inmiscible al separarse, por densidades, en otros fluidos que la componen. Este proceso de separación es observable en sistemas geológicos compuestos por líquido, gas o vapor y sólido. En la medida que ocurre la separación de líquidos y precipitación cristalina, adviene una saturación de la fase, o fases restantes, en el líquido magmático (es decir el fundido). Entonces, toda la solución, además de estar constituida por líquidos inmiscibles, se conserva en equilibrio.

Las soluciones fundidas, al estar conformadas por varios líquidos inmiscibles, producen magmas ricos en diversos componentes que son separados por densidad y gravedad, creando importantes yacimientos. Los sulfuros al ser más densos que los magmas silicitados se separan y hundidos y, al cristalizar, generan importantes minerales.

La inmiscibilidad, vista desde la variación de energía libre de Gibbs, se explica de la siguiente manera: supongamos que tenemos dos componentes en una solución

magmática. Entonces, el exceso de energía libre de Gibbs de la solución estará definido por la fórmula (**ecuación de Margules de un parámetro**):

$$G^{EX} = w_G X_A X_B$$

donde  $G^{EX}$  es el exceso de la energía libre de Gibbs,  $X_A$  y  $X_B$  son las fracciones molares de los componentes. Como la relación debe ser igual o muy próxima a cero se espera que la relación de los componentes sea 1:1, indicador de un máximo y un mínimo en la composición. Como  $w_G$  es una constante de unidades en relación con P y T, si es positiva generará que los componentes A y B se separen (provocando inmiscibilidad y exsolución), pero si es negativa mostrará como A y B se unen formando compuestos intermedios.

Otra manera de establecer cómo se relacionan los componentes de una solución magmática es a través de la regla de fase de Gibbs. Para ello es necesario tomar en consideración tres tipos de equilibrio que pueden aparecer en el sistema, planteados por V. Torres (1989): **equilibrio verdadero**, cuando la cantidad de energía libre del sistema se encuentra en un mínimo para todas las variables y se logra en todas direcciones. Ejemplificando este caso el agua y el hielo donde, a 1 [atm] y 0 [°C], ambas fases están en equilibrio; **equilibrio metaestable**, se logra en una sola dirección y sólo se mantiene si no existe algún cambio o siembra de una fase sólida. Por ejemplo, teniendo agua a una temperatura de -5 [°C] y al introducir un hielo iniciará un proceso de solidificación; el **estado inestable** en el cual el acercamiento hacia el equilibrio es tan lento que el sistema parece no presentar cambio a través del tiempo.

Las ecuaciones que expresan la regla de las fases de Gibbs son formuladas empleando a los componentes (c) y a las fases(p) que interactúan en dicho sistema, el cual depende de la presión y la temperatura. V. Torres (1989) establece que es necesario definir la composición de cada fase e indicar la concentración de los componentes (c-1). Dado que hay p fases, entonces el número de variables que interactúan será p(c-1) y sumando la T y P obtenemos p (c-1)+2 (el más dos es agregado porque la presión P y Temperatura son contempladas como dos variables más).

El número total de ecuaciones dependerá del equilibrio del sistema; es decir, el equilibrio de las fases del sistema sucede si la energía libre molal parcial de cada componente de una fase es una función de la P y T y hay c-1 variables de concentración; por tanto,

cuando hay  $p$  fases, disponemos de  $p-1$  ecuaciones para componentes y para  $c$  tenemos  $c(p-1)$  ecuaciones.

$F = \text{número de variables} - \text{número de ecuaciones}$

$$F = p(c-1) + 2 - c(p-1)$$

$$F = c - p + 2$$

Ésta es la ecuación de la regla de fases de Gibbs, donde  $F$  es el número de variables del sistema, el cual debe especificarse de manera arbitraria; es decir, como el número de **grados de libertad**. La regla indica que los grados de libertad de un sistema se determinan por la diferencia del número de componentes y el número de fases presentes ( $c-p$ ). De este modo, resulta conveniente clasificar todos los sistemas de acuerdo con el número de componentes presente.

Si estamos en posesión de sistemas de dos componentes condensados éstos son clasificados de acuerdo con la miscibilidad de sus fases líquidas y conforme a la naturaleza de las fases sólidas que cristalizan en la solución; V. Torres (1989, Pág. 175) hace la siguiente clasificación de clases:

**Clase A.** Dos componentes son completamente miscibles en estado líquido.

I. La cristalización de componentes puros sólo ocurre desde la solución.

Este tipo de sistema condensado genera un diagrama eutéctico, tipificado porque sus componentes A y B son completamente miscibles en estado líquido y dan fases sólidas de A y B (Fig. 13).

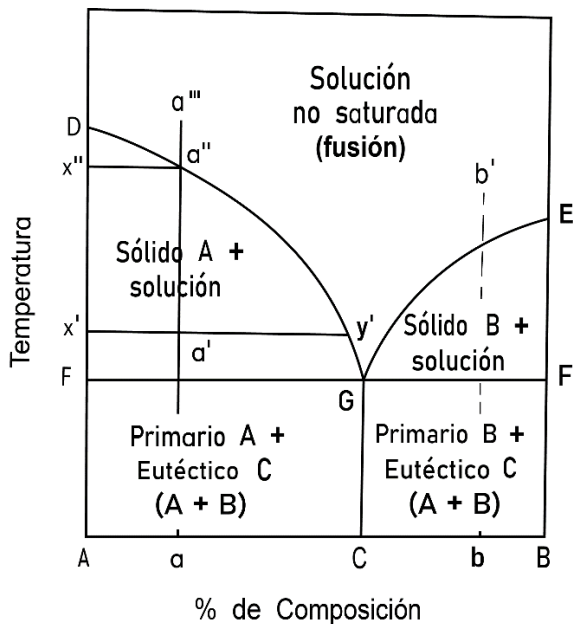


Figura 12. Las líneas DG-GE indican equilibrio entre el sólido y el fundido. En G la solución está saturada de A tanto como de B. Por tanto, se halla en equilibrio. Los símbolos con ('), es decir a', a'' y a''' muestran la saturación del componente en la solución, donde a' es saturada, a'' no saturada, a'''=x'' que es el punto de congelación del componente, lo que significa que pasa de líquido a sólido. V. Torres (1989).

II. Los dos componentes forman un compuesto sólido estable hasta su punto de fusión.

Cuando un compuesto estable es generado a partir de A y B, el diagrama de fases adquiere la forma un diagrama constituido por dos diagramas eutécticos (Fig. 14).

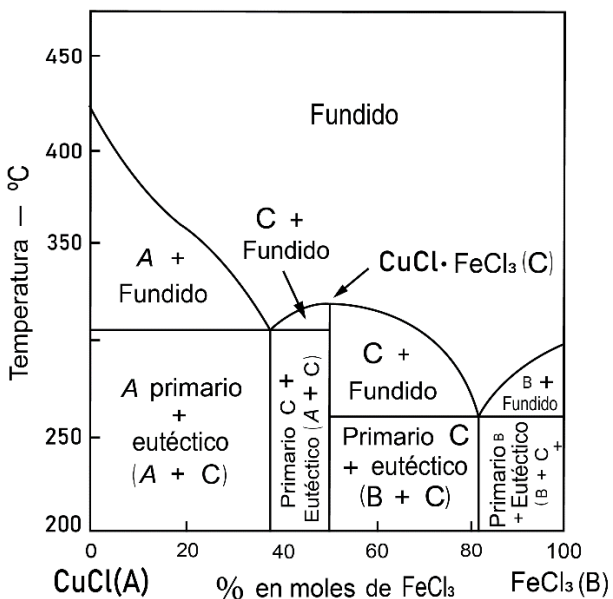


Figura 13. Diagrama de formación de un compuesto con punto de fusión congruente con el sistema cloruro cuproso-cloruro férrico. V. Torres (1989).

III. Los dos componentes forman un compuesto sólido que se descompone antes de alcanzar su punto de fusión.

Son sistemas que forman compuestos a partir de la descomposición del fundido en una nueva fase sólida y una solución de composición diferente. Este evento es conocido como **compuesto en transición** o **reacción paratáctica** o **fusión incongruente**; y es representada por la siguiente ecuación:  $c_2 + c_1 + \text{solución (fundido)}$ .

IV. Los dos constituyentes son completamente miscibles en estado sólidos y dan una serie de soluciones sólidas.

Son soluciones líquidas y sólidas homogéneas. Las curvas de fusión de los componentes presentan máximos y mínimos; asimismo, los puntos de fusión de las soluciones son intermedios a los puntos de los componentes puros (Fig. 15).

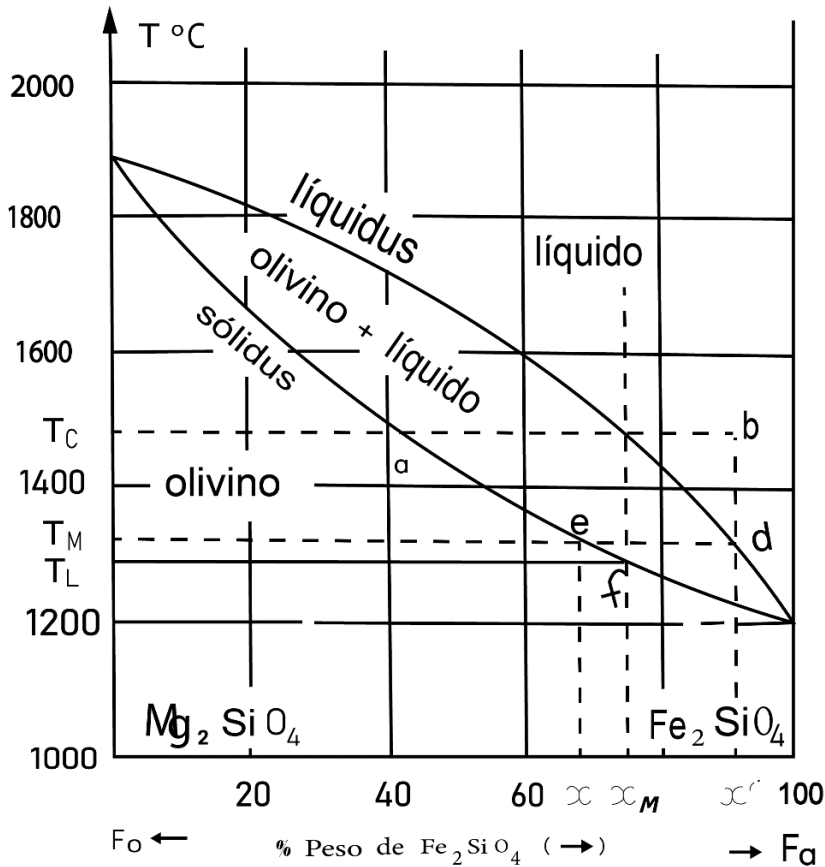


Figura 14. Diagrama de fases del sistema fayalita-forsterita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) donde es notoria la solución sólida. V. Torres (1989).

V. Los dos constituyentes son parcialmente miscibles en estado sólido y configuran soluciones estables.

Cuando dos componentes sólidos son solubles entre hasta determinada cantidad líquida, A disolverá una parte de B para dar una solución saturada de B en A, y viceversa.

VI. Los dos componentes forman soluciones sólidas estables, únicamente hasta la temperatura de transición.

**Clase B.** Dos componentes son parcialmente miscibles en estado líquido.

I. Los componentes puros cristalizan desde la solución.

El sistema conlleva una sustancia fundida, parcialmente miscible, exclusivamente determinado rango de temperatura. Cuando el líquido es separado en dos capas, el número de fases aumenta y su relación se modifica; entonces, la parte líquida es parcialmente miscible y las fases sólidas son componentes puras.

**Clase C.** Los dos componentes son inmiscibles en el estado líquido.

I. Los componentes puros cristalizan solamente desde la solución.

Los componentes, sean que se presentan como líquidos o sólidos, son completamente inmiscibles entre sí; cada sustancia alcanzará un punto de fusión y solidificación independientemente del resto. Por densidades, los ingredientes serán separados (Fig.16).

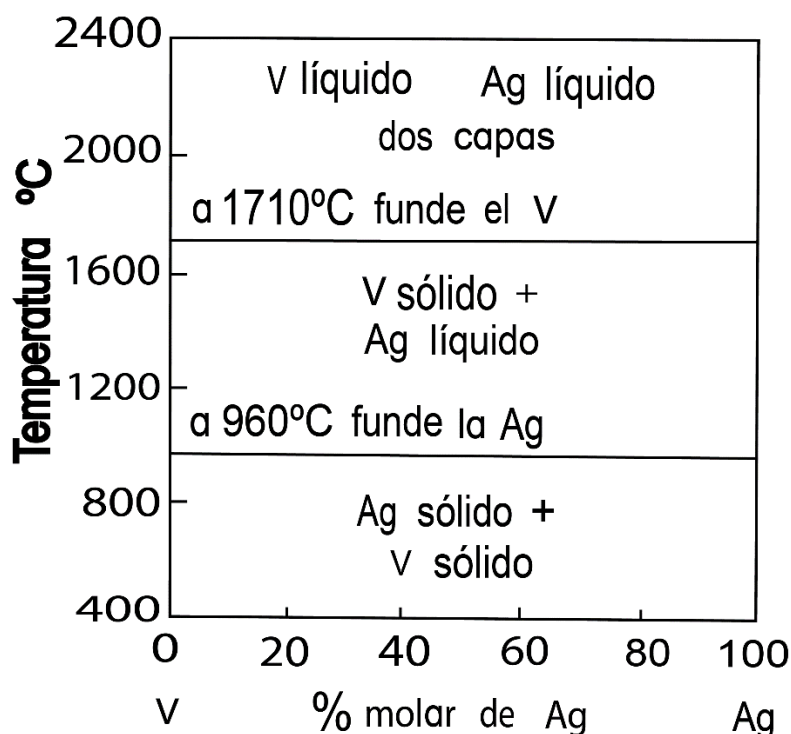


Figura 15. Diagrama de fases del sistema vanadio-plata (V-Ag) en el que muestra el fenómeno de inmiscibilidad de los estados sólido y líquido. V. Torres (1989).

## 6.2 Desmezcla de una solución (exsolución)

M. White (2003) expresa que la **desmezcla** consiste en la formación de dos sólidos a partir de uno y configura una modalidad de cristalización, un ejemplo de esto es la formación de las pertitas, las cuales son delgadas laminas cristalinas de Sodio (Na) originadas a partir del feldespatos alcalinos; estas laminas cristalinas son feldespatos sódicos que surgen de feldespatos potásicos, en caso de que las láminas formadas sean de feldespato potásico que surgen a partir del feldespato sódico la exsolución se llamara antipertitas (Universidad Complutense de Madrid, 2013).

Las desmezclas ocurren principalmente en rocas de origen ígneo, V. Torres (1989) manifiesta a alta temperatura la serie mineralogía es continua, sin embargo, al presentarse un enfriamiento lento los cristales homogéneos (disolución solida) se separan en dos fases solididad, generando un Inter crecimiento llamado pertitas, que a su vez sirven como matriz del cristal.

Para entender como sucede una desmezcla espontanea M. White (2003) pone a consideración dos componentes, cada uno con sus respectivas fases A y B, y la fase de la disolución original. Para que la fase de la disolución inicial genere las fases de los



componentes A y B, deberá suceder que la suma de la energía libre de los componentes puros debe ser menor que la energía libre de la solución inicial. Esto quiere decir que:

$$G_A + G_B < G_C$$

Donde  $G_A$  y  $G_B$  Son las energías libres de cada componente y  $G_C$  es la energía real de la disolución inicial. Donde la energía de la mezcla ( $G_{mezcla}$ ) de los componentes A y B es mayor a la energía real, la cual es la suma de la energía en exceso más la energía ideal. Es decir:

$$G_{mezcla} < G_{real}$$

$$G_{mezcla} < G^{EX} + G_{ideal}$$

Recordemos que, cuando la energía de la mezcla es diferente a cero entonces sucede que se trata de una disolución no ideal; mientras que cuando la energía de la mezcla es igual a cero, o sea igual a la energía ideal, se trata de la disolución ideal. Cuando sucede una desmezcla se está hablando de disoluciones reales.

Para saber el valor de la energía en exceso ( $G^{EX}$ ) se emplea la ecuación de Margules de un parámetro (Anderson, 2005);

$$G^{EX} = w_G X_A X_B$$

Como se vio en el apartado anterior de este capítulo,  $X_A$  y  $X_B$  son las fracciones molares de cada sustancia y  $w_G$  es una constante energética que es independiente de la cantidad de sustancia, es decir independiente de la composición de la disolución pero que varía respecto a T y P. Anderson (2005) explica que, cuando el valor de  $w_G$  es positivo entonces las moléculas de los componentes de A y B se repelen, resultando en inmiscibilidad o exsolución; cuando  $w_G$  es negativo entonces se genera un compuesto intermedio entre la disolución y la desmezcla.

## 7. Conclusión

En este trabajo se ha desarrollado una investigación clara y concisa con el fin de introducir a estudiantes de Ciencias de la Tierra a la materia de termodinámica de disoluciones. Se exponen conceptos clave sobre la variación de energía y el equilibrio termodinámico, así como los factores que intervienen. Se explica cómo se genera una disolución y los tipos de disoluciones que existen, entendiendo estas como mezclas homogéneas. Se aclara que la fase resultante depende de las fases de los componentes que interactúan, y se esclarecen las reacciones energéticas que suceden al momento de ocurrir la disolución.

Grosso modo, se explica lo que ocurre cuando interactúan solutos y disolventes al incorporarse en una mezcla homogénea. Se logró definir qué es la energía de reacción y cómo se expresan las concentraciones de los elementos en las disoluciones. Además, se observa la influencia que tienen los cambios de presión y temperatura, así como la cantidad de materia, sobre el comportamiento energético de la disolución.

Asimismo, se expone el comportamiento que tienen las disoluciones reales e ideales, explicado a través de las leyes de Henry y Raoult, manifestando la importancia del potencial químico de estas disoluciones. Con apoyo de lo anterior, se logra explicar qué es la fugacidad y la importancia de entender qué son y cómo actúan los coeficientes de actividad. Igualmente, se manifiesta, con apoyo de las reglas de fases de Gibbs, por qué ocurren las desmezclas y exsoluciones.

En concreto, se ha logrado generar una síntesis introductoria sobre la termodinámica de disoluciones que permitirá a los estudiantes entender lo que sucede energéticamente en los procesos geológicos que surgen a través de las disoluciones, como la cristalización de yacimientos minerales o el comportamiento de fluidos saturados con gases disueltos en su interior, por ejemplo, lagos de origen volcánico e incluso yacimientos de hidrocarburos.

## Bibliografía

- Abbott, M. M., Smith, J. M., & Ness, H. V. C. (2000). *Introducción a la Termodinámica Ing. Química 5ª ed.* McGraw-Hill Interamericana. Pp. 380-391
- Adamson, A.W. (1969). *Understanding Physical Chemistry*. W.A. Benjamin. Pp 174-193.
- Anderson, G. M. (2005). *Thermodynamics of Natural Systems*. Cambridge University Press. Pp. 198-234
- Bowen, N. L. (1928) *The evolution of the igneous rocks*. Princeton University Press
- Bang, H. N. (s. f.). A Concise Appraisal of Cameroon's Hazard Risk Profile: Multi-Hazard Inventories, Causes, Consequences and Implications for Disaster Management. *MDPI*. <https://www.mdpi.com/2624-795X/3/1/4>
- Chang, R., Goldsby, K. A., Hernán, E. J., Ortega, S. S., D'Borneville, E. M. J. H., López, S. P., & Manzo, R. Á. (2013). *Química*. McGraw-Hill Education. Pp. 520-562
- Comisión Nacional de Hidrocarburos (2018). Análisis de las reservas de hidrocarburos 2P y 3P al 1 de enero de 2018. Dirección General de Reservas y Recuperación Avanzada. Ciudad de México.
- Ganguly, J. (2008). *Thermodynamics in Earth and Planetary Sciences* (2008 ed.). Springer. Pp189-224
- Gracia, G. A., Gío, A. R., Gaytán, C. A. (2007). El agua Marina, Ciencia, Academia Mexicana de Ciencias. Pp. 45-54
- Howell, J. R., & Buckius, R. O. (1986). *Fundamentals of Engineering Thermodynamics: English/SI Version/With Diskette* (English/SI Version ed.). McGraw-Hill College. Pp426-429
- Nordstrom, D.K. & Munoz, J.L. (1986). *Geochemical Thermodynamics*. Blackwell Scientific Publications. Pp 128-146.
- Rodríguez, Alejandro. (2015). Las geoformas volcánicas y su modelado morfométrico con Sistemas de Información Geográfica (SIG). Barcelona: ULPGC
- Torres., V., & Gonzales, E. (1989). *Geoquímica Termodinámica*. Facultad de Ingeniería, División de Estudios de Posgrado. Pp85-94
- Unesco (1981). The Practical Salinity Scale 1978 and the International Equation of State of Seawater 1980. *Tech. Pap. Mar. Sci.*, 36: 25 pp.
- White, W. M. (2003). *Geochemistry*. Cornell University. Pp62-89