

# CASOS Y EJEMPLOS DE QUÍMICA BÁSICA

VERSIÓN 1 (NOVIEMBRE 2024)

RAIMUNDO GARGALLO GOMEZ  
UNIVERSIDAD DE BARCELONA  
Departamento de Química Analítica e Ingeniería Química



## Contenido

Introducción .....	3
Conceptos básicos de Matemáticas .....	4
La forma de las funciones: la ley de Boyle no es una función lineal de grado 1 .....	4
El producto o división dentro de un logaritmo .....	6
Teoría atómica.....	8
Efecto fotoeléctrico y el traspaso de futbolistas.....	8
Principio de incertidumbre de Heisenberg, o cómo los niños modifican su comportamiento al saber que son observados.....	10
Enlace químico .....	11
Energía y enlace químico.....	11
Geometría electrónica y forma de las moléculas.....	12
El modelo VSEPR .....	12
Fases de la materia.....	13
Fuerzas intermoleculares y fases de la materia .....	13
Las fuerzas de van der Waals .....	15
Gases ideales y reales. El factor de compresibilidad.....	19
Principios de la Termodinámica .....	21
Sistema, entorno y Universo .....	21
Naturaleza de la energía .....	23
Energía, calor, trabajo y temperatura.....	25
¿A cuánto equivale un kilojulio? .....	26
Entalpía y cambio de entalpía .....	27
Procesos a presión y a volumen constante.....	28
Proceso reversible vs. proceso irreversible. Metáfora del campo de fútbol .....	29
Capacidad calorífica de un gas: qué gas cuesta más (en euros) calentar .....	32
Procesos espontáneos y no espontáneos: por qué se inventó la entropía (S) .....	35
Significado de la entropía a nivel atómico o molecular: alumnos en una clase .....	38
Por qué no se puede alcanzar el cero absoluto (0 K).....	40
Equilibrios físicos.....	41
La presión de vapor dentro de un recipiente.....	41
Sobre la formación de las burbujas de vapor en el seno de un líquido .....	44
Con sol o con viento: ¿qué situación es la mejor para secar la ropa? .....	45
La curva de calentamiento de una sustancia .....	46
Equilibrios químicos .....	48
El concepto de actividad .....	48

Fases, soluciones acuosas y concentración molar .....	50
Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura .....	52
Efecto de los cambios de presión sobre la evolución de una reacción reversible.....	54
Efecto de la adición de una especie inerte sobre la evolución de una reacción reversible ...	56
Equilibrios químicos heterogéneos .....	58
Equilibrios iónicos .....	60
Soluciones reguladoras .....	60
Cómo elegir las soluciones necesarias para preparar una solución reguladora .....	61
Cómo preparar una solución reguladora de pH 5,0 constituida por ácido acético y acetato de sodio .....	64
Electroquímica.....	66
Pilas galvánicas y depósitos de agua.....	66
Cómo evolucionan los potenciales en una celda galvánica .....	69
Índice de figuras .....	73

## Introducción

El presente texto nació como una colección de ejemplos, más o menos imaginativos y afortunados, utilizados para ilustrar conceptos diversos vistos en las asignaturas básicas de Química del Grado de Química en la Universidad de Barcelona. La colección no pretende ser exhaustiva y se limita a algunos ejemplos que el autor ha considerado que pueden ayudar al alumno, o al profesor, en la docencia. Es propósito del autor el ir incorporando nuevos casos y ejemplos a esta colección.

Se ha intentado evitar incluir muchas ecuaciones pues, como dijo uno de los editores de sus libros al astrofísico Stephen Hawking, “por cada ecuación que aparece en un texto, se puede llegar a perder la mitad de los potenciales lectores”.

Se anima a los posibles lectores a compartir sus comentarios y críticas con el autor ([raimon\\_gargallo@ub.edu](mailto:raimon_gargallo@ub.edu)), y a ser un poco comprensivos con él.

## Conceptos básicos de Matemáticas

### La forma de las funciones: la ley de Boyle no es una función lineal de grado 1

Probablemente, la ecuación química más conocida por parte de un alumno de secundaria que accede a la Universidad es la ecuación de estado de los gases ideales. Esta ecuación relaciona la presión  $P$  ejercida por una cantidad de moles  $n$  de un gas que se comporta idealmente<sup>1</sup> con la temperatura  $T$  y el volumen  $V$  del recipiente:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

En esta ecuación,  $T$  se da en Kelvin, y la constante de los gases ideales  $R$  se puede dar en diferentes unidades<sup>2</sup>.

La ecuación de estado de los gases ideales engloba o resume diversas leyes descritas a lo largo de los siglos XVI-XVIII acerca del comportamiento de los gases ideales. Una de estas leyes es la ley de Boyle, que nos dice que “para una muestra de gas de masa y temperatura constantes, el producto de la presión por el volumen permanece constante”. Es decir, si  $n$  y  $T$  son constantes, la ecuación de los gases ideales queda como sigue:

$$P \cdot V = \text{constante}$$

O, lo que es equivalente:

$$P = \text{constante} / V$$

Supongamos que tenemos una muestra de un gas en un recipiente cerrado en un estado inicial definido por una presión 5 atm y un volumen 1 L. Queremos llevarlo a un estado final definido por una presión 1 atm y un volumen 5 L, manteniendo la temperatura invariada durante todo el proceso. Gráficamente, esta es la curva pintada en verde en la siguiente figura. Esto significa que:

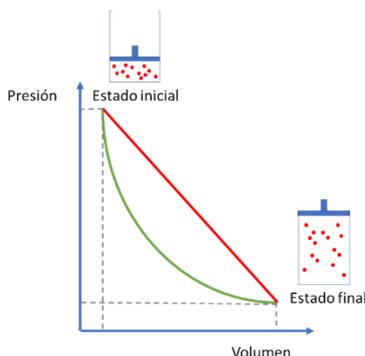


Figura 1. La forma correcta de dibujar la ley de Boyle (el producto de presión por volumen es constante para una muestra de gas de masa y temperatura constantes) es la curva verde, no la línea roja, que es una función lineal de grado 1. Un error fácil de evitar.

<sup>1</sup> Un gas ideal, por definición, no existe (si es ideal...). Lo que sí podemos observar en la realidad que nos rodea son gases que se comportan de una manera bastante próxima a la que consideramos “ideal”. Es decir, que su comportamiento cumple con la ecuación de los gases ideales. Habitualmente, este comportamiento se observa a presiones bajas y temperaturas moderadamente altas, pero dependerá de las interacciones intermoleculares en el seno del gas. Si el gas no se comporta idealmente, el producto  $P \cdot V$  no es igual a  $n \cdot R \cdot T$ .

<sup>2</sup> *Spoiler*: atm·L es una unidad de energía, como lo es el joule o la caloría

La experiencia que supone haber impartido estos contenidos durante muchos años indica que muchos estudiantes tienden a unir los dos estados con la línea coloreada en rojo. Esta línea, que corresponde a un polinomio de grado 1, no se corresponde con la ley de Boyle. Este hecho se ha de tener en cuenta cuando, por ejemplo, dibujamos las expansiones y compresiones de un gas que se comporta idealmente en un gráfico P-V (que se suele ver en el marco del estudio del Primer Principio de la Termodinámica).

## El producto o división dentro de un logaritmo

En muchas ecuaciones químicas aparecen, como argumento de un logaritmo, un producto o una división. Mi experiencia me indica que hay estudiantes que tienen problemas en recordar las operaciones con logaritmos.

En primer lugar, recordemos que el logaritmo del producto de dos números es igual a la suma de los logaritmos de esos números:

$$\log(a \cdot b) = \log(a) + \log(b)$$

Por ejemplo, la ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de una sustancia en el equilibrio físico líquido-vapor con la temperatura a la que está esta sustancia. Una de las expresiones de la ecuación de Clausius-Clapeyron es la siguiente:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{vap}H^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

En esta ecuación, el cociente  $P_2/P_1$  es el argumento del logaritmo. Recordemos que también se puede escribir:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \ln(P_2) - \ln(P_1)$$

En segundo lugar, recordemos que el logaritmo de un número elevado a un exponente es igual a ese exponente multiplicado por el logaritmo del número:

$$\log(a^b) = b * \log(a)$$

Tomemos, por ejemplo, la reacción de descomposición del cloro molecular para dar lugar al cloro atómico<sup>3</sup>:



Para esta reacción, podemos definir el cociente de la reacción  $Q^4$  para cualquier etapa de la reacción:

$$Q = \frac{[Cl]^2}{[Cl_2]}$$

Si nos piden calcular la variación de energía libre de Gibbs de la reacción, tendremos que aplicar la siguiente ecuación:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln(Q)$$

Es decir:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln\left(\frac{[Cl]^2}{[Cl_2]}\right)$$

<sup>3</sup> Ya que estamos, ¿qué enlaces intramoleculares y/o fuerzas intermoleculares se rompen en esta reacción?

<sup>4</sup> No confundir con la constante de equilibrio K (o  $K_c$ ). La constante de equilibrio se define como el cociente de la reacción una vez alcanzado el equilibrio. En general, el cociente de la reacción Q se puede calcular para cualquier etapa de una reacción. Únicamente en el equilibrio se cumple que  $Q = K$ .

Aprovechando las propiedades de los logaritmos, podemos escribir el logaritmo natural del cociente de reacción así:

$$\ln(Q) = 2 * \ln([Cl]) - \ln([Cl_2])$$

Estas propiedades de los logaritmos son particularmente útiles en el caso de la aplicación de la ley de Nernst para las reacciones redox.

## Teoría atómica

### Efecto fotoeléctrico y el traspaso de futbolistas

El efecto fotoeléctrico consiste en el desprendimiento de electrones de un metal al incidir sobre éste radiación electromagnética (es decir, fotones), habitualmente la correspondiente a la zona del visible. Además del metal (que actúa como cátodo), el montaje necesario para que se produzca el efecto fotoeléctrico incorpora una fuente de potencial, un contraelectrodo y un circuito eléctrico.

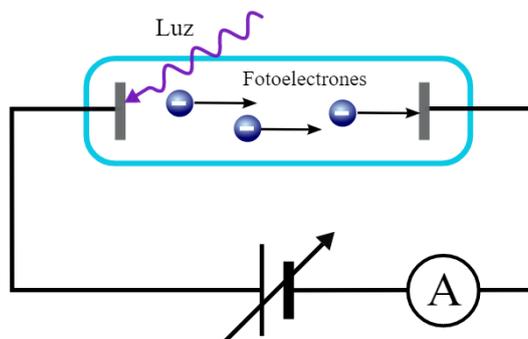


Figura 2. Esquema de un montaje para la observación del efecto fotoeléctrico (Wikipedia Commons).

El efecto fotoeléctrico fue descrito por vez primera por Heinrich Herz en el siglo XIX. Experimentalmente, se observó que el desprendimiento de electrones dependía de dos factores: la naturaleza del metal y de la frecuencia de la radiación incidente. El hecho de que el haz de luz que incide sobre el metal sea más o menos intenso no influye en el desprendimiento de electrones. Este hecho provocó no pocos quebraderos de cabeza a los físicos del siglo XIX y su explicación por Albert Einstein en 1905 abrió las puertas a la mecánica cuántica y al siglo XX.

A partir de las observaciones experimentales, se propuso una relación matemática que describe la relación entre la frecuencia de la radiación incidente y la velocidad de los electrones expulsados del metal<sup>5</sup>:

$$h\nu = \phi + E_{\text{cinética}}$$

En esta ecuación,  $h\nu$  es la energía del fotón incidente sobre la superficie del metal,  $\phi$  es la función de trabajo y  $E_{\text{cinética}}$ , la energía del electrón emitido. La ecuación nos indica que la energía del fotón incidente se emplea para:

- i) vencer la atracción del metal sobre el electrón (función de trabajo), y
- ii) para proporcionar energía cinética al electrón arrancado (recordemos que el electrón es una partícula con masa y que puede tener velocidad lineal).

Utilizando un símil futbolístico, supongamos que el club de fútbol X quiere fichar un jugador que tiene contrato en vigor con el club Y. Habitualmente, el contrato, además de otros conceptos, especifica el sueldo del jugador y su cláusula de rescisión. Esta última indica la cantidad de dinero que un segundo club (en nuestro caso, X) que quiera fichar al jugador ha de pagar al club donde está actualmente jugando (en nuestro ejemplo, Y) para que quede libre de su contrato. Una vez el jugador quede libre del contrato con Y, el club X deberá pagarle un sueldo.

<sup>5</sup> Y ésta sí es una función polinómica de grado 1.

En términos del efecto fotoeléctrico, si queremos arrancar el electrón del metal con un fotón, éste ha de “pagar la cláusula de rescisión” (la función de trabajo) y, luego, “proporcionarle un sueldo” (velocidad y energía cinética). Distinguimos varios casos:

- La energía del fotón incidente no llega al valor de la función de trabajo. En este caso, “no se paga la cláusula de rescisión” y no podemos liberar el electrón del seno del metal.
- La energía del fotón incidente tiene el mismo valor que la función de trabajo. En este caso, “llegamos a pagar la cláusula de rescisión”, pero no se le aporta energía adicional al electrón. Éste queda en el cátodo, libre, pero no sale del mismo.
- La energía del fotón incidente es mayor que la función de trabajo. En este caso, “podemos pagar la cláusula” y, además, “proporcionar un sueldo”, es decir, aportamos energía cinética al electrón, que salta del cátodo.

Gráficamente, la representación del efecto fotoeléctrico sería la siguiente:

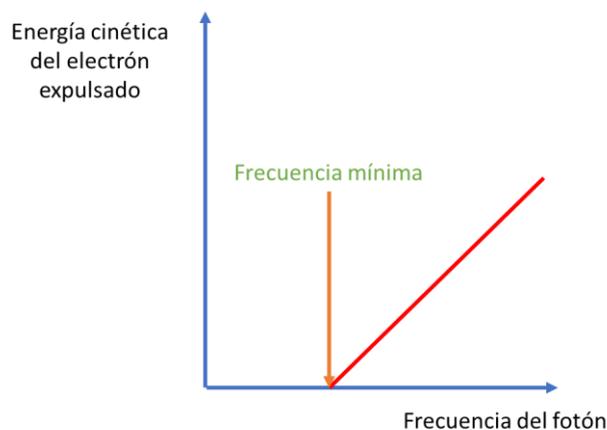


Figura 3. Representación de la energía cinética del electrón expulsado frente a la frecuencia del fotón incidente. Sólo se observa el desprendimiento del electrón cuando la frecuencia del fotón es mayor que una frecuencia mínima, que es característica del metal que constituye el cátodo.

## Principio de incertidumbre de Heisenberg, o cómo los niños modifican su comportamiento al saber que son observados

El principio de incertidumbre de Heisenberg es una pieza fundamental de la mecánica cuántica y puede ser enunciado de diversas maneras.

Una de ellas establece que “no se puede conocer simultáneamente el valor de algunas parejas de propiedades de un sistema con un nivel de incertidumbre dado”. En el caso de la pareja posición (x) -momento lineal ( $p = mv$ ), el principio de incertidumbre de Heisenberg se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Los términos “ $\Delta p$ ” y “ $\Delta x$ ” indican la incertidumbre asociada a la medida de cada una de estas magnitudes,  $p$  y  $x$ . Por ejemplo, en el caso de la posición  $x$ , un radar de control de tránsito puede dar el valor de la posición de un vehículo en una carretera con una incertidumbre  $\pm 0,1$  m ( $\Delta x = 0,1$  m).

Tal y como se expresa en la ecuación, el principio de incertidumbre de Heisenberg nos dice que el producto de las incertidumbres asociadas a la medida de  $p$  y a la medida de  $x$  ha de ser igual o mayor que la mitad de “ $h$  partida” ( $=1,054 \cdot 10^{-34}$  J·s).

Existen otras definiciones de este principio. Por ejemplo, la que se basa en afirmar que “no se puede observar un sistema sin modificar su comportamiento”. Imaginemos, un electrón (como una partícula de masa y velocidad definidas) moviéndose alrededor del núcleo de un átomo. Si queremos conocer la posición y la velocidad de ese electrón, tendremos que “iluminarlo” con luz de una longitud de onda lo suficientemente pequeña para que pueda “chocar” con el electrón, rebotar, y llegar hasta nuestro detector (microscopio, ojo, ...). Claro, si la longitud de onda es muy pequeña, como ha de serlo en este caso, su frecuencia será muy grande y, si ésta es muy grande, su energía también lo será. Como resultado, cuando nuestro “fotón” detector de electrones “choque” con el electrón que pretende localizar, le suministrará a éste una cantidad de energía tan grande que, invariablemente, modificará su velocidad. En resumen, sabremos su posición bastante bien, pero sabremos su velocidad con una incertidumbre grande.

Aquél que haya tenido hermanos, sobrinos pequeños, sabrá que éstos se comportan un poco como los electrones. Si no los observas, ellos juegan tranquilamente (¿?) y no necesitan adultos. Si los niños detectan que un adulto los está observando, cambiarán su comportamiento inmediatamente y, según el adulto, le pedirán jugar, merienda, cantar...<sup>6</sup>

---

<sup>6</sup> Moraleja. A menos que se trate de evitar una desgracia, lo mejor es dejarlos que jueguen solos.

## Enlace químico

### Energía y enlace químico

Un hecho fundamental es que, en muchos casos, los sistemas tienden a evolucionar espontáneamente hacia estados de menor energía. Uno de estos casos es la formación del enlace químico. Si acudimos a algún diccionario o enciclopedia general (rae.es, diccionari.cat), veremos que, con algunas diferencias, se define el enlace químico como el resultado de la unión entre dos átomos, resultando en una agrupación que tiene menos energía que los átomos por separado. Este último detalle es fundamental, la molécula, metal o cristal iónico formado como resultado del enlace (covalente, metálico o iónico, respectivamente), tendrá una energía menor que los átomos o iones constituyentes por separado.

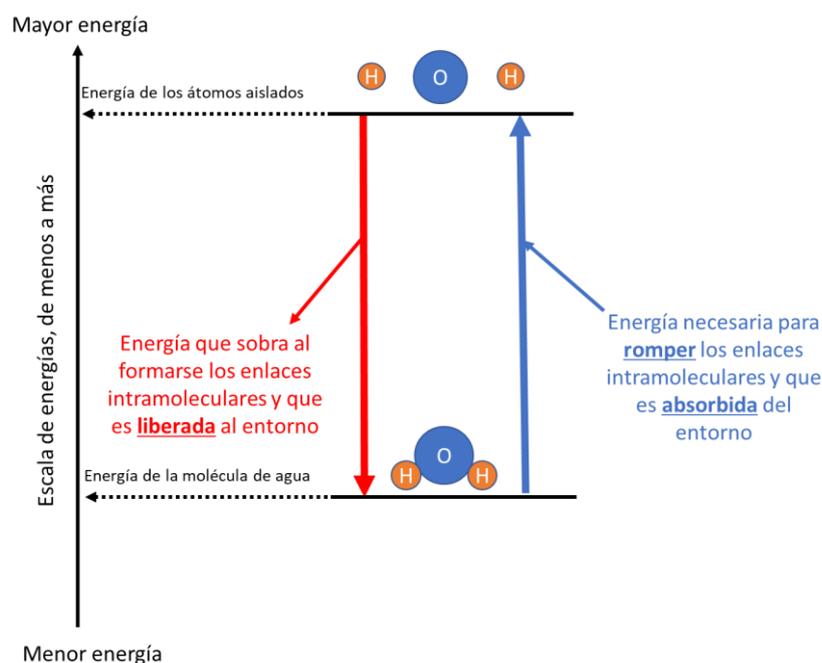


Figura 4. Diagrama simplificado de niveles de energía que muestra la variación de energía existente entre la molécula de agua y los átomos aislados. Para romper la molécula de agua, se necesita aportar energía. Por el contrario, cuando la molécula de agua se forma a partir de los átomos aislados, se desprende la energía sobrante. Nótese que no se ha marcado el "cero" de energías en el eje de las Y.

Esta viene a ser una situación común fuera del entorno químico. Por ejemplo, las personas se acercan e interaccionan entre ellas cuando existe un cierto interés (físico, sentimental, ideológico...)<sup>7</sup>. En el caso de los átomos, el interés es reducir la energía total del sistema al formarse las moléculas (o metales o cristales iónicos).

<sup>7</sup> Aquí vendría un comentario irónico: "Si no existe un cierto interés, ¿para qué acercarse a nadie y, en consecuencia, complicarse la vida?"

## Geometría electrónica y forma de las moléculas

### El modelo VSEPR

En el Universo existen moléculas que, simplificando mucho, podemos clasificar como simples o complejas. Las moléculas simples o sencillas vendrían a ser aquéllas formadas por unos pocos átomos. Entre las moléculas simples, son muy habituales aquéllas formadas por un átomo central al que se le unen diversos átomos de manera “lateral”. Por ejemplo, el amoníaco, el cloroformo, el pentaóxido de azufre,...

Los químicos han conseguido desarrollar teorías, modelos y herramientas informáticas sofisticadas que permiten predecir la geometría electrónica y la forma molecular<sup>8</sup>. Antes de poder disponer de estas técnicas, Ronald Gillespie y Ronald Nyholm desarrollaron un método sencillo para poder predecir la forma de una molécula, que se denominó *Valence Shell Electron Pair Repulsion* (VSEPR) o modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia.

Intuitivamente, este método se parece mucho a la disposición que adoptan dos o más globos de aire cuando están sujetos a un punto por el lugar por donde se inflan. Los globos tienden a colocarse de manera que la superficie de roce entre ellos se minimice, tal y como hacen los pares de electrones (cargados negativamente) alrededor del átomo central.

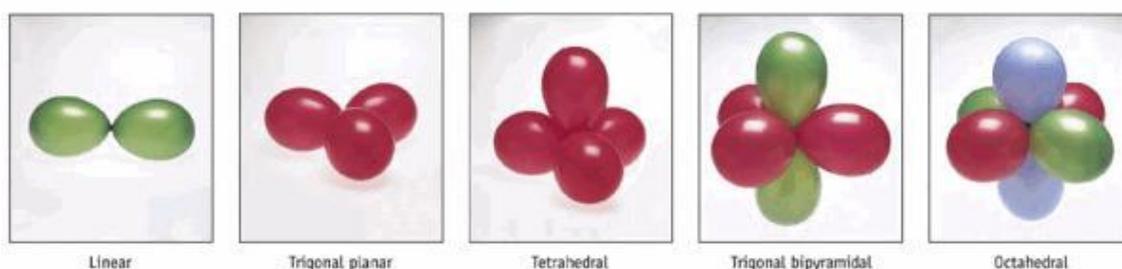


Figura 5. Ejemplos de disposición de globos.- <https://en.paperblog.com/balloon-representations-of-vsepr-shapes-386279/>

<sup>8</sup> Recordemos que, según el libro de Atkins y Jones, se diferencia entre “geometría electrónica” (la que se relaciona con la geometría de las nubes de electrones que rodean el átomo central) y “forma molecular” (la disposición espacial de los átomos).

## Fases de la materia

### Fuerzas intermoleculares y fases de la materia

En mi experiencia, un concepto que a los alumnos les cuesta bastante asimilar es el de las fuerzas intermoleculares y de las fases condensadas. Del Bachillerato tienen clara la formación de los puentes de hidrógeno en el agua líquida y en el hielo sólido. Sin embargo, creo que desconocen que también se forman en el vapor de agua, así como los requisitos necesarios para su formación y estabilidad.

La primera idea fundamental es la de las fuerzas intermoleculares. Distinguiremos los enlaces **intramoleculares** (es decir, los enlaces covalentes existentes **dentro** de la molécula) de las fuerzas **intermoleculares** (es decir, que se dan **entre** moléculas diferenciadas, y que son, básicamente, los denominados de puente de hidrógeno y las fuerzas de van der Waals<sup>9</sup>). La ruptura de las fuerzas intermoleculares no implica la ruptura de la molécula.

Al igual que en el caso de la formación del enlace químico (página 11), las fuerzas intermoleculares se producen porque el sistema pasa a un estado de menor energía. En ese caso, se desprende energía. Si, por el contrario, queremos romper las interacciones intermoleculares, se tendrá que aportar energía.

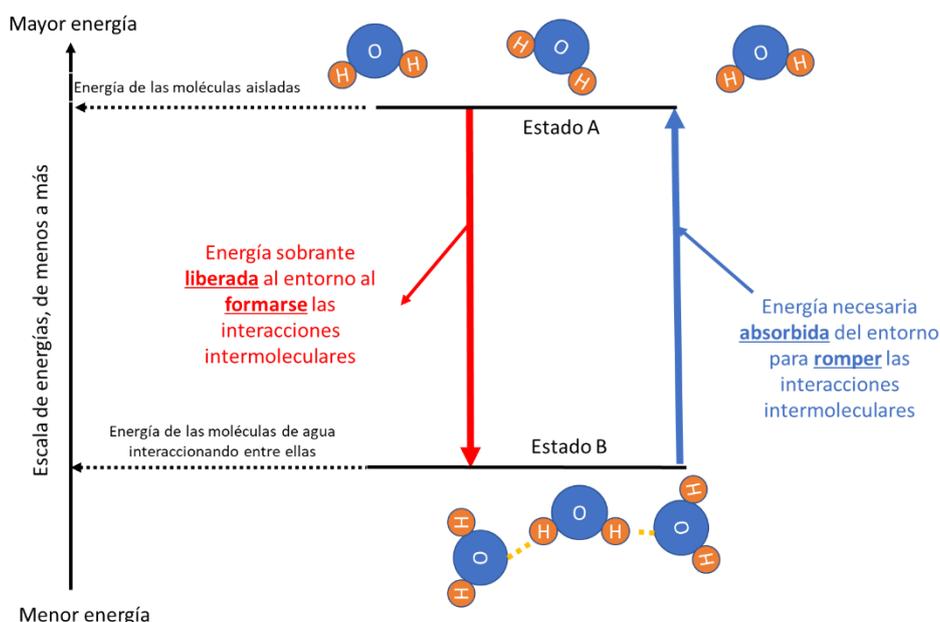


Figura 6. Diagrama simplificado de niveles de energía que muestra la variación de energía existente entre un estado A, formado por tres moléculas de agua aisladas, sin formar interacciones intermoleculares, y un estado B, en el que estas mismas tres moléculas interactúan entre ellas mediante fuerzas intermoleculares. Para romper las mismas, se necesita aportar energía. Por el contrario, cuando las interacciones se producen, se libera energía. Nótese que no se ha marcado el "cero" de energías en el eje de las Y.

Básicamente, existen tres fases: sólida, líquida y gaseosa. El paso de una a otra implica un intercambio de energía con el entorno. Un ejemplo evidente es el agua. En la siguiente figura se muestran algunas de los cambios de fase que se dan. Se muestra que el paso de sólido a líquido requiere la ruptura de interacciones intermoleculares, por lo que se ha de aportar

<sup>9</sup> Las fuerzas de Van der Waals engloban tres tipos de fuerzas: dipolo permanente – dipolo permanente (Keesom), dipolo permanente – dipolo inducido (Debye) y dipolo instantáneo – dipolo inducido (London).

energía con este fin. Esto se consigue a temperaturas superiores a 0 °C (a presión atmosférica), por lo que, a temperatura ambiente (20-25 °C)<sup>10</sup>, no observamos el agua sólida.

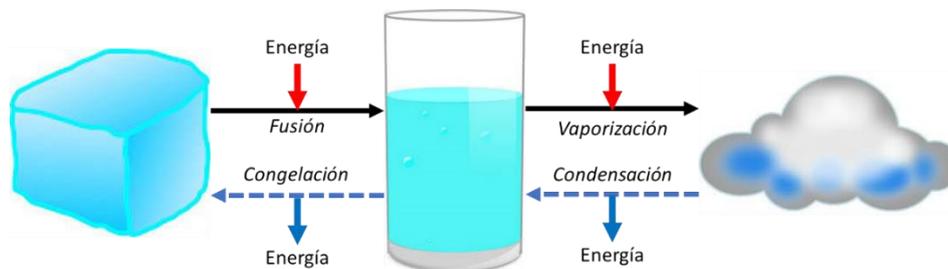


Figura 7. Algunas de las transiciones de fase del agua, en la que se detalla el flujo de energía.

¿Y qué pasa con los gases nobles? Los gases nobles están formados por átomos, no por moléculas. Sin embargo, las interacciones que explican la condensación y la congelación de los gases nobles son las de London (página 15), al igual que en las moleculares no polares.

¿Y qué pasa con los metales o con los sólidos iónicos? En este caso, no parece apropiado hablar de interacciones intermoleculares. Lo que tendremos será enlace metálico, en el caso de los metales, y enlace iónico, en el caso de los sólidos iónicos. ¡Atención! En un sólido iónico también puede haber enlaces covalentes:

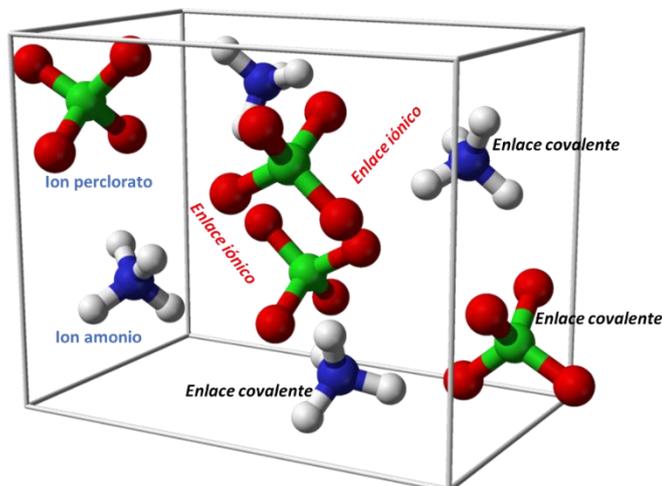


Figura 8. Estructura cristalina del perclorato de amonio ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ). Los átomos de N, H, Cl y O se han representado en azul, blanco, verde y rojo, respectivamente. Nótese la presencia de cuatro enlaces covalentes en cada uno de los cationes amonio y en cada uno de los aniones perclorato. Ambos iones tienen geometría electrónica y forma tetraédrica. La presencia de cationes y aniones es la base del enlace iónico, que estabiliza el sólido. A diferencia del enlace iónico, el enlace covalente es direccional (se da en la dirección que une los dos átomos involucrados en el mismo). El enlace iónico se da en todo el cristal y tiene componentes atractivos (entre cargas de distinto signo) y repulsivos (entre cargas de igual signo).

<sup>10</sup> De hecho, la fusión de un cubito de hielo es un proceso espontáneo porque hay un incremento de entropía grande al pasar de sólido a líquido. En este caso, el intercambio de energía juega en contra de la espontaneidad del proceso. Pero eso es otra historia.

## Las fuerzas de van der Waals

Las fases condensadas son los sólidos y los líquidos. En éstas, existen interacciones (o enlaces) entre los átomos, moléculas o iones que las constituyen. Estas interacciones serán el origen de las diferentes características físicas (por ejemplo, la dureza o el brillo de un sólido, o la viscosidad de un líquido). Fundamentalmente, todas estas interacciones tienen una naturaleza eléctrica.

Las interacciones presentes en un sólido o en un líquido<sup>11</sup> pueden ser de varios tipos:

- Enlaces metálicos, como son los que dan origen a los metales (cobre, hierro, ...).
- Enlaces covalentes, como lo son los enlaces C-C presentes en el diamante.
- Enlaces iónicos, como los presentes entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en el cloruro de sodio (sal de mesa).
- Interacciones en las que intervienen dipolos, en las que intervienen moléculas (por definición, una molécula es un agregado de átomos con carga eléctrica neta cero).

Centrémonos en las interacciones en las que intervienen dipolos. ¿Qué es un dipolo? En general, el término dipolo se asocia a la Física y se refiere, brevemente, a un par de cargas eléctricas (o bien, a un par de polos magnéticos) de igual magnitud y diferente signo que están muy cerca en el espacio.

En el caso de la Química Básica, podemos centrarnos en el dipolo eléctrico. En Química, un dipolo es una molécula (por tanto, su carga eléctrica neta es cero) que presenta una distribución heterogénea (que no está repartida de manera uniforme) de la carga eléctrica. Es decir, en una región de la molécula predomina la carga negativa, en tanto que en otra región predomina la carga positiva. En conjunto, la suma de todas las cargas en la molécula es cero.

Pensemos en la molécula de fluoruro de hidrógeno (H-F). Sabemos que el átomo de F es muy electronegativo y tiende a “atraer” la nube electrónica hacia su núcleo. Además de sus propios electrones, también atraerá el electrón del hidrógeno que está formando parte del enlace covalente. Como consecuencia de esta atracción, sobre el núcleo de F (que tiene 9 protones), habrá algo más de 9 electrones (sus 9 electrones y una pequeña contribución del electrón del hidrógeno). Así pues, la carga sobre el centro del átomo de F será ligeramente negativa. Por su parte, la carga sobre el centro del átomo de H será ligeramente positiva (porque al H le han “quitado” su electrón)<sup>12</sup>.

La molécula de HF es un dipolo eléctrico porque tiene dos cargas (positiva y negativa)<sup>13</sup> de igual magnitud (así se anulan) y muy cercanas entre sí (la distancia del enlace sencillo H-F). Cuando se habla de dipolo eléctrico uno suele referirse a una molécula neutra. Si la molécula adquiere una carga, entonces hablaremos de ion molecular.

En el caso de la molécula de H-F podemos hablar de dipolo, de dipolo eléctrico, o bien de dipolo permanente. Y decimos permanente porque, aunque la molécula esté en fase gas, en

---

<sup>11</sup> En el caso de un gas que se comporte idealmente, no existen interacciones. En el caso de un gas real, sí que existen interacciones entre los átomos o moléculas que lo constituyen.

<sup>12</sup> Esta situación viene a ser la de muchas parejas, en las que uno de los miembros se “lleva hacia sí” “algo” que deberían compartir al 50%. Por ejemplo, uno se “lleva” la colcha o edredón y deja al otro destapado...

<sup>13</sup> Es más correcto hablar, en el caso de dipolos, de DENSIDADES DE CARGA positiva y negativa.

fase líquida o en fase sólida, siempre tendremos el dipolo ahí, no desaparece. Esta situación se da en una multitud de moléculas sencillas: HCl, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO, ...<sup>14</sup>

Veamos el caso concreto de la molécula de agua, molécula fundamental para la vida en nuestro planeta. En la Figura 9 se muestra un esquema (ni siquiera es una estructura de Lewis porque le faltan los pares solitarios) de una molécula de agua. Se indican las regiones de densidad de carga negativa y positiva, así como el dipolo eléctrico resultante.

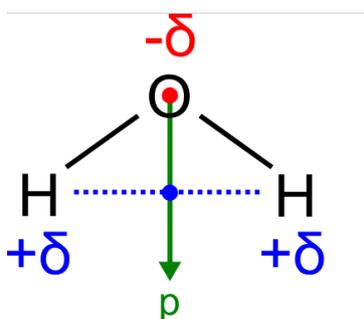


Figura 9. Esquema de una molécula de agua en el que se muestra la distribución desigual de la carga eléctrica. Se aprecia que el átomo de oxígeno (más electronegativo) tiene una densidad de carga negativa ( $\delta^-$ ), en tanto que los átomos de hidrógeno han quedado con una densidad de carga positiva ( $\delta^+$ ). Habitualmente, las densidades de carga negativa y positiva se colorean en rojo y azul, respectivamente. Esta distribución desigual origina un dipolo (que habitualmente se indica con una flecha verde desde la densidad negativa hacia la positiva). Wikipedia Commons.

En la Figura 10 se muestran los cuatro tipos fundamentales de interacciones en las que intervienen dipolos.

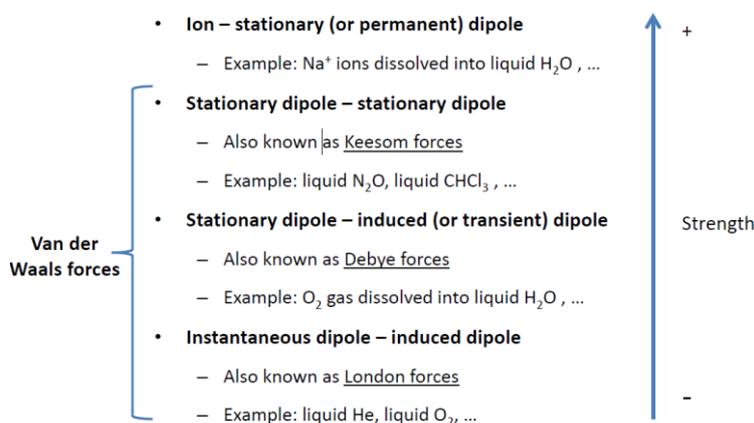


Figura 10. Esquema-resumen de las fuerzas en las que intervienen dipolos.

La primera de ellas es la interacción existente entre un ión (un átomo o agregado de átomos con carga eléctrica neta diferente de cero) y un dipolo permanente. Por ejemplo, la que explica la disolución de NaCl en agua. Al separarse los cationes Na<sup>+</sup> de los aniones Cl<sup>-</sup>, todos los iones se rodean de moléculas de agua. Este proceso se denomina solvatación y consiste en que las moléculas del solvente (en este caso, agua) rodean a los iones. Así, las moléculas (dipolos) de agua rodean a los cationes Na<sup>+</sup> de tal forma que los átomos de O (con densidad de carga

<sup>14</sup> ¿Por qué el metano, CH<sub>4</sub>, no es un dipolo permanente?

negativa) están más cerca del catión que los átomos de H (con densidad de carga positiva). Y al revés para el anión cloruro...

La segunda fuerza es la interacción existente entre dos dipolos permanentes (también llamadas fuerzas de Keesom). Por ejemplo, sin ir más lejos, la que resulta entre dos moléculas de agua <sup>15</sup>.

La tercera fuerza (fuerzas de Debye) tienen lugar entre un dipolo permanente y un dipolo inducido. El dipolo permanente ya lo conocemos. El dipolo inducido no lo conocemos todavía. Pensemos en una molécula de oxígeno ( $O_2$ ), que no es un dipolo permanente. Esta molécula es apolar porque los dos átomos que la constituyen tienen igual electronegatividad y, por tanto, ninguno tendrá más tendencia que el otro para “llevarse los electrones”<sup>16</sup>. Ahora bien, ¿qué ocurre si esta molécula apolar (que, repito, no es un dipolo permanente) la ponemos en presencia de una molécula polar (que sí es un dipolo permanente). Pues viene a ocurrir algo parecido al fenómeno de las mareas: la Luna atrae la masa de los mares en la Tierra provocando un desplazamiento de estos. En el caso de la Química, el dipolo permanente puede provocar un desplazamiento de la nube electrónica en la molécula apolar de tal manera que, en esta última, se origine una distribución asimétrica (inducida o provocada) de los electrones (Figura 11). Estas fuerzas explican la disolución de gases, como el  $O_2$ , en agua. Dado que el dipolo inducido (o provocado) en la molécula de  $O_2$  por efecto del dipolo del agua es débil (porque las densidades de carga originadas en la molécula de  $O_2$  son pequeñas), las fuerzas resultantes son débiles (y esto explica la baja solubilidad del  $O_2$  en agua).



Figura 11. Las burbujas de jabón forman esferas perfectas en su estado más estable (izquierda), pero pueden dar lugar momentáneamente a formas diferentes de la esfera.

La cuarta fuerza (la de London) es la que se origina cuando una molécula apolar (o, incluso, un átomo de He, Ne...) se convierte, instantáneamente, en un dipolo. Vamos por partes. Según la teoría electrónica actual, los electrones se han de entender como una “nube electrónica”, no como unas partículas que se mueven en órbitas (modelos de Rutherford o Bohr). Pensemos en el átomo de neón, con 10 electrones. Esta nube electrónica tendrá una simetría esférica... ¿siempre? No, no siempre. Puntualmente, puede suceder que no tenga simetría esférica (las nubes se mueven y no tienen por qué hacerlo en todas las direcciones de igual manera). En esos instantes, cuando no tiene simetría esférica, tendremos una distribución asimétrica de carga y, en esos instantes, tendremos un dipolo instantáneo o transitorio. La analogía de la pompa de jabón creo que resulta muy útil para visualizar este concepto: al mover la varilla con el brazo damos formas variadas a la pompa de jabón que, en circunstancias normales, sería

<sup>15</sup> ¿Alguien adivina cómo se orientan las dos moléculas?

<sup>16</sup> Sería una pareja “ideal”, tipo Romeo y Julieta. Vamos, que no existe.

una esfera). Bien, este pequeño dipolo instantáneo puede provocar la aparición de un dipolo inducido en otro átomo de neón vecino... ya os podéis imaginar que la fuerza de London resultante es ridícula... y por ello los gases nobles tienen unos puntos de fusión y ebullición próximos a 0 K.

Según algunos autores (por ejemplo, Atkins y Jones), todas las fuerzas en las que intervienen dipolos se pueden englobar bajo el nombre de "fuerzas de Van der Waals"<sup>17</sup>.

---

<sup>17</sup> Quien, a pesar de su nombre, no es ni ha sido un futbolista holandés.

## Gases ideales y reales. El factor de compresibilidad

Los gases ideales NO existen. Al fin y al cabo, son eso, ideales... Lo que sí existen son gases "reales" que, en determinadas condiciones experimentales, cumplen la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

Dicho en otras palabras, el comportamiento habitual de los gases es tal que el producto de la presión (P) de un gas por su volumen (V) NO es igual al producto del número de moles (n) por la constante de los gases ideales (R) y la temperatura (T, en Kelvin):

$$PV \neq nRT$$

Las condiciones en que un gas "real" cumple la ecuación de los gases ideales depende de la naturaleza del gas, en primer lugar, y de las condiciones de presión y temperatura.

Habitualmente, el comportamiento de un gas "real" se acerca más al comportamiento de un gas "ideal" cuanto menos importantes sean las interacciones intermoleculares, cuanto menor sea la presión y cuanto mayor sea la temperatura. Así:

- Una cantidad pequeña (1-10 moles, por ejemplo) de gas hidrógeno (que apenas presenta fuerzas intermoleculares porque apenas tiene nube de electrones), a presión baja (por debajo de 1 atm, por ejemplo) y temperatura relativamente alta (por encima de 300 K, por ejemplo), se comportará como un gas ideal.
- Una cantidad pequeña (1 mol) de gas butano (que sí presenta fuerzas intermoleculares debido a que tiene una nube de electrones relativamente grande), a presión y temperatura bajas presentará un comportamiento diferente del predicho por la ley de los gases ideales. De hecho, si la presión es un poco elevada, el gas butano condensará a la fase líquida debido a la presencia de estas fuertes interacciones intermoleculares.

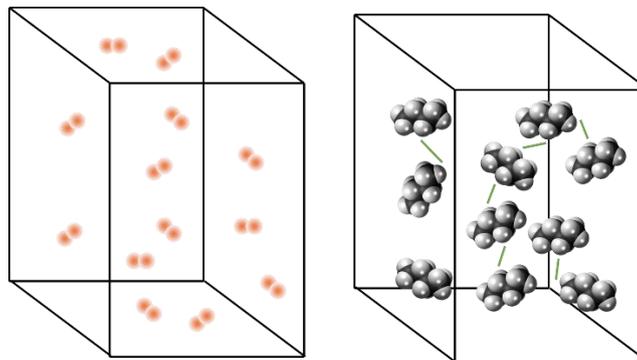


Figura 12. Representación de dos recipientes, con hidrógeno molecular (izquierda) y con butano (derecha). La molécula de butano ( $C_4H_{10}$ ) contiene muchos más electrones que la molécula de hidrógeno ( $H_2$ ) y, en consecuencia, las fuerzas de interacción intermoleculares (líneas verdes) son mucho más importantes. Si el número y magnitud de estas interacciones es muy grande, el gas puede llegar a condensar.

Para cuantificar el grado de similitud entre el comportamiento de un gas y el que se esperaría del mismo si se comportase como real se usa el factor Z. Este parámetro se calcula a partir de la división del volumen observado que ocupa un mol de ese gas entre el volumen calculado que ocuparía ese mismo mol si se comportase idealmente:

$$Z = \frac{V_{m,real}}{V_{m,ideal}}$$

Si el valor de  $Z$  es la unidad, nos indica que la muestra de gas se comporta como si fuera un gas ideal.

El factor de compresibilidad ( $Z$ ) es, además, un número que nos indica si en una muestra de gas predominan las interacciones intermoleculares de tipo atractivo o de tipo repulsivo.

Pensemos:

- Si en un gas, que no se comporta de manera ideal, las interacciones de tipo atractivo predominan sobre las interacciones de tipo repulsivo, las moléculas de ese gas estarán más cerca unas de otras que lo que esperaríamos si se comportasen como un gas ideal (donde no hay ninguna interacción). En el ejemplo de las personas, diríamos que éstas se acercan a otras porque tienen puntos en común. El espacio físico que ocuparán será menor que si no tuvieran estos puntos en común. Volviendo a los gases, dado que el volumen que ocupan realmente es menor que el que ocuparían idealmente,  $Z < 1$ .
- Si en un gas, que no se comporta de manera ideal, las interacciones de tipo repulsivo predominan sobre las interacciones de tipo atractivo, las moléculas de ese gas estarán más lejos unas de otras que lo que esperaríamos si se comportasen como un gas ideal (donde no hay ninguna interacción). En el ejemplo de las personas, diríamos que éstas se alejan porque tienen puntos de fricción o rechazo. El espacio físico que ocuparán será mayor que si no tuvieran estos puntos en común. Volviendo a los gases, dado que el volumen que ocupan realmente es mayor que el que ocuparían idealmente,  $Z > 1$ .

Experimentalmente, se observa que, para un mismo gas, el factor de compresibilidad puede variar según las condiciones en las que esté almacenado (por ejemplo, variando la presión). En ese caso, diremos que, en unas condiciones, predominan un tipo de interacciones (por ejemplo, atractivas), y, en otras condiciones, predominan otro tipo de interacciones (por ejemplo, repulsivas).

## Principios de la Termodinámica

### Sistema, entorno y Universo

Los científicos estudian los fenómenos que suceden en el Universo con el ánimo de entender el porqué de su existencia y su funcionamiento, y poder así predecir acontecimientos en el futuro. Por ejemplo, un meteorólogo analiza, entre otros, datos de humedad del aire, velocidad y dirección del viento, radiación solar y de presión atmosférica con el fin de entender los fenómenos climatológicos presentes, y poder predecir cómo va a ser el tiempo meteorológico en los días o semanas venideros.

El estudio científico de todo el Universo es imposible. Por ello, los científicos centran su atención en una parte pequeña del mismo, y extrapolan las conclusiones obtenidas. Por ejemplo, para comprender la relación entre la presión y el volumen de los gases, científicos como Robert Boyle <sup>18</sup> centraron su atención en pequeñas muestras de gases, no en todo el Universo. A esas pequeñas porciones del Universo que son objeto de estudio se les denomina “sistema”. El resto del Universo, del cual se prescinde cuando se estudia el sistema, se denomina “entorno”.



Figura 13. El sistema objeto de estudio y el entorno que lo rodea forman el Universo. Más adelante veremos la relación existente entre sistema y entorno.

Supongamos que queremos estudiar los flujos de energía que se dan en el agua. En primer lugar, necesitamos definir con absoluta precisión el sistema termodinámico que queremos estudiar. Agua, sí, pero...

¿cuánta?	No es lo mismo estudiar un litro de agua que el flujo de energía en el Mar Menor, por ejemplo.
¿es pura o es una disolución?	El agua de mar contiene gran cantidad de sales disueltas, que confieren a la disolución acuosa unas características muy diferentes de la del agua pura. Por ejemplo, la densidad o el color.
¿a qué temperatura?	No será lo mismo calentar una muestra de agua a 2 grados que una muestra a 27 grados. En el primer caso, el aporte de energía puede provocar cambios claros en la muestra, en tanto que un aporte igual de energía provocará cambios residuales a 27 grados.
¿a qué presión?	La ebullición del agua, por ejemplo, depende de la presión. No es lo mismo calentar agua al nivel del mar que en lo alto del Aneto.
¿en qué recipiente?	La geometría del recipiente, así como la naturaleza de las paredes también puede llegar a tener una cierta importancia

<sup>18</sup> Recordemos la ley de Robert Boyle (Inglaterra, siglo XVII): el producto de la presión por el volumen se mantiene constante para una muestra de gas de masa y temperatura constantes ( $PV = \text{constante}$ ).

¿qué tipo de paredes?	Las paredes del recipiente, es decir, los límites de nuestro sistema son importantísimas. No es lo mismo una pared que deje pasar energía en forma de calor que otra que sea aislante, o una pared fija (que impide la transferencia de energía en forma de trabajo) ...
¿podrá entrar o salir materia?	las paredes pueden permitir el paso de materia o impedirla, o incluso permitir el paso de cierta materia (paredes semipermeables).

Todas esas preguntas, y algunas más, ayudarán a definir el sistema que queremos estudiar.

## Naturaleza de la energía

Un concepto absolutamente fundamental en Ciencia es el de la energía. Si no se entiende, es prácticamente imposible avanzar en la comprensión de otras ideas básicas en Química, como la Termodinámica.

Básicamente, la energía es la capacidad de un sistema de realizar un trabajo <sup>19</sup>. Por la mañana, una vez descansados y desayunados, el sistema constituido por nuestro cuerpo y nuestra mente tiene energía para acometer las labores propias del día. Tras un esfuerzo, tras hacer algo que ha “costado”, decimos que “estamos bajos de energía”.

Aunque se habla de muchos tipos de energía (cinética, potencial, eléctrica, mecánica, nuclear, eólica, ...), todos ellos se pueden reducir a dos tipos básicos: cinética y potencial.

- Energía cinética es la energía almacenada en un sistema debido al movimiento de este. Viene dada por la masa y por la velocidad:

$$E_{cinética} = \frac{1}{2}mv^2$$

- Energía potencial: la que se relaciona con la posición de un sistema respecto a un campo de fuerzas con el que interacciona. Nos interesan dos tipos:
  - Gravitatoria: un sistema con una determinada masa gana energía potencial cuando está a una cierta distancia de otro cuerpo.
  - Electrostática: un sistema con una determinada carga eléctrica gana energía potencial cuando está a una cierta distancia de otra carga eléctrica <sup>20</sup>.

$$E_{potencial} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1q_2}{r}$$

La energía es una variable relativa, no absoluta. Esto quiere decir que su valor se da respecto a un estado que consideramos de energía “cero”.

- Por ejemplo, consideremos el sistema constituido por un coche de 1000 kg que circula a 50 km/h. Este sistema tiene una cantidad de energía cinética respecto de la que tendría si estuviese parado.
- Por ejemplo, una carga  $q_1$ , situada a una distancia  $r$  de otra carga  $q_2$  tiene una cierta energía potencial positiva.

Un punto importante es el signo de la energía. En el caso de la energía cinética, ésta siempre es positiva. En el caso de la energía potencial electrostática, sin embargo, su valor puede ser positivo o negativo, dependiendo de si las cargas eléctricas tienen igual o diferente signo. Así, es importante tener presente cómo varía la energía potencial electrostática con la distancia entre cargas, dependiendo de si las dos cargas tienen igual o diferente signo.

---

<sup>19</sup>¿Y qué es trabajo? Pues básicamente, trabajo es aquello que cuesta (en el sentido físico, no en el económico). Es decir, aquello que consume energía... y ya tenemos un círculo vicioso.

<sup>20</sup> Aquí cobra especial importancia el caso de un dipolo eléctrico, como veremos más adelante.

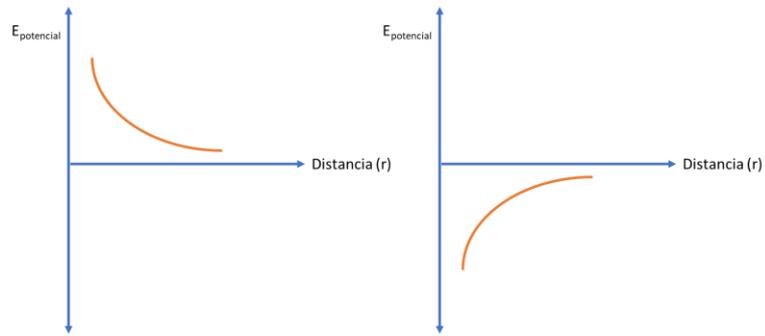


Figura 14. Variación de la energía potencial con la distancia para cargas de igual signo (a) y de diferente signo (b).

En el caso de cargas de igual signo, la energía potencial se hace más positiva a medida que la distancia entre ambas cargas disminuye. Por el contrario, en el caso de cargas de distinto signo, la energía potencial se hace más negativa a medida que la distancia entre ambas cargas disminuye. En ambos casos, sin embargo, la energía potencial disminuye a medida que las cargas se alejan, hasta que su valor se hace cero a distancia infinita.

## Energía, calor, trabajo y temperatura

Calor es una de las dos maneras de intercambiar energía. La otra es trabajo. El calor se puede intercambiar de tres maneras, que ya comentamos en clase (si no os acordáis, lo buscáis en Google...). Es una variable extensiva.

Temperatura es una variable que nos indica si un sistema está en equilibrio térmico con otro sistema. Es una variable intensiva. Se puede dar en Kelvin (escala absoluta) o bien en grados centígrados, Fahrenheit, (escalas relativas).

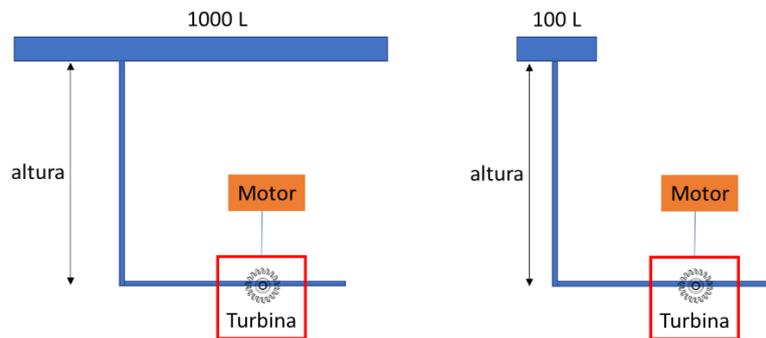


Figura 15. El depósito de agua de la izquierda tiene mayor energía potencial que el de la derecha, aunque la altura relativa respecto a la turbina sea la misma.

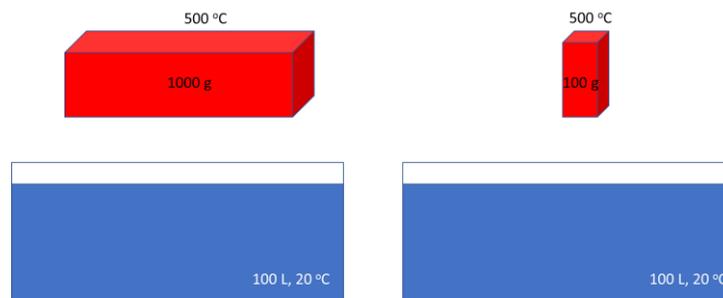


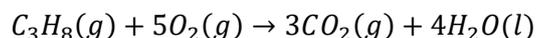
Figura 16. El bloque de la izquierda tiene más masa que el de la derecha, aunque su temperatura es la misma. Por ello, la energía interna del bloque de la izquierda es mayor que la del bloque de la derecha, y el calor que pueda intercambiar con el baño de agua será también mayor.

Supongamos un gas ideal a una  $P$ ,  $T$  y  $V$  determinadas (las variables de estado que definen su estado inicial). Como es gas ideal, su energía interna sólo depende de la temperatura (no voy a volver a explicar por qué, ya lo he hecho tres o cuatro veces, como mínimo...). Si el gas realiza una expansión isotérmica hacia un segundo estado, el gas realizará un trabajo, pero su temperatura no cambiará (hemos dicho que es un proceso isotérmico). Por lo tanto, el sistema tendrá que ganar energía en forma de calor para compensar el trabajo realizado, de tal manera que la energía interna se mantenga constante. En definitiva, que la temperatura se mantenga constante no quiere decir que la energía intercambiada en forma de calor sea cero.

### ¿A cuánto equivale un kilojulio?

A menudo hablamos de julios, kilojulios... pero... ¿te imaginas qué significan estas cantidades?

Por ejemplo, es relativamente habitual utilizar gas propano para calentar agua o alimentos en un hornillo o en una cocina casera. Por cada mol de gas propano (44 gramos) que reacciona con oxígeno atmosférico a 25°C, se desprenden 2218 kJ de energía en forma de calor (o, en otras palabras  $2218 \times 0,24 = 532,5$  kcal):



Para subir un grado centígrado la temperatura de un gramo de agua se necesitan 4,18 J (o, lo que es lo mismo, 1 cal<sup>21</sup>). Para haceros una idea, con la energía desprendida en forma de calor al quemar un mol de propano, podríamos aumentar en un grado la temperatura de... ¡530,6 litros de agua!:

$$2218 \text{ kJ} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \times \frac{1 \text{ g}}{4,18 \text{ J}} \times \frac{1 \text{ mL}}{1 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 530,6 \text{ L}$$

---

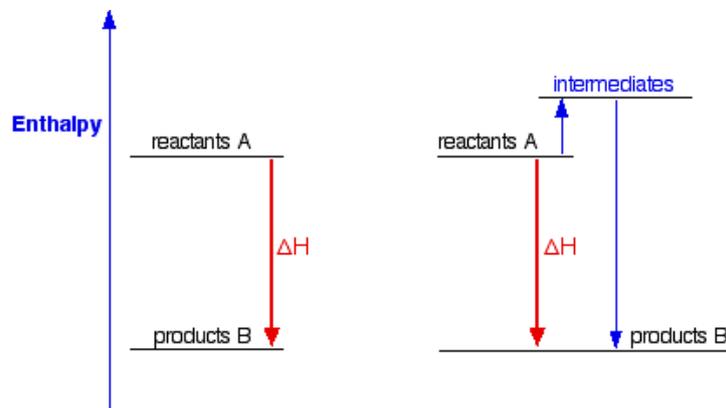
<sup>21</sup> De hecho, la definición de 1 caloría es ésta: “la cantidad de energía necesaria para aumentar en 1 grado centígrado (o K) una masa de 1 gramo de agua”

## Entalpía y cambio de entalpía

Energía interna (U) es una variable de un sistema que nos da información sobre la energía que contiene (puede ser cinética y/o potencial). Su variación ( $\Delta U$ ) coincide con el intercambio de energía en forma de calor realizado a V constante (condiciones de trabajo no muy habituales en el laboratorio, la verdad sea dicha).

Entalpía (H) es una variable "inventada" que se define como  $H=U+PV$ . Se define de esta manera para que el cambio de la entalpía de un sistema ( $\Delta H$ ) se corresponda con el intercambio de energía en forma de calor realizado a P constante (que son las condiciones más habituales de experimentación en un laboratorio).

No confundir "entalpía" con "cambio o variación de entalpía". En muchas ocasiones, los científicos hablamos de entalpía para referirnos al "cambio o variación de entalpía" (por ejemplo, entalpía de reacción). Ídem para la energía interna (U y  $\Delta U$ ), pero no se usa tanto como la entalpía.



### Procesos a presión y a volumen constante

Dos cilindros que contienen, cada uno, un mol de un gas noble a 25 °C. Queremos calentar ambos cilindros, de paredes isotérmicas, con una resistencia eléctrica para que la temperatura del gas llegue a 26 °C. En el primer cilindro, el volumen es fijo. En el segundo cilindro, una de las paredes es móvil. ¿En qué caso tendremos que aportar una energía mayor para aumentar en un grado centígrado la temperatura del gas?

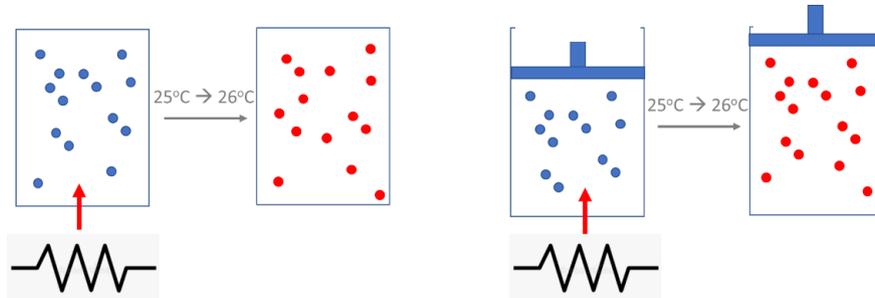


Figura 17. En el cilindro de la izquierda, el gas no puede realizar ningún trabajo sobre el entorno y toda la energía suministrada en forma de calor mediante la resistencia se almacenará en los movimientos de las moléculas del gas, aumentando su temperatura. En el cilindro de la derecha, el gas sí puede realizar un cierto trabajo sobre el entorno. En consecuencia, parte de la energía suministrada por la resistencia se empleará en realizar un trabajo. Por tanto, necesitaremos una cierta cantidad adicional de energía para alcanzar la misma temperatura que en el primer cilindro.

Conclusión simple: si hemos de calentar un gas con una resistencia eléctrica, mejor hacerlo a volumen constante porque así ahorraremos dinero en la factura de la electricidad.

## Proceso reversible vs. proceso irreversible. Metáfora del campo de fútbol

Imaginemos un campo de fútbol con una capacidad de 90.000 espectadores. El campo está abarrotado porque justo acaba de terminar la final de la competición nacional más importante. El campo se sitúa en un entorno urbano (en este punto, podemos pensar en el Camp Nou). Básicamente, podemos contemplar en dos maneras de vaciar el campo:

- En la situación habitual, los espectadores abandonan rápidamente sus asientos y salen por las bocas de evacuación hacia las escaleras y túneles. El campo se vacía en una hora, aproximadamente. Se producen colapsos momentáneos en algunos puntos del recorrido, mientras que, en otros, que son más anchos, no se producen colas. El público sale rápidamente hacia el exterior del campo, provocando, a su vez, colapsos en el servicio de metro, autobús y en las salidas de los aparcamientos de coches y autocares.
- En una situación hipotética, los espectadores abandonan el campo con una velocidad muy, muy lenta. Tan lenta, que únicamente un espectador abandona el campo cada cinco minutos. En estas condiciones, vaciar el campo tardará 312,5 días (esperemos que se hayan traído bocadillos suficientes). Obviamente, no se producen colapsos en el vaciado del campo y tampoco se producen colapsos en el exterior, ni en el metro, ni en el autobús, ni en los aparcamientos.

Termodinámicamente, un proceso reversible es aquél que se puede invertir variando la magnitud que lo guía (por ejemplo, P, T, o V) en una cantidad infinitesimal.

Termodinámicamente, el primer proceso se corresponde con un proceso irreversible y el segundo con un proceso reversible:

- El hecho de que, en el barullo de gente abandonando el campo, un único espectador (al que se le ha olvidado la bufanda en el asiento que ha ocupado durante el partido) vuelva atrás, no va a hacer que el proceso cambie de dirección. Es decir, el campo no se va a llenar.
- En el segundo caso, si la persona que está abandonando el campo ha de volver porque se le ha olvidado el abrigo, podremos decir que el campo se está llenando.

Desde el punto de vista del trabajo, un proceso reversible es mucho más eficiente que un proceso irreversible, ya que genera más trabajo que uno irreversible. Esto se puede visualizar si cada espectador que abandona el campo da, por ejemplo, un brochazo de color rojo en una pared imaginaria de color blanco. Si el proceso es reversible, se podrá pintar la pared de una manera ordenada y nadie se quedará sin pintar, ni quedarán espacios en blanco. El coste de la pintura será exactamente el necesario para pintar la pared. Si el proceso irreversible (recordemos, colas, atascos...), habrá espectadores que pinten dos veces sobre el mismo espacio de la pared, o bien habrá zonas de la pared que no se puedan pintar correctamente. Habremos gastado más dinero para pintar menos pared.

En un proceso reversible, el sistema siempre está en equilibrio (definido por su función de estado, en el caso de los gases ideales, la ley de los gases ideales).

En el caso del proceso reversible siempre podemos saber cuánta gente hay en dentro del estadio y cuánta gente hay en las zonas de paso (pasillos, escaleras, puertas, bocas de evacuación) del mismo. Como será una distribución de público homogénea, se podrá calcular fácilmente la gente dentro del estadio o en las zonas de paso si

sabemos la densidad de público en cada zona y la superficie de estas. Por el contrario, en un proceso irreversible no podremos saber la cantidad de gente que hay en el interior del estadio o en las zonas de paso porque habrá lugares donde se agolparán los espectadores y otros que estarán medio vacíos. Es decir, que, en el caso del proceso irreversible, no podremos definir el estado del sistema con la correspondiente función de estado.

En cuanto a la variación de la entropía de un sistema, la definición es la siguiente:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

Dado que en el proceso de expansión reversible de un gas ideal produce más trabajo, se deduce también que el calor intercambiado en el proceso de expansión reversible es mayor que en el proceso irreversible. Por lo tanto:

$$q_{\text{rev}} > q_{\text{irrev}}$$

Por lo tanto, para un sistema se cumple que:

$$\Delta S_{\text{sistema}} \geq \frac{q_{\text{irrev}}}{T}$$

En este ejemplo, tenemos el sistema (el campo y las zonas de paso) y el entorno (acera, metro, paradas de autobús, aparcamiento ...). El conjunto de ambos forma el universo. Por lo tanto:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$$

Donde

$$\Delta S_{\text{entorno}} = - \frac{\Delta H}{T} \text{ (no le veo utilidad a esta ecuación en este ejemplo)}$$

Si consideramos que el universo es un sistema aislado (no hay más universos):

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0 \text{ (Desigualdad de Clausius, se aplica la igualdad para un proceso reversible)}$$

En la variación de entropía tiene mucha importancia la situación del entorno. Así, el impacto del proceso de vaciado del campo sobre el entorno será muy diferente si el campo está situado en un entorno urbano (por ejemplo, Camp Nou) o en el extrarradio de una gran ciudad (Sarrià-El Prat o Saint-Denis). En el caso de un campo situado en el extrarradio, donde apenas hay bullicio porque apenas circulan coches o pasea gente, incluso el proceso reversible tiene un muy pequeño impacto (fácilmente se podrá distinguir al espectador que abandona el campo en un paraje vacío). Por el contrario, el efecto sobre el entorno urbano será menor (ya pasan peatones por la acera, así que se añada uno más no va a notarse apenas). La situación del entorno vendría a estar definida por la T.

Así pues, podemos pensar en cuatro situaciones:

- El campo se vacía de manera irreversible en un entorno urbano. Se aplica la desigualdad y aumenta la entropía del universo.

- El campo se vacía de manera irreversible en un entorno no urbano (T baja). Se aplica la desigualdad y aumenta la entropía del universo. **Sería el caso en el que el incremento de entropía del universo es mayor.**
- El campo se vacía de manera reversible en un entorno urbano (T alta). Se aplica la igualdad y apenas aumenta la entropía del universo. **Sería el caso en el que el incremento de entropía del universo es menor.**
- El campo se vacía de manera reversible en un entorno no urbano (T baja). Se aplica la igualdad y apenas aumenta la entropía del universo).

### Capacidad calorífica de un gas: qué gas cuesta más (en euros) calentar

Supón que tienes tres recipientes cilíndricos de metal de igual tamaño y volumen (por ejemplo, 1 litro). Los tres están a la misma temperatura (por ejemplo, 25 °C). El primer cilindro contiene helio, el segundo contiene dióxido de carbono, y el tercero contiene propano. Queremos aumentar la temperatura de los tres cilindros hasta los 30 °C. Para ello, calentaremos cada cilindro con una resistencia eléctrica. Se producirá una transferencia de energía en forma de calor hacia cada uno de los cilindros. ¿Qué cilindro necesitará menos tiempo de calentamiento para aumentar su temperatura de 25 a 30 °C?, ¿Por qué?, ¿Qué condiciones ha de cumplir la pared de los cilindros?

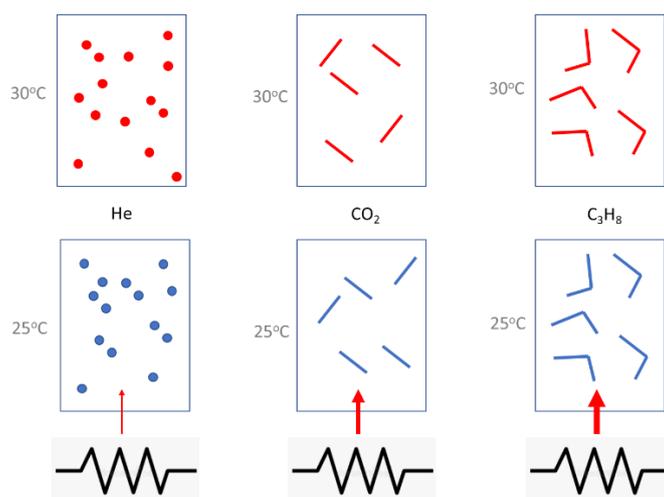


Figura 18. Calentamiento de tres cilindros de gas que contienen gases ideales de diferente forma molecular: átomos de He, moléculas lineales de dióxido de carbono y moléculas no lineales de propano. La cantidad de energía necesaria para aumentar en 5°C la temperatura de cada cilindro dependerá de la naturaleza del gas.

La relación entre el calor suministrado a un sistema termodinámico y el incremento de temperatura observado se denomina **capacidad calorífica** de ese sistema termodinámico. Definida de esta manera, es una unidad extensiva, que dependerá de la masa del sistema. Si el sistema está constituido por un mol de una sustancia determinada, el calor suministrado para aumentar un grado de temperatura de ese mol será la denominada **capacidad calorífica molar**.

En cierta manera, la capacidad calorífica molar de una sustancia es una medida de la capacidad que tiene esa sustancia de “almacenar” energía. Como sabemos, la energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma. Por tanto, la energía suministrada en forma de calor desde la resistencia ha de transformarse en otro tipo de energía en el gas. Este tipo de energía es energía cinética.

En el caso del helio, los átomos pueden desplazarse con un movimiento de traslación por el espacio tridimensional. Es decir, cada uno de los átomos puede desplazarse a lo largo, ancho y alto del interior del recipiente. O, dicho de otra manera, cualquier movimiento de traslación (es decir, el vector que define el movimiento) de un átomo en el espacio tridimensional se podrá descomponer en tres vectores orientados según los ejes cartesianos (ejes X, Y y Z).

En la figura se aprecian los tres componentes en los que se puede descomponer el vector de movimiento. A partir de cálculos teóricos y de la comprobación experimental, se sabe que cada uno de estos componentes tiene una energía, para cada partícula, igual a  $\frac{1}{2}kT$ , donde k es la

constante de Boltzmann ( $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Para un átomo de helio, pues, la cantidad total de energía que puede almacenar es:

$$E_{\text{almacenada átomo}} = 3 \times \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} kT$$

Es decir, la capacidad calorífica de un átomo de helio es  $3/2kT$ .

Si queremos saber la capacidad calorífica de un mol de gas helio, hemos de multiplicar por el número de átomos que hay en un mol, el número de Avogadro:

$$E_{\text{almacenada mol}} = E_{\text{almacenada átomo}} \times N_A = \frac{3}{2} kT \times N_A = \frac{3}{2} RT$$

Porque  $R = N_A \cdot k (=8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ .

En el caso del dióxido de carbono, además de los tres componentes relacionados con el movimiento traslacional, la molécula puede rotar en dos direcciones (el movimiento de rotación según el eje que une los átomos no se considera porque una posible rotación dejaría los átomos en el mismo sitio, sin desplazamiento neto). Por tanto, el número total de componentes perpendiculares en los que se puede descomponer el movimiento traslacional y rotacional de la molécula es cinco. En estas condiciones, la energía total almacenada por un mol de átomos de una molécula lineal, como el dióxido de carbono es:

$$E_{\text{almacenada mol}} = E_{\text{almacenada mol. lineal}} \times N_A = \frac{5}{2} kT \times N_A = \frac{5}{2} RT$$

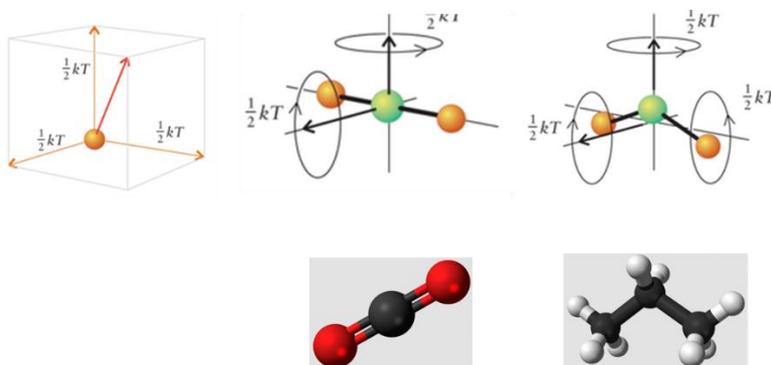


Figura 19. Modos de movimiento de un átomo, de una molécula de forma lineal (por ejemplo, dióxido de carbono), y de una molécula de forma no lineal (en este caso, angular; por ejemplo, agua).

En el caso del propano, además de los tres componentes relacionados con el movimiento traslacional, la molécula puede rotar en tres direcciones. Por tanto, el número total de componentes perpendiculares en los que se puede descomponer el movimiento traslacional y rotacional de la molécula es seis. En estas condiciones, la energía total almacenada por un mol de átomos de una molécula no lineal, como el propano es:

$$E_{\text{almacenada mol}} = E_{\text{almacenada mol. lineal}} \times N_A = \frac{6}{2} kT \times N_A = 3RT$$

¿Y esto es mucho?

Supongamos una molécula lineal como el dióxido de carbono a 25 °C (298,15 K). Para un mol de este gas, la cantidad de energía almacenada como energía cinética es:

$$E_{\text{cinética}} = E_{\text{traslación}} + E_{\text{rotación}} = \frac{3}{2}RT + \frac{2}{2}RT = 3718,2 + 2478,8 = 6197,0 \text{ J} \\ = 6,20 \text{ kJ}$$

Con la energía almacenada en un mol de dióxido de carbono (44 gramos de sustancia), si éste la pudiese perder del todo (es decir, a 0 K), podríamos calentar hipotéticamente 1,48 L de agua:

$$6,20 \text{ kJ} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \times \frac{1 \text{ g}}{4,18 \text{ J}} \times \frac{1 \text{ mL}}{1 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 1,48 \text{ L}$$

Este cálculo, aunque válido para tener una idea de los órdenes de magnitud en los que nos movemos, contiene errores. Por ejemplo, no es posible enfriar el dióxido de carbono hasta 0 K (sería una situación que incumpliría el principio de incertidumbre de Heisenberg...). Además, y mucho más importante a efectos prácticos, no hemos tenido en cuenta en el enfriamiento hasta 0 K los cambios de estado del dióxido de carbono que pueden darse en este enfriamiento. Para esto, necesitamos el diagrama de fases del dióxido de carbono:

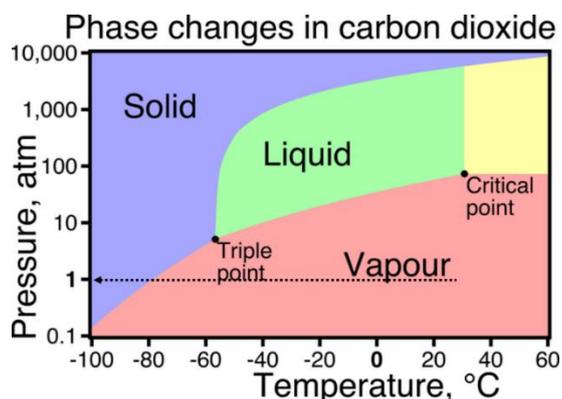


Figura 20. Diagrama de fases del dióxido de carbono. A la presión de 1 atmósfera, el dióxido de carbono sólo puede existir como sólido, por debajo de -80 °C y como vapor, por encima de esa temperatura. A -80 °C existe un equilibrio dinámico entre las dos fases.

A 1 atm, el dióxido de carbono es vapor a temperaturas mayores de -80 °C, aproximadamente. A temperaturas más bajas tendremos la fase sólida. Por tanto, al pasar de 25 a -273 °C, sólo hay una transición de fase, de vapor a sólido.

Para la discusión anterior, sucede que, al pasar de vapor a sólido, el número e importancia de las interacciones intermoleculares aumenta, ya que las moléculas lineales de dióxido de carbono pueden interactuar entre ellas mediante interacciones de London. Esto se traduce en que tendríamos que considerar un componente adicional de energía potencial (además del componente de energía cinética que ya hemos considerado).

## Procesos espontáneos y no espontáneos: por qué se inventó la entropía (S)

Suponemos un sistema termodinámico constituido por un mol de gas que se comporta idealmente almacenado dentro de un cilindro en el que la pared superior es móvil. La presión dentro del cilindro es mayor que la presión fuera del cilindro (por ejemplo, la atmosférica). Si liberamos la pared móvil, el gas se expandirá hasta que la presión dentro del cilindro sea la misma que fuera del cilindro.

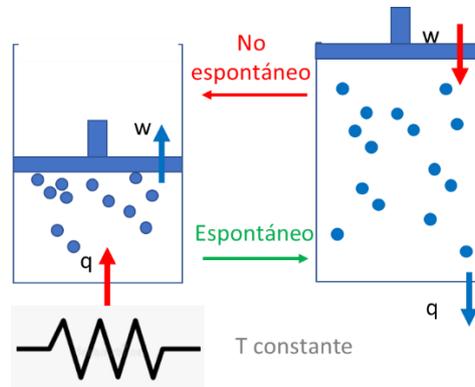


Figura 21. Expansión espontánea de un gas comprimido

El gas ha realizado un trabajo, por lo que su energía interna y su temperatura habrán, en principio, disminuido. Decimos en principio porque, si de alguna manera podemos asegurar que la temperatura se mantiene constante, su energía interna no habrá variado. Para ello, tendremos que aportar energía en forma de calor hasta igualar el trabajo realizado, de tal manera que:

$$\Delta U = q + w = 0 \text{ (porque temperatura es constante)}$$

Luego:

$$w = -q$$

Donde el trabajo  $w$  tiene signo negativo (porque lo realiza el gas y pierde energía interna) y el calor  $q$  tiene signo positivo (porque es una energía que gana el gas y, por ello, gana energía interna).

Nuestra experiencia diaria nos dice que este proceso es espontáneo: siempre que un gas esté dentro de un recipiente con una pared móvil se expandirá siempre que la presión interior sea superior a la exterior, y siempre que le dejemos, claro.

Ahora bien, supongamos el proceso inverso. Un gas encerrado dentro de un recipiente cilíndrico con una pared móvil a una presión igual a la presión exterior. Supongamos que observamos que el gas se comprime “espontáneamente” hasta alcanzar un volumen más pequeño y una presión superior a la exterior. Supongamos que el proceso tiene lugar a temperatura constante. En estas condiciones, las ecuaciones planteadas arriba se siguen cumpliendo. Es decir, el primer principio de la Termodinámica se sigue cumpliendo. Ahora bien, se trata de un proceso que no se da espontáneamente: no se ha observado nunca que un gas se comprima “por sí mismo”. Necesitamos, pues, un principio adicional que explique cuándo un proceso tiene lugar espontáneamente y cuándo no. Éste es el segundo principio y la variable asociada a la espontaneidad de los procesos se denomina “entropía” (S).

Diremos que un proceso es espontáneo si la variación o cambio en la entropía del universo (atentos: la suma de las entropías del sistema y del entorno) es positiva.

Otro ejemplo es el de la transferencia en forma de calor desde un sistema que está caracterizado por una  $T_1$  a otro sistema que está caracterizado por una temperatura  $T_2$ , siendo  $T_1 > T_2$ . En el extremo superior izquierda de la figura siguiente se han representado dos bloques de metal, uno a 1000 K y el otro, a 100 K. Los dos bloques están en contacto, permitiéndose el paso de energía en forma de calor entre los mismos. Los dos bloques están completamente aislados del resto del universo.

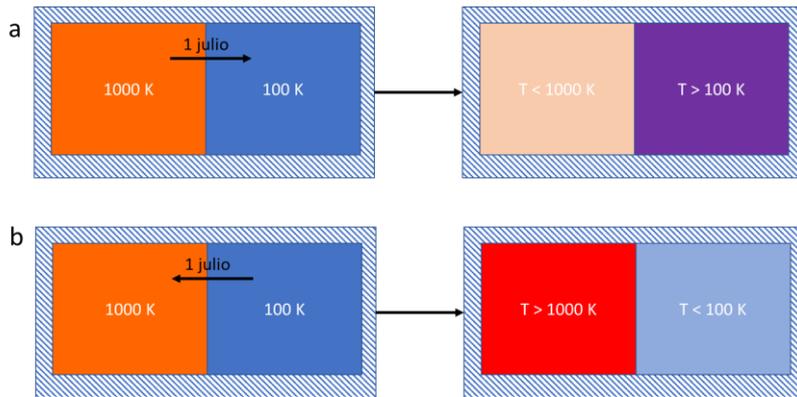


Figura 22. Transferencia de energía en forma de calor entre dos bloques metálicos aislados del resto del universo por una pared adiabática. En el caso (a), el bloque metálico, que está a 1000 K, cede 1 J de energía al bloque frío, que está a 100 K. El resultado final es que el primer bloque está un poco más frío y el segundo, un poco más caliente. En el caso (b) el proceso es justo el contrario.

En el caso (a) se transfiere 1 julio de energía en forma de calor desde el bloque caliente al frío. Ésta es la situación que podremos reconocer en el día a día: el bloque caliente se enfría y el bloque frío se calienta. En este caso, podemos calcular la variación de entropía de cada uno de los bloques:

$$\Delta S_1 = \frac{-q}{T_1} = -\frac{1}{1000} = -0,001 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{q}{T_2} = \frac{1}{100} = 0,01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Si calculamos la variación de entropía total, es decir la del universo constituido por estos dos bloques tendremos:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -0,001 + 0,01 > 0 \text{ J}$$

El valor positivo de la variación de entropía total nos indica que el proceso es espontáneo.

Veamos ahora qué ocurre en el caso (b), en el que hipotéticamente 1 julio de energía en forma de calor se transfiere desde el bloque frío al caliente. En este caso también podemos calcular las variaciones de entropía de los dos bloques de la misma manera que antes:

$$\Delta S_1 = \frac{q}{T_1} = \frac{1}{1000} = 0,001 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{-q}{T_2} = \frac{-1}{100} = -0,01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Si calculamos la variación de entropía total, es decir la del universo constituido por estos dos bloques tendremos:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0,001 - 0,01 < 0 J$$

El valor negativo de la variación de entropía total nos indica que el proceso no es espontáneo<sup>22</sup>.

---

<sup>22</sup> Desde un punto de vista económico-político, podríamos pensar que el caso (a) se corresponde a la redistribución de la riqueza hipotéticamente aplicada en los países del bloque comunista, en tanto que el caso (b) se corresponde a la redistribución de la riqueza realmente aplicada en muchos los países del mundo, en la que los ricos son cada vez más ricos y los pobres cada vez más pobres.

### Significado de la entropía a nivel atómico o molecular: alumnos en una clase

Supongamos un grupo de 30 alumnos que asisten a clase en un aula con 30 sillas. Supongamos que todos vienen a clase ese día. El profesor, como es el primer día, decide ordenarlos por orden alfabético, comenzando por la silla situada en el extremo derecho de la primera fila. El siguiente alumno se coloca a la izquierda del primero y así, sucesivamente, hasta llenar la clase. Siguiendo ese estricto criterio, sólo hay una posibilidad de ordenación posible de los alumnos en el aula. En términos de entropía a nivel atómico o molecular, diremos que sólo hay un microestado. Según la ecuación de Boltzmann para la definición de la entropía estadística:

$$S = k \ln W$$

Donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $W$  el número de microestados posibles. En el caso de los 30 alumnos ordenados según el orden alfabético en un aula de 30 plazas, sólo hay un estado (microestado) posible,  $W=1$ . Luego,  $\ln W = 0$  y  $S = 0$ . En otras palabras, los alumnos cumplirían, de alguna manera, el tercer principio de la termodinámica, que establece que la entropía de un cristal ordenado es 0 a 0 K (en este ejemplo, no se considera necesario congelar los alumnos).

Supongamos ahora que esos 30 alumnos se pueden distribuir de manera aleatoria, según sus preferencias personales, en esa misma aula. El número de microestados posibles asciende considerablemente, de tal manera que  $\ln W > 1$  y  $S > 0$ . En este caso, y según ChatGPT, el número de combinaciones se calcula utilizando el factorial de 30:

Número de combinaciones =  $30! = 30 \times 29 \times 28 \times \dots \times 1$

Lo cual tiene sentido. El primer alumno tiene 30 plazas para escoger. El segundo, sólo 29, ... y así sucesivamente hasta el último, que sólo puede ocupar el único sitio libre.

Un día el aula de 30 plazas está en obras y se ha de cambiar la clase a una que tiene una capacidad de 60 plazas. En este caso, el número de microestados es aún mayor, y la entropía en la segunda aula es aún mayor que en la primera. De nuevo, acudiendo a ChatGPT, hemos de usar la fórmula de las combinaciones:

$$C(n, k) = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

Donde:

- $n$  es el número total de elementos (en este caso, el número total de asientos).
- $k$  es el número de elementos que se están seleccionando (en este caso, el número de alumnos).

Entonces, para tu problema,  $n = 60$  (asientos totales) y  $k = 30$  (alumnos).

$$C(60, 30) = \frac{60!}{30!(60-30)!}$$

En nuestro ejemplo, hemos asimilado microestado a una disposición cualquiera de los alumnos en el aula. La definición correcta incluye el hecho que los microestados posibles de las moléculas o átomos han de dar lugar a la misma cantidad de energía. En el caso de los alumnos, se podría hacer una metáfora con el ruido o barullo provocado por las interacciones entre alumnos. No todas las combinaciones de alumnos en el aula van a dar lugar al mismo nivel de barullo, dado que algunas combinaciones favorecerán que "amiguetes" estén próximos y otras, por el contrario, harán que estén separados.



*Figura 23. Ejemplo de sistema en el que el desorden es prácticamente inexistente: congreso del partido del gobierno en, por ejemplo, Corea del Norte.*

### Por qué no se puede alcanzar el cero absoluto (0 K)

Imagina un depósito en el que hay 6 bolas de cristal (canicas, por ejemplo). Para vaciarlo y no dejar ninguna en el depósito situamos un segundo depósito vacío al lado y lo conectamos mediante un tubo situado en la parte inferior de ambos depósitos. Las bolas pasarán del primer al segundo depósito hasta que tengamos la misma cantidad (3 bolas) en ambos depósitos. Si queremos seguir vaciando el primer depósito, colocamos un tercer depósito colocado junto al segundo y también conectado por un pequeño tubo. Al conectar todos los depósitos en serie, conseguiremos que haya el mismo número de bolas (2) en cada depósito. En este punto, si situamos un cuarto, un quinto e incluso un sexto depósito, conseguiremos llegar a tener una bola en cada depósito, pero no conseguiremos vaciar por completo el primer depósito.

De igual manera, no es posible llegar a tener el cero absoluto (0 K) en un sistema porque, para poder llegar a este estado, deberíamos tener un entorno con una temperatura aún menor, y eso es imposible.

## Equilibrios físicos

### La presión de vapor dentro de un recipiente

La presión de vapor es la presión ejercida por las moléculas (o átomos, teóricamente, pero ésta es una situación muy infrecuente) de una sustancia (en fase gas, por supuesto) que están en equilibrio físico con las moléculas de la sustancia en fase líquida.

El origen de la presión de vapor está en el equilibrio físico existente entre las moléculas de una sustancia en fase líquida y las moléculas de esa misma sustancia en fase gas. Para entender el origen y significado de la presión de vapor hemos de recordar ciertos aspectos de las interacciones intermoleculares.

En fase líquida, las moléculas interaccionan entre sí debido a la existencia de interacciones intermoleculares (recordemos, los puentes de hidrógeno y las interacciones dipolo-dipolo, tanto permanente, inducido como instantáneo). En fase gas también pueden darse interacciones intermoleculares, pero son menos intensas que en fase líquida.

A temperaturas relativamente bajas, las moléculas tienen una energía cinética baja, lo que se traduce en una velocidad baja. En estas condiciones, las interacciones atractivas predominan sobre las repulsivas, por lo que las moléculas tenderán a formar la fase líquida. El rango de temperaturas en que esta situación se dé dependerá de la fortaleza de las interacciones intermoleculares que, a su vez, dependerá de la geometría electrónica y de la forma molecular.

Si la temperatura es relativamente alta (de nuevo, esto dependerá de la sustancia), las moléculas tendrán mucha energía cinética (por lo tanto, mucha velocidad), y las fuerzas repulsivas (por ejemplo, choques) predominarán sobre las atractivas. En esas condiciones de temperatura relativamente alta, las moléculas tenderán a formar la fase gas.

En cierto modo, un símil sería un conjunto de imanes (imaginemos imanes con forma de bola de billar) que se están moviendo sobre la superficie de una mesa. Si damos a estos imanes velocidades grandes, no interaccionarán entre ellos porque apenas tendrán tiempo de interaccionar antes de chocar y volver a salir disparados en una dirección opuesta (la fase gas). Sin embargo, si los movemos a velocidades bajas, “les damos tiempo” a interaccionar entre ellos. Los imanes se ordenarán y darán lugar a estructuras (la fase líquida).

En la figura siguiente se han representado diez moléculas de agua que se encuentran repartidas entre una fase líquida y una fase gas (la decisión de repartir las moléculas al 50% entre las dos fases es arbitraria).

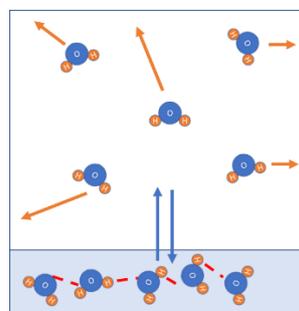


Figura 24. Representación del equilibrio físico líquido-vapor en un recipiente cerrado. El rectángulo azul inferior representa la fase líquida, en la que se han mostrado cinco moléculas de agua que interaccionan entre ellas mediante enlaces de puente de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares. El rectángulo blanco superior representa la fase gaseosa, donde cinco moléculas de agua en fase vapor se mueven casi de manera aleatoria chocando con las

paredes, lo que origina la presión de vapor a una temperatura determinada. Las flechas azules indican la presencia de un equilibrio físico entre ambas fases.

En un recipiente cerrado, como el representado en la figura, y si tenemos suficiente cantidad de la sustancia que estamos estudiando, se crea un equilibrio físico entre las fases líquida y vapor. Imaginemos que tenemos una olla tapada con agua en la cocina de casa y que la calentamos hasta alcanzar una temperatura de 40°C. Si esperamos un tiempo prudencial, veremos que se ha formado una cierta cantidad de agua vapor. Si el recipiente permanece tapado, y no levantamos la tapa, se establece un equilibrio físico entre el agua líquida y el agua vapor, que podemos escribir así:



La posición de este equilibrio físico dependerá de la temperatura. A mayor temperatura, más desplazado estará el equilibrio hacia la formación de la fase gas. A menor temperatura, más desplazado estará el equilibrio hacia la formación de la fase líquida.

Para una sustancia determinada, la posición del equilibrio sólo depende de la temperatura. Eso sí, se establecerá un equilibrio siempre que haya suficiente cantidad de materia como para tener la presencia de las dos fases. Por ejemplo, si tenemos muy poca cantidad de agua líquida, y ésta se evapora totalmente, dejaremos de tener equilibrio físico.

¡Cuidado! Si el recipiente está abierto, no se establece equilibrio porque las moléculas en fase gas se “pierden” en la atmósfera y no pueden volver a la fase líquida.

Volviendo al caso del agua, las moléculas en fase gas dentro de nuestra olla impactan sobre las paredes, tapa y superficie del agua líquida con una cierta velocidad. Estos impactos generan una fuerza sobre las superficies que se denomina “presión de vapor”. Como a mayor temperatura, más moléculas están en la fase gas, se deduce que también habrá más impactos sobre las paredes, por lo que la presión de vapor aumenta con la temperatura. En el caso del agua, los valores de presión de vapor son:

TEMPERATURE (°C)	PRESSURE (mm Hg)	TEMPERATURE (°C)	PRESSURE (mm Hg)
5	6.5	55	118.0
10	9.2	60	149.4
15	12.8	65	187.5
20	17.5	70	233.7
25	23.8	75	289.1
30	31.8	80	355.1
35	41.2	85	433.6
40	55.3	90	525.8
45	71.9	95	633.9
50	92.5	100	760.0

Figura 25. Valores de la presión de vapor del agua a diferentes temperaturas.

Curiosamente (¿?), el valor de la presión de vapor del agua a 100 °C es 760 mm de mercurio o, lo que es lo mismo, 1 atmósfera. No es curiosidad, es que el valor 100 en la escala de temperaturas Celsius se define en la temperatura en que hierve el agua (es decir, cuando la presión de vapor iguala a la atmosférica).

Volviendo al ejemplo del agua. No importa si la olla que estamos utilizando tiene un volumen de 1, 2 o 5 litros. A una temperatura determinada, y si hay suficiente cantidad de materia como para que se establezca el equilibrio, la presión de vapor será la misma independientemente del recipiente.

Veamos un ejemplo. Supongamos que tenemos un recipiente vacío de volumen 1 L a una temperatura de 4°C. Abrimos la tapa e introducimos agua líquida (0,1 moles = 1,8 gramos = 1,8 mL<sup>23</sup>). Acto seguido, tapamos y calentamos suavemente hasta llegar a 80 °C. En esas condiciones, la presión de vapor es 355,1 mm Hg (es decir, 0,467 atm). Utilizando la ecuación de los gases ideales, podemos calcular el número de moles de agua que tendremos en fase vapor en esas condiciones:

$$n_{\text{agua en fase gas}} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,467 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 353,15 \text{ K}} = 0,016 \text{ mol}$$

Por lo tanto, nos quedarán 0,1 – 0,016 = 0,084 moles en fase líquida. Como tenemos agua tanto en fase líquida como en fase gas, se habrá establecido un equilibrio entre ambas fases.

Supongamos un segundo caso. Ahora nuestro recipiente vacío tiene un volumen de 10 L y la temperatura sigue siendo 4°C. Abrimos la tapa e introducimos agua líquida (0,1 moles = 1,8 gramos = 1,8 mL). Acto seguido, tapamos y calentamos suavemente hasta llegar a 80 °C. En esas condiciones, la presión de vapor es 355,1 mm Hg (es decir, 0,467 atm). Utilizando la ecuación de los gases ideales, podemos calcular el número de moles de agua que tendremos en fase vapor en esas condiciones:

$$n_{\text{agua en fase gas}} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,467 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 353,15 \text{ K}} = 0,16 \text{ mol}$$

Por lo tanto, nos quedarán 0,1 – 0,16 = -0,06 moles en fase líquida... ¿tiene sentido? ¡No! Lo que los datos nos están diciendo es que toda el agua que hemos puesto inicialmente en el recipiente de 10 L ha pasado a fase gas a 80 °C. De hecho, como el número de moles de agua es inferior al necesario para llegar a 355,1 mm Hg, la presión en el interior del recipiente es menor:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,1 \cdot 0,082 \cdot 353,15}{10} = 0,29 \text{ atm}$$

En estas condiciones, en las que no hay suficiente materia como para tener las dos fases simultáneamente, no se establece equilibrio físico. En concreto, toda el agua estará en fase gas. Si añadiésemos suficiente cantidad de agua líquida (por ejemplo, 10 g), de tal manera que podamos tener agua en las dos fases, conseguiríamos establecer el equilibrio físico.

---

<sup>23</sup> La densidad del agua pura es 1,000 g·cm<sup>3</sup> a 4 °C

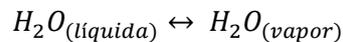
Sobre la formación de las burbujas de vapor en el seno de un líquido

Aquí iría una descripción de la ebullición, explicando la función de la porcelana porosa.

### Con sol o con viento: ¿qué situación es la mejor para secar la ropa?

Bueno, lo mejor es ambos, pero, puestos a poder elegir, ¿dónde tendemos la ropa mojada para que se seque?, ¿en un lugar soleado, donde no corre la brisa, o en un lugar sombrío, donde sí corre una buena brisa? Según mi experiencia, si tengo que elegir entre estas dos situaciones, la ropa se seca antes en el lugar relativamente sombrío, pero donde corre una brisa suave y constante, que en un lugar relativamente soleado donde no corre dicha brisa.

Pongámonos en situación. La ropa mojada contiene agua líquida que, por efecto de las condiciones ambientales, pasará a vapor<sup>24</sup>. Si la temperatura es alta, las moléculas de agua líquida ganarán suficiente energía como para romper las interacciones intermoleculares (básicamente, los puentes de hidrógeno) entre ellas y entre ellas y los tejidos de la ropa y pasarán a fase vapor. Ahora bien, si no hay viento, alrededor de la ropa se producirá un incremento del número de moléculas de agua en fase vapor. Si hay muchas moléculas, pueden llegar a producirse interacciones entre ellas que provoquen el “regreso” de algunas moléculas a la fase líquida. Es decir, tenemos un cierto equilibrio entre las dos fases:



¿Y si hay viento? Si hay viento, el vapor de agua producido por la evaporación del agua que moja la ropa desaparece. Por tanto, el equilibrio presentado se desplazará hacia la derecha, produciéndose la evaporación del agua líquida y el secado consecuente de la ropa.

¿Y si la brisa que corre es húmeda, como ocurre frecuentemente cerca del mar? Entonces, mal, muy mal. No tendremos ropa seca de ninguna manera. Suele suceder con las toallas que traemos de la playa en verano...

---

<sup>24</sup> Evidentemente, esto no se aplica si la temperatura es muy baja. Pongamos, por ejemplo, un día de invierno que estemos bajo cero. O en Oymyakon (Siberia, Rusia), que es la localidad más fría de la Tierra.

## La curva de calentamiento de una sustancia

Entender correctamente la curva de calentamiento de una sustancia puede ayudar a entender conceptos de termodinámica como, por ejemplo, las entalpías de fusión y vaporización, o bien las capacidades caloríficas de los sólidos, los líquidos y los gases.

La comprensión de la curva de calentamiento se ve favorecida, además, por el hecho de que se trata de un conocimiento que es relativamente fácil de aplicar en nuestro día a día.

Por ejemplo, es relativamente sencillo extraer unos cubitos de hielo del congelador, donde estarán a unos  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , si es un refrigerador-congelador combinado, o a  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , si se trata de una nevera convencional. Podemos poner esos cubitos en un recipiente, introducir un termómetro y calentar suavemente el recipiente con el hielo en la cocina de casa. El experimento ganará en información si, en una libreta u ordenador, construimos una tabla con dos columnas. En la primera, registramos la temperatura que indica el termómetro y, en la segunda, el tiempo transcurrido desde que hemos empezado a calentar.

Cuando empecemos a calentar, observaremos que la temperatura de los cubitos de hielo empieza a ascender. Llegados a, aproximadamente, cero grados centígrados, observaremos, además del hielo, la presencia de agua líquida. Al seguir calentando, observaremos que la temperatura permanece prácticamente constante en un valor cercano a cero grados, a la vez que el hielo sigue fundiendo. Una vez todo el hielo ha desaparecido y ha pasado a ser agua líquida, observaremos que la temperatura asciende lentamente. Una vez alcanzada una temperatura suficientemente alta,  $60\text{-}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , observaremos la formación de burbujas en el fondo que ascienden a la superficie. Cuando llegemos a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la formación de burbujas es evidente, observándose el paso del agua líquida a vapor de agua. En ese momento, la temperatura se mantendrá constante durante un largo período de tiempo, a la vez que observaremos que el agua líquida hierve. Al trabajar con un recipiente abierto, llegará un momento en que toda el agua líquida se evaporará (en ese momento, se recomienda parar el calentamiento para evitar estropear la superficie del recipiente que hemos utilizado en nuestro experimento)<sup>25</sup>.

Si representamos los valores de temperatura (variable dependiente) frente a los valores de tiempo a los que se han medido (variable independiente), obtendríamos una curva de calentamiento parecida a esta:

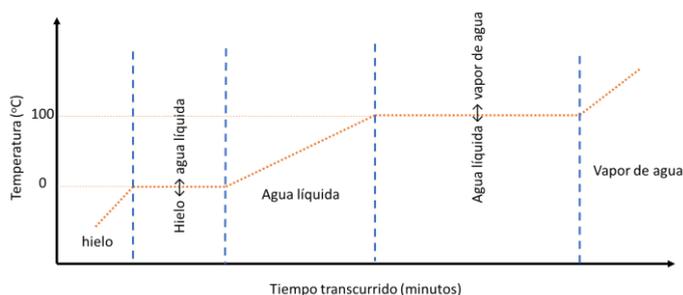


Figura 26. Representación de los datos experimentales de temperatura medidos frente al tiempo

<sup>25</sup> Si, por el contrario, estuviésemos utilizando un recipiente cerrado, observaríamos que la temperatura del vapor de agua asciende, a la vez que asciende la presión ejercida por el mismo. Trabajar con un recipiente cerrado conlleva el riesgo de exceder de la presión máxima soportada por el mismo, con el consiguiente riesgo de accidente.

Formalmente, una curva de calentamiento es la representación de la temperatura de una sustancia frente al calor suministrado. En nuestro caso, podemos suponer que una placa de inducción, por ejemplo, tiene una potencia de 2000 W, esto es, que suministra 2000 J por cada segundo. Sabiendo este valor, podemos representar la temperatura medida frente a la energía suministrada al hielo en forma de calor:

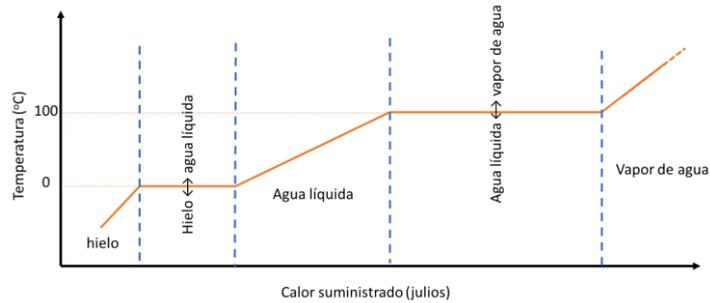


Figura 27. Curva de calentamiento del agua.

### Explicación...

Para pensar:

- Los valores de las temperaturas de fusión y de ebullición del agua proporcionados (0 y 100 °C, respectivamente) son los que se observarían si hiciésemos el experimento en Barcelona, una ciudad costera al lado del mar. ¿Qué valores obtendríamos si hiciésemos el experimento en una localización situada a 1500 metros de altura?

## Equilibrios químicos

### El concepto de actividad

El concepto de actividad tiene mucha importancia cuando se trabaja con soluciones “reales” y con gases “reales”. Básicamente, la actividad viene a ser una concentración o una presión, en la que se tiene en cuenta la interacción entre especies químicas. Habitualmente, cuando trabajamos con constantes de equilibrio no tenemos en cuenta esas interacciones. Ello hace que, por ejemplo, el pH calculado (es decir, teórico) para una solución acuosa de ácido acético 0,1 M (que es 4,88) no coincida con el que se mide con el pHmetro (es decir, el experimentalmente medido). En soluciones “reales”, la actividad es menor que la concentración. Es decir, tú puedes preparar una solución de ácido acético 0,1 M a partir del ácido concentrado calculando el volumen necesario de este último y diluyendo con la cantidad suficiente de agua. La concentración será 0,1 M, pero la actividad será menor. La discrepancia entre ambos valores aumenta a medida que aumenta la concentración. Por el contrario, para soluciones muy, muy diluidas (las que definimos como soluciones infinitamente diluidas), concentración es igual a actividad. Por eso, en los cálculos habituales para calcular el pH teórico consideramos la solución como infinitamente diluida (suponemos que concentración es igual a actividad), aunque no sea así. De ahí que el pH medido no coincida con el teórico. El tema de la actividad en soluciones es especialmente importante en soluciones de iones (por aquello de la atmósfera iónica que expliqué con el ejemplo del tiocianato de hierro). Se puede resumir en que, por ejemplo, la reactividad de una especie iónica (por ejemplo, el ion  $\text{Ca}^{2+}$  en agua potable) dependerá de la presencia de otros iones en el medio.

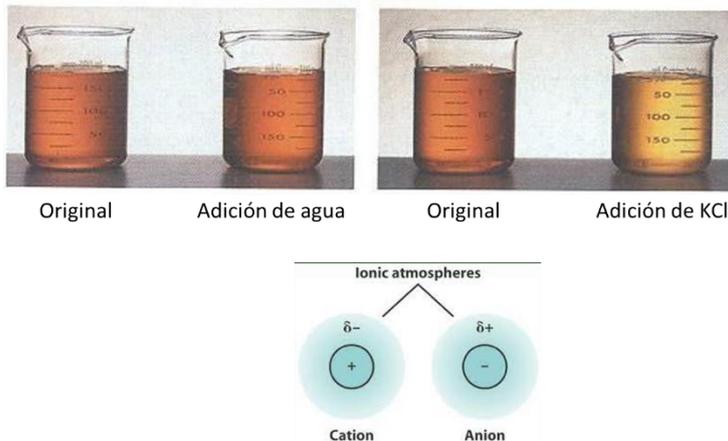


Figura 28. Efecto de una sal inerte sobre un equilibrio químico

Con gases sucede igual, pero es más fácil quizá de visualizar porque en gases “reales” hay interacciones intermoleculares, que no se dan en gases “ideales”. Todas las ecuaciones que vemos en QB1 o QB2 son para gases ideales. En esas condiciones, la presión parcial “real” de un gas coincide con la “ideal”. En una situación “real”, la presión parcial será probablemente menor que la calculada “teóricamente” (porque predominan las interacciones de tipo atractivo, excepto hidrogeno y helio...). Siguiendo con la similitud con los gases “reales” e “ideales”, recordemos que, para una cantidad de moles de un gas “i” encerrados en un determinado volumen y a una temperatura dada, la presión teórica, calculada como si se comportase como un gas “ideal”, y la presión experimental se relacionan por el denominado factor de compresibilidad ( $Z_{\text{gas},i}$ ):

$$Z_{gas\ i} = \frac{P_{experimental, gas\ i}}{P_{teórica, gas\ i}}$$

En el caso de la actividad y la concentración, el parámetro que relaciona ambas magnitudes es el coeficiente de actividad:

$$\gamma_{solut\ i} = \frac{a_{solut\ i}}{C_{solut\ i}}$$

Vemos que, en ambos casos se define un parámetro ( $Z$  o  $\gamma$ ) que relaciona el parámetro “teórico” ( $P_{teórica}$  o  $C$ ) con el experimental ( $P_{experimental}$  o  $a$ ).

El concepto de actividad y concentración puede visualizarse con el comportamiento de las personas. En un espacio cerrado, dos personas que se conocen con anterioridad interaccionarán entre ellas de manera diferente si están solas o si están, por el contrario, rodeadas de otras.

Supongo que en [QF1](#) (3r semestre) os volverán a hablar de esto de manera mucho más seria (por ejemplo, la [expresión de Debye-Hückel](#) para el cálculo de la fuerza iónica y del coeficiente de actividad... ya habrá salido de refilón en RRII).

En Química Analítica (3er semestre) se habla mucho de cálculo de pH, constantes... pero no se habla apenas de actividad.

## Fases, soluciones acuosas y concentración molar

Si pregunto a un alumno qué (fase o estado de la materia) es el amoníaco, probablemente dirá que es un gas. Quizá lo correcto sería responder “depende”. ¿Depende de qué? Pues de la presión y de la temperatura, básicamente. En otras condiciones de presión y temperatura podemos tener amoníaco líquido e incluso sólido.

Uno, como profesor, desearía que sus estudiantes de segundo semestre ya supieran responder a la pregunta de “¿de qué depende que el amoníaco esté en fase vapor, sólida o líquida?” y que no respondan únicamente “de la presión y de la temperatura”. Uno, como profesor, aspira ya a una respuesta más elaborada. En este momento, tocaría hablar de las fuerzas intermoleculares:

La molécula de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) está constituida por cuatro átomos, formando tres enlaces covalentes N-H. Romper un enlace covalente cuesta mucho en términos energéticos y se ha de conseguir temperaturas extremas para poder separar átomos unidos covalentemente.

Los cuatro átomos de la molécula de amoníaco se disponen espacialmente con una forma similar a la de una pirámide de base triangular, en la que los átomos se disponen en los vértices de esta.

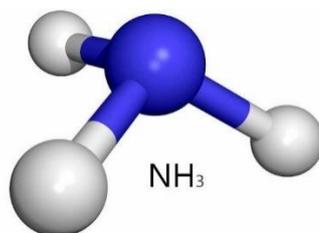


Figura 29. Molécula de amoníaco. El color azul se aplica tradicionalmente al nitrógeno, y el blanco a los hidrógenos.

El átomo de nitrógeno tiene localizado un par de electrones solitario, es decir, un par de electrones que no está enlazado con ningún átomo de hidrógeno. Este par de electrones solitario tiene una densidad de carga negativa, ya que los electrones contenidos en el mismo pueden ser considerados<sup>26</sup> como partículas con carga negativa. Por ello, la molécula de nitrógeno, aun siendo eléctricamente neutra (no tiene carga eléctrica neta), presenta una distribución de carga asimétrica. Esto hace que una molécula de amoníaco sea un pequeño dipolo<sup>27</sup>.

Los dipolos eléctricos pueden interactuar entre sí, de tal forma como si fueran imanes<sup>28</sup>. Así, las zonas de densidad de carga positiva de un dipolo pueden atraer las zonas de densidad de carga negativa de otros dipolos, y al revés. Como resultado final de estas interacciones, la distancia entre los dipolos disminuye. En nuestro ejemplo,

<sup>26</sup> El electrón, como cualquier otra forma de la materia, tiene una naturaleza dual. Esto quiere decir que se comportará (o lo veremos) como una partícula o bien como una onda, según la manera de observarlo. Es decir, según cómo se haya diseñado el experimento de medida podremos apreciar la naturaleza de partícula (por ejemplo, el tubo de rayos catódicos) o de onda (la difracción).

<sup>27</sup> Un dipolo eléctrico es una partícula en la que la carga eléctrica, aun siendo cero, está distribuida asimétricamente. Es decir, zonas de la molécula tendrán una densidad de carga positiva, en tanto que otras zonas tendrán densidad de carga negativa. La suma, sin embargo, es cero.

<sup>28</sup> Las interacciones dipolo permanente - dipolo permanente, las que se han descrito en el texto, se denominan fuerzas de Keesom.

las moléculas de amoníaco (los dipolos) se acercan más unas a otras y, lo que inicialmente sería un gas (donde las moléculas se mueven a gran velocidad, están muy separadas unas de otras y, por tanto, apenas interacciones unas con otras), pasa a convertirse un líquido (donde la velocidad de las moléculas es menor que en fase gas, la distancia entre moléculas es también menor que en fase gas y, donde se producen interacciones entre moléculas).

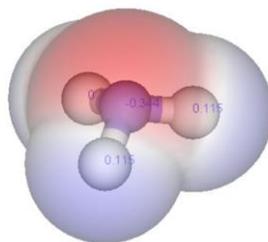


Figura 30. Distribución de carga eléctrica en la molécula de amoníaco. Las zonas sombreadas en rojo y azul indican densidades de carga negativas y positivas, respectivamente. Los números indican la carga eléctrica sobre cada átomo. (<http://mason.gmu.edu/~sslayden/lec/313/lessons/questions-chap-2.htm>).

Así pues, para poder tener amoníaco líquido necesitamos que las moléculas de gas: (i) estén cerca unas de otras, (ii) se desplacen con una velocidad suficientemente pequeña como para facilitar la interacción entre dipolos. Estas dos premisas se cumplen si: (i) aumentamos la presión, (ii) disminuimos la temperatura. En estas condiciones, presiones elevadas y temperaturas suficientemente bajas, el amoníaco condensa en la fase líquida. Si seguimos disminuyendo la temperatura, podemos conseguir que el amoníaco forme la fase sólida. A presión atmosférica, esto se consigue a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>29</sup>.

Ya tenemos claro el origen de las fases condensadas, al menos en el caso del amoníaco. Ahora viene una pregunta, ¿es lo mismo  $\text{NH}_{3(l)}$  que  $\text{NH}_{3(aq)}$ ? En este caso, la respuesta no es “depende”. La respuesta es “no”.  $\text{NH}_{3(l)}$  se refiere al amoníaco puro en estado líquido. Por el contrario,  $\text{NH}_{3(aq)}$  se refiere al amoníaco disuelto en agua líquida. Al igual que el amoníaco, las moléculas de agua también son dipolos eléctricos y, por tanto, las moléculas de amoníaco también pueden interaccionar con las moléculas de agua.

Y, por último, si tenemos una solución de amoníaco 0,001 M, ¿cuántas moléculas de amoníaco hay por cada 1.000.000 moléculas de agua? Calculemos aproximadamente:

$$0,001 \frac{\text{mol amoníaco}}{\text{L disolución}} \times \frac{\text{Na moléculas amoníaco}}{1 \text{ mol amoníaco}} \times \frac{1 \text{ L disolución}}{1000 \text{ g agua}} \times \frac{18 \text{ g agua}}{1 \text{ mol agua}} \times \frac{1 \text{ mol agua}}{\text{Na moléculas agua}} \times 1.000.000$$

$$= 18 \frac{\text{moléculas de amoníaco}}{1.000.000 \text{ moléculas de agua}}$$

Hay 18 moléculas por cada millón de moléculas de agua... sorprendente, ¿no?

En este cálculo, hemos considerado una solución de amoníaco relativamente diluida. Por ello, la suposición de una densidad similar a la del agua (1000 g/L) es bastante aceptable.

<sup>29</sup> Aquí se deriva una interesante comparación con el punto de fusión del agua a presión atmosférica (0°C). ¿Cómo se explican puntos de fusión tan diferentes?, ¿podría la vida, que se fundamenta en la presencia de agua líquida sobre la Tierra, basarse en el amoníaco?

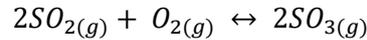
### Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura

La constante de equilibrio de una reacción reversible suele depender de la temperatura. Puede darse el caso de que la temperatura apenas influya en el valor de la constante de una reacción determinada, pero lo más habitual es que una variación de la temperatura haga variar el valor de la constante, con lo que podemos conseguir desplazar un equilibrio químico “jugando” con la temperatura.

La ecuación de van't Hoff explica la dependencia del valor de la constante de equilibrio de una reacción química reversible con la temperatura a la cual se desarrolla esa reacción. Para explicar esa dependencia, la ecuación de van't Hoff utiliza los valores de los cambios de entalpía y de entropía de la reacción:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

Veamos un ejemplo. Supongamos que estudiamos experimentalmente una reacción reversible determinada. Por ejemplo, la formación del trióxido de azufre a partir de la combustión del dióxido de azufre:



Hemos decidido estudiar esta reacción a nueve temperaturas diferentes. Para cada uno de estos valores de temperatura, hemos determinado las presiones parciales de todas las especies que intervienen en la reacción una vez llegado al equilibrio termodinámico. De esta manera, hemos podido calcular los valores de la constante de equilibrio que gobierna esa reacción reversible a nueve diferentes temperaturas:

$$K_{eq} = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}}$$

En una hoja de cálculo, introducimos los nueve pares de valores, los de la constante de equilibrio y los de la temperatura (en K) a la cual se ha calculado la constante. Para cada valor de la constante, calculamos su logaritmo neperiano y, para cada valor de temperatura, el inverso de su valor (en K). Cuando los representamos, obtenemos una gráfica de este tipo:

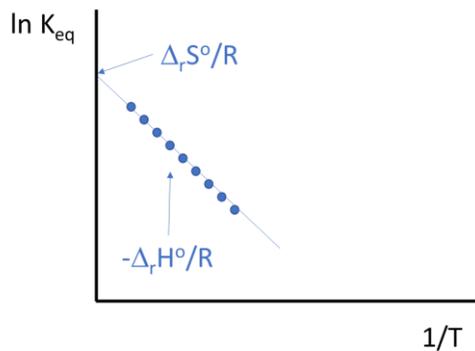


Figura 31. Representación de la variación del logaritmo natural de la constante de equilibrio de una reacción reversible con el inverso de la temperatura. El ajuste de los puntos experimentales (símbolos) a la ecuación de van't Hoff (línea) nos da el valor de la entalpía de la reacción (a partir de la pendiente) y de la entropía de la reacción (a partir de la ordenada en el origen)

Con una herramienta estadística de la hoja de cálculo podemos ajustar los nueve puntos experimentales (cada uno determinado por los valores de  $1/T$  y de  $\ln K_{eq}$ ) a la ecuación de van't Hoff mostrada arriba. Esto es como ajustar los datos a una ecuación lineal de primer orden:

$$y = ax + b$$

Donde:

$$y = \ln K_{eq}$$

$$x = 1/T$$

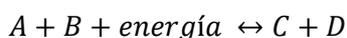
$$a = -\Delta_r H^\circ / R$$

$$b = \Delta_r S^\circ / R$$

En otras palabras, podremos calcular el valor del cambio de entalpía de la reacción a partir del valor de la pendiente de la recta. E, igualmente, podremos calcular el cambio de entropía de la reacción a partir del valor de la ordenada en el origen.

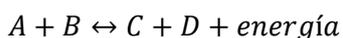
Supongamos ahora qué ocurre si:

- la reacción es endotérmica. En este caso, el signo del cambio de entalpía de la reacción es positivo. Por lo tanto, la pendiente (el valor "a" en la ecuación anterior) es negativa. Cuando T aumenta, su inverso disminuye. Por tanto, a medida que aumenta T,  $1/T$  disminuye. A la vez,  $\ln K_{eq}$  aumenta, lo que implica que  $K_{eq}$  aumenta. En otras palabras, para una reacción endotérmica, el hecho de aumentar la temperatura hace que el equilibrio se desplace hacia la derecha. En cierta manera, es como si la temperatura (la energía) estuviera en el lado izquierdo de la reacción:



Según el principio de Le Châtelier, un aumento de la concentración de reactantes (aquí sería más propio hablar de un aumento de la energía disponible debido al aumento de la temperatura) produce que el equilibrio se desplace hacia el lado opuesto.

- la reacción es exotérmica. En este caso, el signo del cambio de entalpía de la reacción es negativo. Por lo tanto, la pendiente (el valor "a" en la ecuación anterior) es positiva. Cuando T aumenta, su inverso disminuye. Por tanto, a medida que aumenta T,  $1/T$  disminuye. A la vez,  $\ln K_{eq}$  disminuye, lo que implica que  $K_{eq}$  disminuye. En otras palabras, para una reacción exotérmica, el hecho de aumentar la temperatura hace que el equilibrio se desplace hacia la izquierda. En cierta manera, es como si la temperatura (la energía) estuviera en el lado derecho de la reacción:



Según el principio de Le Châtelier, un aumento de la concentración de productos (en este caso, un aumento de la energía disponible debido al aumento de la temperatura) produce que el equilibrio se desplace hacia el lado opuesto.

## Efecto de los cambios de presión sobre la evolución de una reacción reversible

En el caso de una reacción reversible en la que intervengan especies en fase gas, los cambios de presión pueden producir variaciones en las presiones parciales de reactantes y de productos.

Por ejemplo, supongamos el siguiente reactor:

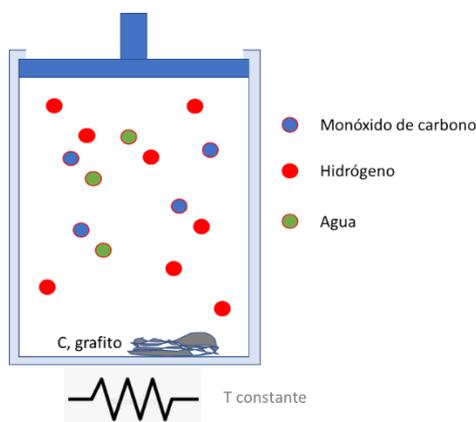
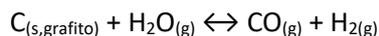


Figura 32. Reactor para reacciones gaseosas. El reactor se puede calentar mediante una resistencia o se puede enfriar mediante un baño de agua fría circundante.

En este reactor tiene lugar la siguiente reacción reversible:



Podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio de esta reacción tal y como se ha escrito arriba (es decir, considerando CO e H<sub>2</sub> como productos, y C y H<sub>2</sub>O como reactantes):

$$K_{eq} = \frac{a_{CO} a_{H_2}}{a_C a_{H_2O}} = \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{H_2O}}$$

Dado que C es un sólido, su actividad es la unidad y, por tanto, no aparece en la expresión final de la constante de equilibrio en términos de presiones parciales. Sin embargo, hay que tener presente que, aunque no intervenga en la expresión final de la constante de equilibrio, la especie C sí interviene en la reacción.

Supongamos que la constante de equilibrio de esta reacción (para la expresión de las presiones parciales de reactantes y productos gaseosos en bar) es 10 (recordemos, la constante de equilibrio no tiene unidades). Supongamos que ponemos una cierta cantidad de reactantes y productos en un recipiente y dejamos que el sistema alcance el equilibrio termodinámico. Cuando el sistema llega al equilibrio, medimos experimentalmente las presiones parciales de las especies gaseosas. Supongamos que las presiones parciales de CO, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O son, respectivamente, 5, 2 y 1 bar. En esas condiciones, podemos calcular el cociente de reacción Q:

$$Q = \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \frac{5 \times 2}{1} = 10$$

Como se da la situación en que  $Q = K_{eq}$ , decimos que el sistema ha alcanzado el equilibrio termodinámico. Recordemos que, en esta situación de equilibrio, tanto la reacción directa (hacia la formación de CO e H<sub>2</sub>) como la inversa (hacia la formación de agua y C) se producirán,

pero lo harán a igual velocidad, de tal manera que no observaremos un cambio en las presiones parciales de las especies.

Ahora vamos a introducir una perturbación en este sistema que ha alcanzado el equilibrio. Para ello, vamos a disminuir el volumen del recipiente donde tiene lugar la reacción a la mitad utilizando el émbolo mostrado en la parte superior del reactor. A la vez, vamos a mantener la temperatura constante mediante un sistema refrigerador/calefactor externo. Al no haber cambiado la temperatura, el valor de la  $K_{eq}$  no ha variado, y sigue siendo el mismo que antes de reducir el volumen ( $K_{eq} = 10$ ).

La presión parcial de cada gas habrá variado (¡y también la presión total!). Si la temperatura se mantiene constante, y el volumen se reduce a la mitad, la presión final será el doble de la que teníamos antes de reducir el volumen (recordando la ley de Boyle, ver página 4). Así, una vez variado el volumen del sistema, las presiones parciales de CO, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O serán 10, 4 y 2 bar, respectivamente. Si ahora calculamos el nuevo valor del cociente de reacción Q, obtendremos:

$$Q = \frac{p_{CO}p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \frac{10 \times 4}{5} = 20$$

Por lo tanto, una vez variado el volumen y presiones parciales, observamos que  $Q > K_{eq}$ . Si no hemos variado la temperatura, la constante de equilibrio no habrá cambiado y el sistema tendrá que evolucionar (rápida o lentamente, eso dependerá de las cinéticas de las reacciones, que no conocemos) hasta que obtengamos un nuevo valor de Q que sea igual que la  $K_{eq}$ . Dado que  $Q > K_{eq}$ , es de suponer que el sistema evolucionará de tal manera que las presiones parciales de las especies del numerador disminuyan, a la vez que aumenta la presión parcial de la especie del denominador.

Este es un ejemplo académico y no sabemos qué valores de presiones parciales tendremos una vez alcanzado de nuevo el equilibrio. Se tendrían que medir experimentalmente. Yo he supuesto, por ejemplo, que los nuevos valores son:

$$Q = \frac{p_{CO}p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \frac{8 \times 3}{2,4} = 10$$

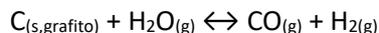
En estas condiciones,  $Q = K_{eq}$  y decimos que el sistema está de nuevo en equilibrio termodinámico.

Para resumir, creo que es importante distinguir tres situaciones o etapas en este ejemplo:

1. El sistema que está en equilibrio al comienzo del problema ( $Q = K_{eq}$ )
2. El sistema justo en el momento posterior a la perturbación que nosotros hemos hecho sobre el mismo ( $Q > K_{eq}$ )
3. El sistema que evoluciona de manera que éste llega de nuevo al equilibrio ( $Q > K_{eq}$ ). El paso de 2 a 3 puede ser muy lento o rápido: dependerá de la cinética de las reacciones (que no conocemos).

## Efecto de la adición de una especie inerte sobre la evolución de una reacción reversible

Retomemos el ejemplo dado en el apartado anterior, en el que tenemos un reactor donde tiene lugar la siguiente reacción reversible:



Podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio de esta reacción tal y como se ha escrito arriba (es decir, considerando CO e H<sub>2</sub> como productos, y C y H<sub>2</sub>O como reactantes):

$$K_{eq} = \frac{a_{CO} a_{H_2}}{a_C a_{H_2O}} = \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{H_2O}} = 10$$

¿Qué ocurrirá si, en el reactor, introducimos una especie en fase gas inerte (es decir, una especie química que no interviene en la reacción) como, por ejemplo, el gas noble argón? La adición de esta especie inerte en nuestro reactor se puede realizar de dos maneras:

- manteniendo constante el volumen del reactor
- manteniendo constante la presión total en el interior del reactor

En el caso (a) mantenemos constante el volumen del reactor, por lo que la introducción de una especie en fase gas inerte producirá un aumento inmediato de la presión total en el mismo:

$$P_{total} = p_{CO} + p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{Ar}$$

Un punto muy importante que se ha de tener en cuenta es que las presiones parciales de las especies involucradas en la reacción (CO, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) no cambian, sólo cambia la presión total.

Por ejemplo, supongamos que nuestro sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, en el que las presiones parciales de CO, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O son, respectivamente, 5, 2 y 1 bar. En esas condiciones, podemos calcular el cociente de reacción Q:

$$Q = \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \frac{5 \times 2}{1} = 10$$

Como se ha dicho, dado que  $Q = K_{eq}$ , el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico.

Introducimos ahora una cierta cantidad de gas argón en el reactor, manteniendo constante su volumen, de tal manera que la presión parcial de este gas inerte es ahora de 2 bar. En estas condiciones, la presión total es ahora 10 bares. Las presiones parciales de las especies involucradas en la reacción permanecen igual que antes de la adición del gas argón porque tanto el número de moles de estas especies como el volumen y la temperatura del reactor no han variado. Por ello, el valor del cociente de reacción Q calculado inmediatamente después de la adición del gas argón es el mismo que el calculado antes de la introducción del gas, cuando el sistema estaba en equilibrio. Por ello, el valor de Q no varía y sigue siendo igual a  $K_{eq}$ . En consecuencia, no se producen cambios en las presiones parciales de reactantes o productos con posterioridad a la adición del gas argón. Si nuestra intención era aumentar la producción de monóxido de carbono e hidrógeno molecular, la adición de un gas inerte a volumen constante se ha revelado como una mala idea.

El caso (b) es muy diferente. En este caso añadimos gas argón manteniendo constante la presión total en el interior del reactor. Para que esta se mantenga constante, y dado que estamos añadiendo una especie adicional en fase gas, tendremos que aumentar el volumen del reactor. En consecuencia, en el momento inmediatamente posterior a la adición del gas

argón, las presiones parciales de reactantes y producto disminuirán porque el número de moles permanece constante pero el volumen ha aumentado. Por ello, el valor del cociente de reacción  $Q$  variará.

Supongamos, por ejemplo, que añadimos suficiente cantidad de gas argón para que tengamos que duplicar el volumen del reactor si queremos mantener la presión total en 8 bares. Justo en ese momento, en el que hemos introducido el gas argón, las presiones parciales de los reactantes y producto se verán reducidas a la mitad, dado que el volumen se ha duplicado. En nuestro caso, las nuevas presiones parciales de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  son, respectivamente, 2,5, 1 y 0,5 bar. Recordad que estos valores de presiones parciales son los que tenemos inmediatamente después de adicionar el gas argón. En esas condiciones, podemos calcular el nuevo valor del cociente de reacción  $Q$ :

$$Q = \frac{p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2,5 \times 1}{0,5} = 5$$

Como que  $Q < K_{\text{eq}}$ , el sistema evolucionará, rápida o lentamente, para alcanzar de nuevo un valor de  $Q$  que sea igual a la  $K_{\text{eq}}$ . Para ello, el sistema evolucionará de manera que se aumente la presión parcial de los productos y se disminuya la presión parcial del reactante. Es decir, la reacción evolucionará globalmente hacia la derecha, tal y como se ha escrito la reacción. Si nuestra intención era aumentar la producción de monóxido de carbono e hidrógeno molecular, la adición de un gas inerte a presión constante se ha revelado como una buena estrategia.

## Equilibrios químicos heterogéneos

El hidrogenosulfuro de amonio ( $\text{NH}_4\text{HS}$ ) es un compuesto iónico que se presenta en forma de cristales incoloros y solubles en agua. En la Tierra, el compuesto se encuentra principalmente como solución, no como sólido, pero se cree que, en forma de hielo, es un componente sustancial de las cubiertas de nubes de los planetas gigantes gaseosos Júpiter y Saturno.

Consideremos la reacción de descomposición de la sal en amoníaco y ácido sulfhídrico:



A partir de tablas de datos termodinámicos, podemos saber que el valor de la constante de equilibrio de esta reacción, tal y como está escrita, en términos de concentración a 24 °C es  $K_c = 1.6 \cdot 10^{-4}$

Para cualquier reacción reversible, podemos definir el cociente de reacción,  $Q$ . En este caso, la expresión del cociente de reacción  $Q$  es la siguiente:

$$Q = \frac{a_{\text{NH}_3} a_{\text{H}_2\text{S}}}{a_{\text{NH}_4\text{HS}}}$$

Hemos visto que la actividad de un sólido es la unidad. Por otra parte, habitualmente consideramos que la actividad de un gas se puede asimilar a su presión parcial (en el caso de las constantes termodinámicas,  $K_p$ ) o a su concentración molar (en el caso de las constantes dadas en términos de concentración,  $K_c$ , como es este caso). Por lo tanto, tendremos que:

$$Q = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{S}]$$

Recordemos que, una vez alcanzado el equilibrio químico, se cumple que  $K_c = Q$ .

Este es un ejemplo de equilibrio químico heterogéneo porque se da una reacción en la que intervienen más de una fase. En este caso, gas y sólido. Vamos a considerar que la reacción tiene lugar en un recipiente cerrado, de volumen fijo y a temperatura constante. Podemos contemplar varias situaciones diferentes:

- I. Al recipiente vacío, incorporamos 0,1 M de  $\text{NH}_3$  gas. No se produce reacción porque se necesitan más especies químicas para que la reacción se produzca. Da igual la cantidad de amoníaco que introduzcamos, no habrá reacción.
- II. Al recipiente vacío, incorporamos 0,1 M de  $\text{H}_2\text{S}$  gas. Ídem que el caso anterior: no habrá reacción, independientemente de la cantidad de gas que incorporemos.
- III. Al recipiente vacío, adicionamos  $\text{NH}_3$  gas y  $\text{H}_2\text{S}$  gas, ambos a una concentración 0,001 M. En esta situación, el valor del cociente de reacción  $Q$  será igual a  $1 \cdot 10^{-6}$ . Este valor es menor que el valor de  $K_c$ . Para poder llegar al equilibrio, la reacción directa debería tener lugar para generar más  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Sin embargo, dado que no disponemos de  $\text{NH}_4\text{HS}$ , no se producirá la reacción directa. Por el mismo motivo, la reacción inversa no se produce.
- IV. Al recipiente vacío, adicionamos  $\text{NH}_3$  gas y  $\text{H}_2\text{S}$  gas, ambos a una concentración 0,1 M. El cociente de reacción  $Q$  será mayor (0,01) que el valor de  $K_c$  ( $1.6 \cdot 10^{-4}$ ). La reacción inversa tendrá lugar consumiendo productos y generando reactante hasta que el valor del cociente  $Q$  iguale el valor de  $K_c$ . Paralelamente, la reacción directa comenzará cada vez a darse en una mayor extensión. Llegará un momento en que las velocidades de las reacciones directa e inversa serán iguales y se alcanzará el equilibrio químico. Como resultado de esta situación se formará una cierta cantidad de  $\text{NH}_4\text{HS}$  sólido.

- V. Al recipiente completamente vacío, incorporamos una cierta cantidad de  $\text{NH}_4\text{HS}$  sólido. El reactante se descompondrá según la reacción directa produciendo  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  gases. Las concentraciones molares de ambos gases aumentarán. Si hemos añadido suficiente reactante sólido, las concentraciones molares de los productos aumentarán hasta alcanzar los valores límite marcados por el valor de  $K_c$ . Paralelamente, la reacción inversa comenzará cada vez a darse con mayor extensión. Finalmente, se llega a una situación en la que las velocidades de las reacciones directa e inversa sean iguales. En ese momento se alcanzará el equilibrio químico y la reacción se parará “macroscópicamente”.
- VI. Adicionamos una cierta cantidad de  $\text{NH}_4\text{HS}$  sólido, y también se incorpora  $\text{NH}_3$  gas y  $\text{H}_2\text{S}$  gas, ambos a una concentración 0,001 M. Como en la situación anterior, el valor del cociente de reacción  $Q$  ( $1 \cdot 10^{-6}$ ) será menor que el valor de  $K_c$ . Por ello, la reacción procederá en el sentido de la generación de más  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  hasta que el cociente de reacción  $Q$  iguale a la constante de equilibrio  $K_c$ . En esta situación se da la reacción directa, a diferencia del caso inmediatamente anterior, porque tenemos  $\text{NH}_4\text{HS}$  para descomponer.

## Equilibrios iónicos

### Soluciones reguladoras

A menudo, en el laboratorio, se realizan experimentos en los que el pH juega un papel fundamental. Puede suceder que una variación relativamente pequeña de pH pueda provocar la aparición de, por ejemplo, reacciones secundarias no deseadas (la aparición de un precipitado, por ejemplo). Por ello, el control del pH es una premisa fundamental en la mayoría de los experimentos que se realizan en solución.

Para el control del pH lo más apropiado es la utilización de una mezcla de un ácido y de su base conjugada, lo que se conoce como solución reguladora o tampón<sup>30</sup>. Para que una solución reguladora funcione bien, es decir, que tenga una capacidad reguladora alta, ha de cumplir:

- el  $pK_a$  del ácido débil ha de ser cercano al pH que queremos regular. Se considera como norma general que ambos valores no han de diferir en más de una unidad. Así, si queremos controlar que el pH de un experimento no se desvíe de un valor objetivo igual a 7,0, tendremos que preparar una solución reguladora cuyo ácido débil tenga un  $pK_a$  entre 6 y 8, aproximadamente.

Pongámonos en el caso opuesto. Queremos hacer un experimento en el que el pH se ha de mantener alrededor de 7,0. Por motivos de urgencia, decidimos utilizar una solución reguladora cuyo ácido débil tiene un  $pK_a$  de 4,75. Es una mala decisión. Esta solución reguladora va a ser de poca utilidad y, si a lo largo del experimento se producen reacciones en las que intervienen protones o iones hidroxilo, el pH de la solución va a alejarse del valor objetivo (7,0). No podremos extraer conclusiones claras del experimento porque, además de las variables (temperatura, concentraciones...) que estemos estudiando en el mismo, el pH habrá variado de forma desconocida.

- Ha de ser suficientemente concentrada. Si prevemos que la reacción principal del experimento, la que es objeto principal de estudio por nuestra parte, va a generar variaciones de la concentración de protones o de iones hidroxilo grandes, tendremos que usar una solución reguladora concentrada. Si los cambios van a ser pequeños, usaremos una solución reguladora diluida.

Por ejemplo, si necesitamos realizar un experimento a pH 5,0 y queremos regular el pH de este, necesitaremos una mezcla de ácido y base que tengan una buena capacidad reguladora a ese pH. Una buena alternativa es usar una mezcla de ácido acético y acetato de sodio. El  $pK_a$  del ácido acético es 4,75 y se sitúa dentro del margen arriba mencionado de una unidad alrededor del pH que queremos regular (en este caso, sería de 4 a 6).

---

<sup>30</sup> Aunque el término inglés *buffer* se usa corrientemente, no se aconseja si estamos hablando en español o en catalán. En ambos casos, tenemos palabras mucho más bonitas para designar este tipo de soluciones.

## Cómo elegir las soluciones necesarias para preparar una solución reguladora

A menudo, hemos de preparar una solución reguladora de un pH determinado. Esta solución se puede adquirir a una empresa o bien se puede preparar a partir de sustancias químicas que tengamos en el laboratorio.

Supongamos que hemos de preparar una solución reguladora de pH 5,0 porque hemos de hacer unos experimentos y queremos que el pH no varíe significativamente<sup>31</sup> en el transcurso de estos. Vamos al almacén de productos químicos y encontramos estos recipientes:

Ácido clorhídrico	Hidróxido de sodio	Ácido acético	Acetato de sodio	Cloruro de amonio	Amoníaco
-------------------	--------------------	---------------	------------------	-------------------	----------

Es fundamental tener presente qué es cada especie y sus características ácido-base. En este caso:

- Ácido clorhídrico,  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ . Habitualmente lo encontraremos en forma de solución acuosa, preparada por la disolución de cloruro de hidrógeno ( $\text{HCl}_{(\text{gas})}$ ) en agua. La solución acuosa concentrada comercial suele ser de un 37% en masa. Es decir, esta solución contiene 37 gramos de HCl en cada 100 gramos de solución acuosa (HCl y agua). A partir de este valor de la pureza en masa, de la densidad de la solución acuosa y de la masa molar del HCl se puede calcular la concentración molar de la solución acuosa. La solución acuosa de ácido clorhídrico es fuertemente ácida porque el ácido clorhídrico es un ácido muy fuerte en agua.
- NaOH. Habitualmente lo encontraremos en forma de sólido iónico, blanco y en forma de lentejas. Se disuelve de una manera relativamente fácil en agua liberando mucha energía en forma de calor (disolución exotérmica). Produce soluciones acuosas fuertemente básicas porque se trata de una base muy fuerte. Se ha de tener cuidado en que el sólido blanco no esté excesivamente hidratado y carbonatado debido a la reacción en la superficie entre NaOH y  $\text{CO}_2$  atmosférico.
- Ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Habitualmente encontraremos el reactivo puro en fase líquida, lo que se denomina ácido acético "glacial" (porque, si la temperatura del laboratorio es baja, podemos encontrarlo en forma de sólido). A partir de la pureza en masa (alrededor del 98%), de la densidad de la solución y de la masa molar se puede calcular la concentración molar. La solución acuosa de ácido acético es ácida porque el ácido acético tiene un  $\text{pK}_a$  igual a 4,75<sup>32</sup>.
- Acetato de sodio,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ . Habitualmente lo encontraremos en forma de sólido iónico, blanco y en forma de cristalitos. Se disuelve de una manera relativamente fácil en agua. Produce soluciones acuosas básicas porque el ion acetato es una base débil con un  $\text{pK}_b$  igual a 9,25.
- Cloruro de amonio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Habitualmente lo encontraremos en forma de sólido iónico, blanco y en forma de cristalitos. Se disuelve de una manera relativamente fácil en

<sup>31</sup> ¿Qué quiere decir "significativamente"? Pues... depende del experimento y de los resultados y conclusiones que queremos extraer del mismo. En principio, "significativamente" quiere decir que va a variar poco. Podemos pensar en que el valor de pH no va a variar más de  $\pm 0,1$  unidades de pH respecto del pH deseado. En este caso, queremos que el valor de pH se mantenga entre 4,9 y 5,1.

<sup>32,32</sup> Volviendo a la química "teórica", es muy importante tener claro a qué átomo de hidrógeno (grupo funcional) en la molécula de ácido acético nos referimos cuando hablamos de  $\text{pK}_a$  4,75.

agua, dando lugar a soluciones moderadamente ácidas porque el catión amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) es un ácido débil, con un  $\text{pK}_a$  igual a 9,24.

- Amoníaco,  $\text{NH}_3$ . Habitualmente lo encontraremos en forma de solución acuosa, preparada por la disolución de amoníaco gas en agua. La solución acuosa concentrada suele ser de un 30% en masa. Es decir, 30 gramos de amoníaco en 100 gramos de solución acuosa. A partir de la pureza en masa, de la densidad de la solución acuosa y de la masa molar del amoníaco se puede calcular la concentración molar. La solución acuosa de amoníaco es básica porque la molécula de amoníaco puede ganar un protón con un  $\text{pK}_b$  igual a 4.76.

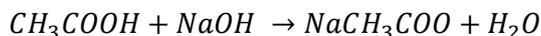
Retomando el ejemplo, hemos de escoger qué reactivos de los anteriores necesitamos para preparar una solución reguladora de pH 5,0. En general, para preparar una solución reguladora de un pH determinado, necesitamos una solución que contenga una mezcla de un ácido débil y de la base conjugada de este ácido.

Además, y como ya se ha comentado anteriormente, se ha de cumplir que el  $\text{pK}_a$  del ácido débil ha de ser próximo al valor de pH que queremos regular. Con esta última condición conseguiremos tener concentraciones similares de ácido débil y de su base conjugada, con lo que la capacidad reguladora del pH de la solución es mayor. En nuestro caso, queremos una solución reguladora de pH 5,0. Por lo tanto, necesitamos un ácido débil cuyo  $\text{pK}_a$  esté, aproximadamente, dentro del intervalo  $5 \pm 1$ , es decir, un valor de  $\text{pK}_a$  entre 4 y 6. Volviendo a las soluciones disponibles, veremos que tenemos tres ácidos: ácido clorhídrico ( $\text{pK}_a < 0$ ), ácido acético ( $\text{pK}_a$  4,75) y cloruro de amonio (el  $\text{pK}_a$  del amonio es 9,25). Por lo tanto, se deduce que la solución reguladora ha de estar formada por una mezcla del ácido acético (cuyo  $\text{pK}_a$  está entre 4 y 6) y de su base conjugada (el ion acetato).

Hay una vía fácil y sencilla de preparar la solución reguladora: mezclar un número de moles de ácido acético y un número de moles de acetato de sodio. El cálculo final del número de moles de cada especie dependerá de la concentración y volumen de la solución reguladora que necesitemos, así como de la concentración de las soluciones de ácido acético y acetato de sodio (si la tenemos en solución)<sup>33</sup>.

¿Es ésta la única manera de preparar la solución reguladora de pH 5,0? No, hay alguna más.

Una segunda opción es mezclar ácido acético e hidróxido de sodio. El hidróxido de sodio es una base fuerte que reacciona con el ácido débil produciendo acetato de sodio:



Podemos calcular la constante de equilibrio de esta reacción a partir de la constante de acidez del ácido acético y de la constante de autoprotólisis del agua ( $K_w = 10^{-14}$ ):

$$K_{eq} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{10^{-4.75}}{10^{-14}} = 10^{9.25}$$

Dado el valor grande de la constante de equilibrio, deducimos que se trata de una reacción fuertemente desplazada hacia la derecha.

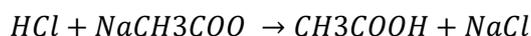
Por lo tanto, si mezclamos hidróxido de sodio con ácido acético se producirá acetato de sodio. La clave es cuánto hidróxido de sodio hemos de mezclar con el ácido acético. Hay tres casos:

---

<sup>33</sup> Ver caso siguiente.

- a)  $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HAcO}}$ . Es decir, el número de moles de hidróxido de sodio es igual al número de moles de ácido acético. En esta situación, todo el ácido acético se gasta para formar acetato de sodio. Recordemos que el objetivo es obtener una solución reguladora formada por una mezcla de ácido acético y de acetato. Por lo tanto, esta opción no nos vale.
- b)  $n_{\text{NaOH}} > n_{\text{HAcO}}$ . En esta situación, todo el ácido acético se gasta para formar acetato de sodio y, además, quedará una cierta cantidad de moles de hidróxido de sodio sin reaccionar. Es una situación que tampoco nos interesa.
- c)  $n_{\text{NaOH}} < n_{\text{HAcO}}$ . En esta situación, todos los moles de hidróxido de sodio se gastan (reactivo limitante) para formar acetato de sodio y quedará un cierto número de moles de ácido acético sin reaccionar. Es la situación que nos interesa para formar la solución reguladora.

Y aún hay una tercera opción, que se trataría de añadir ácido clorhídrico a una solución de acetato de sodio con el fin de producir ácido acético:



## Cómo preparar una solución reguladora de pH 5,0 constituida por ácido acético y acetato de sodio

Como ya se ha comentado anteriormente, una solución reguladora de pH 5,0 constituida por ácido acético y acetato de sodio se puede preparar de diversas maneras. En este ejemplo desarrollaremos cuantitativamente dos casos. En el caso (a) prepararemos la solución a partir de la adición de NaOH 0,5 M a una solución de ácido acético 0,1 M. En el caso (b) prepararemos la solución a partir de la mezcla de acetato de sodio 0,1 M y de ácido acético 0,1 M.

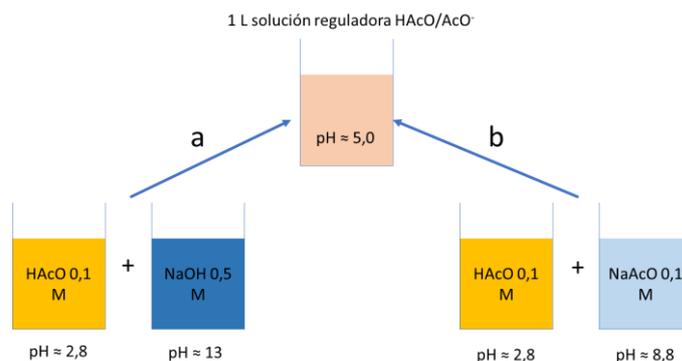


Figura 33. Dos formas, de las varias posibles, de preparar una solución reguladora de pH 5,0 constituida por una mezcla de ácido acético y acetato de sodio.

Recordemos que, siempre, para tener una solución reguladora hemos de tener una mezcla de un ácido débil y de su base conjugada (o bien de una base débil y de su ácido conjugado). Por lo tanto, y siguiendo con el ejemplo de la figura, hemos de conseguir una solución reguladora que contenga moléculas de ácido acético, así como iones acetato. En el caso (b) se puede apreciar este hecho claramente porque mezclamos una solución de ácido acético (que, mayoritariamente, contendrá moléculas de ácido acético) y una solución de acetato de sodio (que, mayoritariamente, contendrá iones acetato). La solución resultante tendrá tanto moléculas de ácido acético como iones acetato<sup>34</sup>.

El caso (a), sin embargo, es más sutil. Partimos de la solución de ácido acético y no disponemos de solución de iones acetato. Por ello, tendremos que “generar” iones acetato a partir de la neutralización de una parte de la solución de ácido acético con una base fuerte (en este caso, hidróxido de sodio 0,5 M).

Un tercer caso, no desarrollado aquí, sería en el que partiríamos de una solución de acetato de sodio, sin disponer de la solución de ácido acético. En este caso, tendríamos que generar moléculas de ácido acético a partir de la solución de acetato de sodio mediante la neutralización de una parte de los iones acetato con un ácido fuerte (por ejemplo, ácido clorhídrico).

En ambos casos (a) y (b), se cumple que<sup>35</sup>:

<sup>34</sup> Esta explicación es muy, muy, muy simple. En realidad, siempre tendremos una mezcla de especies protonada y desprotonada en solución y la relación de concentración entre ambas dependerá del  $pK_a$  del ácido y de la concentración total. Un desarrollo sistemático de este tema está fuera del alcance de este texto y es parte del temario de la asignatura “Química Analítica”.

<sup>35</sup> De nuevo, esta es una ecuación simplificada, válida para concentraciones de ácido y base relativamente grandes.

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{base}}{C_{ácido}} = 4,75 + \log \frac{C_{base}}{C_{ácido}} = 5,0$$

En el caso (b), el cálculo es como sigue:

$$V_{ácido} + V_{base} = 1 L$$

$$5,0 = 4,75 + \log \frac{\frac{0,1 \cdot V_{acetato}}{V_{ácido} + V_{acetato}}}{\frac{0,1 \cdot V_{ácido}}{V_{ácido} + V_{acetato}}}$$

Despejando el sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas, se deduce que los volúmenes de las soluciones de ácido acético y de acetato de sodio son 0,360 y 0,640 L, respectivamente.

En el caso (a), la ecuación es ligeramente diferente:

$$V_{ácido} + V_{NaOH} = 1 L$$

$$5,0 = 4,75 + \log \frac{\frac{0,5 \cdot V_{NaOH}}{V_{ácido} + V_{NaOH}}}{\frac{0,1 \cdot V_{ácido} - 0,5 \cdot V_{NaOH}}{V_{ácido} + V_{NaOH}}}$$

En este caso, los moles de iones acetato necesarios para obtener la solución reguladora de pH 5,0 se han generado a partir de la reacción entre las moléculas de ácido acético y la base fuerte (en este caso, NaOH). Fijaos que, como queremos obtener una solución reguladora en la que habrá una mezcla de moléculas de ácido acético y de iones acetato, la base fuerte es el reactante limitante. Así, los moles de iones acetato generados son directamente proporcionales a los moles de base fuerte añadidos. Por otro lado, los moles de moléculas de ácido acético serán los que queden sin reaccionar con la base fuerte. Resolviendo el sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas, se deduce que los volúmenes de las soluciones de ácido acético y de hidróxido de sodio son 0,886 y 0,114 L, respectivamente

Y ahora, el epílogo experimental. Los cálculos mostrados son completamente teóricos y, aunque pueda no parecerlo, son muy simples. No han tenido en cuenta, por ejemplo, el efecto de la fuerza iónica. No es lo mismo preparar una solución reguladora de pH 5,0 0,1 M o 0,001 M. Experimentalmente, si optamos por el caso (a), mediríamos 886 mL, aproximadamente, de la solución de ácido acético 0,1 M con probeta y los verteríamos en un vaso de precipitados de 2 L. En esta solución sumergiríamos un electrodo combinado para medir el pH (inicialmente tendría que dar alrededor de 2,9)<sup>36</sup>. A continuación, con agitación continua y controlando el pH, iríamos vertiendo la solución de hidróxido de sodio 0,5 M. Si todo se ha hecho correctamente, deberíamos medir un pH alrededor de 5,0 después de verter unos 114 mL de la base fuerte. En todo el proceso se ha de tener cuidado de trabajar con agitación eficaz, a fin de asegurar que la solución finalmente obtenida es homogénea. La solución resultante se debería guardar en una botella con tapón.

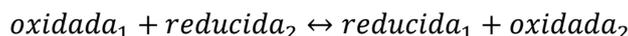
---

<sup>36</sup> O, incluso, se puede ir controlando el pH con papel indicador, pero la exactitud es claramente mucho menor que la conseguida con un electrodo combinado de pH.

## Electroquímica

### Pilas galvánicas y depósitos de agua

Las reacciones de oxidación-reducción (redox) son aquellas en las que se produce un trasvase de electrones desde unas especies a otras. En cierto modo, son paralelas a las reacciones ácido-base, en las que se da un trasvase de protones (según el modelo de Bronsted-Lowry) entre especies. En las reacciones redox, una especie en un estado que denominaremos “reducido” cede electrones a otra especie que se encuentra en un estado que denominaremos “oxidado”. En el proceso, la especie “reducida” se “oxida”, y la “oxidada” se “reduce”. El proceso general sería el siguiente:

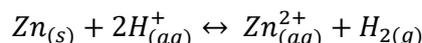


En este esquema, los subíndices “1” y “2” identifican los dos pares de especies presentes.

Tal y como se muestra en esta reacción redox, los electrones intercambiados en la misma no aparecen por ningún lado, al igual como sucedía en el caso de las reacciones ácido-base con los protones.

Las reacciones redox pueden realizarse, básicamente, de dos maneras:

- Todas las especies están presentes en el mismo recipiente. Es el caso de las prácticas de tubos de ensayo que se realizan en los laboratorios de Química General como, por ejemplo, la oxidación de una lámina de cinc y formación de hidrógeno gas:



- Los dos pares de especies químicas están físicamente separados. En este caso, las reacciones redox pueden utilizarse para construir pilas o celdas galvánicas. En éstas, aprovechamos el movimiento de electrones desde un recipiente al otro para realizar un trabajo (por ejemplo, un motor eléctrico o iluminar una sala). La figura siguiente muestra un esquema de un montaje experimental de este tipo.

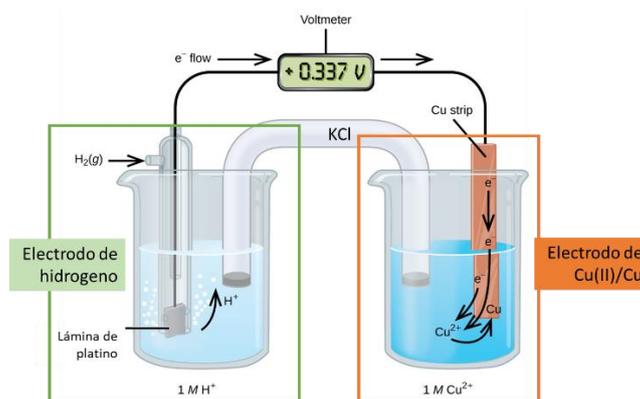


Figura 34. Esquema del montaje experimental de una pila galvánica. El ánodo y el cátodo se han marcado con color verde y Naranja, respectivamente. Ambos compartimentos se unen con un cable eléctrico y el circuito se cierra con el puente salino. Fuente: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNX\\_Chem\\_17\\_03\\_GalvanCu.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNX_Chem_17_03_GalvanCu.png).

En el compartimento de la izquierda (ánodo) se da la oxidación del protón a hidrógeno gas, liberándose electrones. Éstos circulan por el cable, pasan por el voltímetro<sup>37</sup> y llegan al

<sup>37</sup> Otro tema aparte es el funcionamiento del voltímetro. En algunas fuentes, se distingue entre potenciómetro y voltímetro. En ambos casos, se mide una diferencia de potencial entre los electrodos.

compartimento de la derecha (cátodo), donde se produce la reducción del Cu(II) a Cu. Cada uno de estos compartimentos se denomina electrodo. El circuito se cierra con un puente salino que contiene cloruro de potasio. Para compensar la variación de las cargas en los dos compartimentos, los cationes circulan hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo.

Una pila galvánica viene definida por una serie de características, como las especies que intervienen en la misma, el número de electrones que se intercambia, la temperatura, ... Una característica muy importante es la diferencia de potencial entre los dos electrodos, que se suele denominar potencial de pila o de celda<sup>38</sup>. A mayor potencial de pila, más desplazada está la reacción redox hacia la formación de productos (tal y como se ha mostrado en el esquema anterior, hacia la formación de las especies reducida<sub>1</sub> y oxidada<sub>2</sub>). Desde el punto de vista práctico, (¿para qué queremos una pila galvánica?) interesa que la reacción redox que está “detrás” de la misma tenga un potencial de celda lo más grande posible. Así, proporcionará una corriente de electrones durante más tiempo.

¿Cuándo se gasta una pila galvánica? Obviamente, cuando cesa la circulación de electrones. ¿Y cuándo se produce esta situación? Cuando el potencial del ánodo es igual al potencial del cátodo... En cierta manera, el funcionamiento de una pila galvánica como el mostrado en la figura anterior se asemeja al de dos depósitos de agua conectados con un fino tubo...

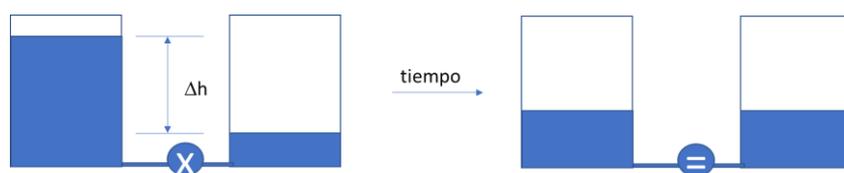


Figura 35. Montaje de dos depósitos de agua de iguales dimensiones y diferente volumen de líquido almacenado como símil para entender la circulación de electrones en una pila galvánica.

En la situación inicial tenemos dos depósitos cilíndricos de agua de iguales dimensiones (altura, diámetro) conectados por un tubo estrecho. En el tubo tenemos una llave de paso cerrada. Conectada a esta llave tenemos una dinamo para producir corriente eléctrica. En el depósito de la izquierda tenemos un volumen de agua mayor que en el de la derecha. En estas condiciones, podemos definir el “potencial” del montaje de dos depósitos como la diferencia de altura del líquido entre los mismos. Si definimos éste como:

$$\text{Potencial del montaje} = \Delta h = \text{altura}_{\text{depósito izquierda}} - \text{altura}_{\text{depósito derecha}}$$

Vemos que tiene un valor positivo. Por supuesto, la llave está cerrada. Si estuviese abierta, se produciría un paso del líquido desde el depósito de la izquierda hacia el de la derecha, con lo que observaríamos que  $\Delta h$  variaría de manera continua. La magnitud de esta variación dependería del diámetro del tubo que conecta ambos depósitos. La forma que hemos utilizado para poder medir  $\Delta h$  de manera segura es cerrar la llave o, lo que es lo mismo, interponer un obstáculo que impide que el líquido circule.

Si abrimos la llave... ¿qué ocurrirá? Pregunta de fácil respuesta: el líquido circulará hasta que la altura de este en los dos depósitos se iguale. Es decir, circulará hasta que  $\Delta h = 0$ .

Hemos dicho que este montaje se asemeja a una pila galvánica. Veamos en qué:

<sup>38</sup> También se suele denominar “fuerza electromotriz” (f.e.m.), dependiendo de la fuente consultada.

- La altura del líquido en cada uno de los depósitos se puede asimilar al potencial de cada uno de los electrodos en una pila.
- La diferencia de altura del líquido en el montaje de los depósitos se puede asimilar al potencial de celda, es decir, a la diferencia de potencial de los electrodos en una pila.
- Cuando se monta una pila, el potencial de celda es máximo, como ocurre con la diferencia de altura del líquido en el montaje de los depósitos.
- En la situación inicial, la llave está cerrada y el líquido no circula. En una celda galvánica esta situación se produce cuando instalamos un potenciómetro en el circuito. El potenciómetro tiene una resistencia muy grande, de manera que la intensidad de corriente que circula es muy pequeña<sup>39</sup>. En estas condiciones es posible medir la diferencia de potencial entre los electrodos.
- Si la llave se abre, el líquido circula y no es posible medir la diferencia de altura de manera fiable. Igual sucede si no instalamos el potenciómetro: los electrones circularán libremente y el potencial irá disminuyendo de manera continua.
- El diámetro del tubo influye en la cantidad de líquido que puede circular, como ocurre con un cable eléctrico, que pueda permitir una mayor o menor intensidad de corriente eléctrica.
- A medida que la pila se descarga, el potencial de los electrodos se va igualando progresivamente, hasta que su diferencia (el potencial de celda) es cero. En esas condiciones, cuando ya no circula corriente eléctrica, la diferencia es cero, pero hay que tener presente que cada electrodo tiene un potencial que no es nulo.
- En el momento que la pila se ha descargado, la reacción redox ya ha alcanzado el equilibrio termodinámico y  $Q = K$ . En otras palabras, el funcionamiento de una pila galvánica se basa en la “búsqueda” del equilibrio termodinámico.

---

<sup>39</sup> Recordando la Ley de Ohm: diferencia de potencial = intensidad que circula \* resistencia del circuito

## Cómo evolucionan los potenciales en una celda galvánica

Supongamos que montamos una celda galvánica basada en la pila Daniell, una de las primeras pilas eficaces que se desarrollaron a principios del siglo XIX. Esta pila consta de dos electrodos, un cátodo y un ánodo, constituidos por sales de cobre y zinc, y por los respectivos metales:

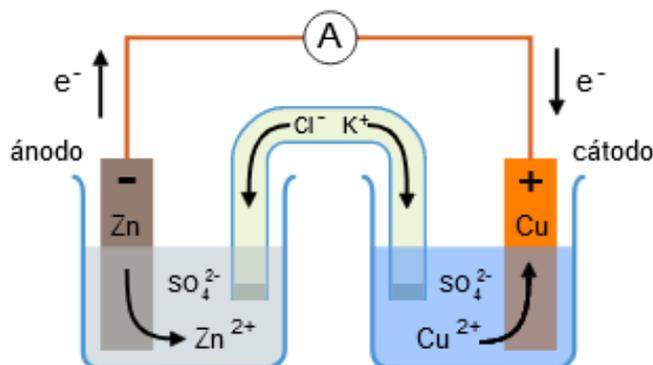
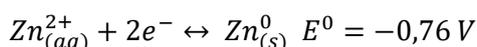
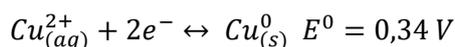


Figura 36. Esquema de una pila Daniell (Wikipedia). En el cátodo se produce la reducción del ion cobre(II) a cobre metálico, en tanto que en el ánodo se produce la oxidación del zinc metálico a ion zinc(II).

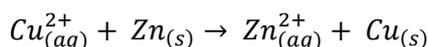
Los potenciales estándar de los electrodos que podemos obtener de una tabla de potenciales estándar medidos a 25 °C son los siguientes:



Para que la pila funcione como pila galvánica, el potencial estándar de la celda ha de ser positivo. Por tanto, se ha de cumplir que:

$$E_{celda}^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ánodo}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

En estas condiciones, la reacción espontánea que tiene lugar es la siguiente:



Tenemos, pues, que el ion cobre(II) se reduce espontáneamente a cobre metálico, a la vez que el cinc metálico se oxida a ion zinc(II).

Podemos calcular la variación de la energía libre de Gibbs asociada a la reacción, tal y como está escrita, en condiciones estándar a partir del potencial estándar de la celda:

$$\Delta_r G^0 = -nFE_{celda}^0 = -2 * 96500 * 1,10 = -212,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El valor de la variación de la energía de libre de Gibbs es muy negativo, como era de esperar para una reacción redox con un potencial estándar de celda relativamente grande.

A partir del valor de la variación de la energía de libre de Gibbs podemos calcular la constante de equilibrio de la reacción redox:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

Despejando, obtenemos el siguiente valor de la constante de equilibrio:

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = 1,56 \cdot 10^{37}$$

Los tres valores (potencial estándar positivo, variación de la energía libre de Gibbs negativa y constante de equilibrio grande) han de estar en concordancia. En este caso, todos indican que la reacción es espontánea. La reacción contraria produciría, en condiciones estándar, un potencial de celda negativo, por lo que no tendríamos una pila galvánica, sino una celda electrolítica<sup>40</sup>.

El potencial estándar de celda calculado es el que podríamos medir si todas las especies químicas involucradas en la reacción estuvieran en sus estados estándar. Esta no suele ser la situación habitual. Por ejemplo, supongamos que estamos trabajando con una pila Daniell en la que las soluciones de sulfato de cobre(II) y de sulfato de zinc(II) son 0,1 M y, además, los volúmenes de las soluciones son iguales. En estas condiciones, podemos calcular el potencial de la celda en condiciones no estándar con esta ecuación:

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

Hemos de calcular los potenciales del cátodo y del ánodo utilizando estas ecuaciones:

$$E_{cátodo} = E_{cátodo}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} = E_{cátodo}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{1} = 0,3105 \text{ V}$$

$$E_{ánodo} = E_{ánodo}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}} = E_{ánodo}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{1} = -0,7895 \text{ V}$$

Con lo que nos queda:

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo} = 0,31 - (-0,79) = 1,10 \text{ V}$$

Este es el potencial de la celda que obtendremos justo después de cerrar el circuito eléctrico al conectar los electrodos con cable y con el puente salino. A partir de ese momento, la reacción comenzará a tener lugar, con lo que la concentración del ion cobre(II) disminuirá, a la vez que la concentración del ion zinc(II) irá aumentando de forma simultánea. Dado que la relación estequiométrica en la reacción global es 1:1, se formará tanto ion zinc(II) como ion cobre(II) desaparezca. Por ejemplo, cuando la concentración de ion cobre(II) sea 0,05 M (es decir, que se ha consumido la mitad de la cantidad inicial), la concentración de ion zinc(II) será 0,15 M. En estas condiciones, podemos calcular el potencial del cátodo, del ánodo y de la celda:

$$E_{cátodo} = E_{cátodo}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,05}{1} = 0,3016 \text{ V}$$

$$E_{ánodo} = E_{ánodo}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,15}{1} = -0,7843 \text{ V}$$

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo} = 0,3016 - (-0,7843) \approx 1,09 \text{ V}$$

Observamos que el potencial del cátodo ha disminuido y que el del ánodo ha aumentado. Globalmente, el potencial de la celda ha disminuido ligeramente.

Supongamos que dejamos funcionar la pila durante un tiempo, de tal manera que llegamos a una situación en la que la concentración de ion cobre(II) es 0,0001 M. ¿Cuál será el valor del

<sup>40</sup> Recordad que, en una pila galvánica, aprovechamos una reacción redox para obtener un potencial que nos permita realizar un trabajo. En una celda electrolítica, hemos de realizar un trabajo para que una determinada reacción redox se produzca. En la pila galvánica, la reacción es espontánea. En la celda, no.

potencial de celda en esas condiciones? Necesitaremos conocer la concentración de ion zinc(II), que se puede deducir a partir de la relación estequiométrica:

$$[Zn^{2+}] = \text{conc. inicial} + \text{conc. producida} = 0,1 + (0,1 - 0,0001) = 0,1999 \text{ M}$$

Si calculamos los potenciales del cátodo, ánodo y de celda tenemos:

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,0001}{1} = 0,2220 \text{ V}$$

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{ánodo}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,1999}{1} = -0,7806 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,2220 - (-0,7806) \approx 1,00 \text{ V}$$

Se observa que el potencial de celda ha disminuido respecto al valor inicial.

Siguiendo con este razonamiento, podemos calcular la concentración de ion cobre(II), aproximada, que tendremos cuando la pila alcance un potencial de pila nulo. En estas condiciones:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,00 \text{ V}$$

Luego:

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{ánodo}}$$

Podemos calcular el potencial del ánodo:

$$E_{\text{ánodo}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,2}{1} = -0,7806 \text{ V}$$

En esta expresión, hemos considerado que la concentración del ion zin(II) es 0,2 M. En realidad, es un valor muy, muy próximo a esta cantidad, por lo que redondear a 0,2 M se considera una aproximación correcta.

Y ahora podemos calcular la concentración de ion cobre(II):

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{1} = -0,7806 \text{ V}$$

Con lo que queda:

$$0,34 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{1} = -0,7806 \text{ V}$$

Y el resultado es:

$$[Cu^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-38} \text{ M}$$

Es decir, prácticamente todo el ion cobre(II) se ha consumido.

Este valor ha de coincidir con el obtenido a partir de la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_{eq} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1,56 \cdot 10^{37}$$

Si  $[Zn^{2+}] = 0,2 \text{ M}$ , se cumple que  $[Cu^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-38}$ .

Se puede observar que:

- En el momento de conectar los electrodos, la reacción no ha alcanzado el equilibrio termodinámico. De hecho, está muy alejado del mismo. Esto se puede apreciar si calculamos el cociente de reacción y lo comparamos con la constante de equilibrio:

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{0,15}{0,15} = 1 \ll K_{eq}$$

- Dado que  $Q \ll K_{eq}$ , la reacción progresará hasta que  $Q = K_{eq}$ . Para ello, el numerador ha de crecer y el denominador ha de disminuir.
- En el momento en que  $Q = K_{eq}$ , la pila dejará de funcionar. El tiempo que necesite la pila dependerá de los reactantes, de la configuración física de la pila, temperatura, intensidad de corriente que circule por las conexiones, existencia de resistencias eléctricas ...
- Una de las características más importantes de la pila galvánica mostrada es que los electrodos están separados "físicamente" y únicamente los unen el cable y el puente salino. De esta manera, los electrones están "obligados" a circular por el cable, con lo que podemos aprovechar su movimiento para iluminar o para mover un motor, por ejemplo.
- Si los electrodos no estuvieran separados, sino que estuviesen en un mismo recipiente, no podríamos aprovechar el movimiento de los electrones para nada.

## Índice de figuras

FIGURA 1. LA FORMA CORRECTA DE DIBUJAR LA LEY DE BOYLE (EL PRODUCTO DE PRESIÓN POR VOLUMEN ES CONSTANTE PARA UNA MUESTRA DE GAS DE MASA Y TEMPERATURA CONSTANTES) ES LA CURVA VERDE, NO LA LÍNEA ROJA, QUE ES UNA FUNCIÓN LINEAL DE GRADO 1. UN ERROR FÁCIL DE EVITAR. ....	4
FIGURA 2. ESQUEMA DE UN MONTAJE PARA LA OBSERVACIÓN DEL EFECTO FOTOELÉCTRICO (WIKIPEDIA COMMONS). ....	8
FIGURA 3. REPRESENTACIÓN DE LA ENERGÍA CINÉTICA DEL ELECTRÓN EXPULSADO FRENTE A LA FRECUENCIA DEL FOTÓN INCIDENTE. SÓLO SE OBSERVA EL DESPRENDIMIENTO DEL ELECTRÓN CUANDO LA FRECUENCIA DEL FOTÓN ES MAYOR QUE UNA FRECUENCIA MÍNIMA, QUE ES CARACTERÍSTICA DEL METAL QUE CONSTITUYE EL CÁTODO. ....	9
FIGURA 4. DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE NIVELES DE ENERGÍA QUE MUESTRA LA VARIACIÓN DE ENERGÍA EXISTENTE ENTRE LA MOLÉCULA DE AGUA Y LOS ÁTOMOS AISLADOS. PARA ROMPER LA MOLÉCULA DE AGUA, SE NECESITA APORTAR ENERGÍA. POR EL CONTRARIO, CUANDO LA MOLÉCULA DE AGUA SE FORMA A PARTIR DE LOS ÁTOMOS AISLADOS, SE DESPRENDE LA ENERGÍA SOBRENTE. NÓTESE QUE NO SE HA MARCADO EL “CERO” DE ENERGÍAS EN EL EJE DE LAS Y.....	11
FIGURA 5. EJEMPLOS DE DISPOSICIÓN DE GLOBOS.- <a href="https://en.paperblog.com/balloon-representations-of-vsepr-shapes-386279/">HTTPS://EN.PAPERBLOG.COM/BALLOON-REPRESENTATIONS-OF-VSEPR-SHAPES-386279/</a> .....	12
FIGURA 6. DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE NIVELES DE ENERGÍA QUE MUESTRA LA VARIACIÓN DE ENERGÍA EXISTENTE ENTRE UN ESTADO A, FORMADO POR TRES MOLÉCULAS DE AGUA AISLADAS, SIN FORMAR INTERACCIONES INTERMOLECULARES, Y UN ESTADO B, EN EL QUE ESTAS MISMAS TRES MOLÉCULAS INTERACCIONAN ENTRE ELLAS MEDIANTE FUERZAS INTERMOLECULARES. PARA ROMPER LAS MISMAS, SE NECESITA APORTAR ENERGÍA. POR EL CONTRARIO, CUANDO LAS INTERACCIONES SE PRODUCEN, SE LIBERA ENERGÍA. NÓTESE QUE NO SE HA MARCADO EL “CERO” DE ENERGÍAS EN EL EJE DE LAS Y.....	13
FIGURA 7. ALGUNAS DE LAS TRANSICIONES DE FASE DEL AGUA, EN LA QUE SE DETALLA EL FLUJO DE ENERGÍA. ....	14
FIGURA 8. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL PERCLORATO DE AMONIO ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ). LOS ÁTOMOS DE N, H, CL Y O SE HAN REPRESENTADO EN AZUL, BLANCO, VERDE Y ROJO, RESPECTIVAMENTE. NÓTESE LA PRESENCIA DE CUATRO ENLACES COVALENTES EN CADA UNO DE LOS CATIONES AMONIO Y EN CADA UNO DE LOS ANIONES PERCLORATO. AMBOS IONES TIENEN GEOMETRÍA ELECTRÓNICA Y FORMA TETRAÉDRICA. LA PRESENCIA DE CATIONES Y ANIONES ES LA BASE DEL ENLACE IÓNICO, QUE ESTABILIZA EL SÓLIDO. A DIFERENCIA DEL ENLACE IÓNICO, EL ENLACE COVALENTE ES DIRECCIONAL (SE DA EN LA DIRECCIÓN QUE UNE LOS DOS ÁTOMOS INVOLUCRADOS EN EL MISMO). EL ENLACE IÓNICO SE DA EN TODO EL CRISTAL Y TIENE COMPONENTES ATRACTIVOS (ENTRE CARGAS DE DISTINTO SIGNO) Y REPULSIVOS (ENTRE CARGAS DE IGUAL SIGNO).....	14
FIGURA 9. ESQUEMA DE UNA MOLÉCULA DE AGUA EN EL QUE SE MUESTRA LA DISTRIBUCIÓN DESIGUAL DE LA CARGA ELÉCTRICA. SE APRECIA QUE EL ÁTOMO DE OXÍGENO (MÁS ELECTRONEGATIVO) TIENE UNA DENSIDAD DE CARGA NEGATIVA (D-), EN TANTO QUE LOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO HAN QUEDADO CON UNA DENSIDAD DE CARGA POSITIVA (D+). HABITUALMENTE, LAS DENSIDADES DE CARGA NEGATIVA Y POSITIVA SE COLOREAN EN ROJO Y AZUL, RESPECTIVAMENTE. ESTA DISTRIBUCIÓN DESIGUAL ORIGINA UN DIPOLO (QUE HABITUALMENTE SE INDICA CON UNA FLECHA VERDE DESDE LA DENSIDAD NEGATIVA HACIA LA POSITIVA). WIKIPEDIA COMMONS. ....	16
FIGURA 10. ESQUEMA-RESUMEN DE LAS FUERZAS EN LAS QUE INTERVIENEN DIPOLOS. ....	16
FIGURA 11. LAS BURBUJAS DE JABÓN FORMAN ESFERAS PERFECTAS EN SU ESTADO MÁS ESTABLE (IZQUIERDA), PERO PUEDEN DAR LUGAR MOMENTÁNEAMENTE A FORMAS DIFERENTES DE LA ESFERA. ....	17
FIGURA 12. REPRESENTACIÓN DE DOS RECIPIENTES, CON HIDRÓGENO MOLECULAR (IZQUIERDA) Y CON BUTANO (DERECHA). LA MOLÉCULA DE BUTANO ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) CONTIENE MUCHOS MÁS ELECTRONES QUE LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO ( $\text{H}_2$ ) Y, EN CONSECUENCIA, LAS FUERZAS DE INTERACCIÓN INTERMOLECULARES (LÍNEAS VERDES) SON MUCHO MÁS IMPORTANTES. SI EL NÚMERO Y MAGNITUD DE ESTAS INTERACCIONES ES MUY GRANDE, EL GAS PUEDE LLEGAR A CONDENSAR. ....	19
FIGURA 13. EL SISTEMA OBJETO DE ESTUDIO Y EL ENTORNO QUE LO RODEA FORMAN EL UNIVERSO. MÁS ADELANTE VEREMOS LA RELACIÓN EXISTENTE ENTRE SISTEMA Y ENTORNO. ....	21
FIGURA 14. VARIACIÓN DE LA ENERGÍA POTENCIAL CON LA DISTANCIA PARA CARGAS DE IGUAL SIGNO (A) Y DE DIFERENTE SIGNO (B).....	24
FIGURA 15. EL DEPÓSITO DE AGUA DE LA IZQUIERDA TIENE MAYOR ENERGÍA POTENCIAL QUE EL DE LA DERECHA, AUNQUE LA ALTURA RELATIVA RESPECTO A LA TURBINA SEA LA MISMA. ....	25

FIGURA 16. EL BLOQUE DE LA IZQUIERDA TIENE MÁS MASA QUE EL DE LA DERECHA, AUNQUE SU TEMPERATURA ES LA MISMA. POR ELLO, LA ENERGÍA INTERNA DEL BLOQUE DE LA IZQUIERDA ES MAYOR QUE LA DEL BLOQUE DE LA DERECHA, Y EL CALOR QUE PUEDE INTERCAMBIAR CON EL BAÑO DE AGUA SERÁ TAMBIÉN MAYOR. ....	25
FIGURA 17. EN EL CILINDRO DE LA IZQUIERDA, EL GAS NO PUEDE REALIZAR NINGÚN TRABAJO SOBRE EL ENTORNO Y TODA LA ENERGÍA SUMINISTRADA EN FORMA DE CALOR MEDIANTE LA RESISTENCIA SE ALMACENARÁ EN LOS MOVIMIENTOS DE LAS MOLÉCULAS DEL GAS, AUMENTANDO SU TEMPERATURA. EN EL CILINDRO DE LA DERECHA, EL GAS SÍ PUEDE REALIZAR UN CIERTO TRABAJO SOBRE EL ENTORNO. EN CONSECUENCIA, PARTE DE LA ENERGÍA SUMINISTRADA POR LA RESISTENCIA SE EMPLEARÁ EN REALIZAR UN TRABAJO. POR TANTO, NECESITAREMOS UNA CIERTA CANTIDAD ADICIONAL DE ENERGÍA PARA ALCANZAR LA MISMA TEMPERATURA QUE EN EL PRIMER CILINDRO.....	28
FIGURA 18. CALENTAMIENTO DE TRES CILINDROS DE GAS QUE CONTIENEN GASES IDEALES DE DIFERENTE FORMA MOLECULAR: ÁTOMOS DE HE, MOLÉCULAS LINEALES DE DIÓXIDO DE CARBONO Y MOLÉCULAS NO LINEALES DE PROPANO. LA CANTIDAD DE ENERGÍA NECESARIA PARA AUMENTAR EN 5°C LA TEMPERATURA DE CADA CILINDRO DEPENDERÁ DE LA NATURALEZA DEL GAS. ....	32
FIGURA 19. MODOS DE MOVIMIENTO DE UN ÁTOMO, DE UNA MOLÉCULA DE FORMA LINEAL (POR EJEMPLO, DIÓXIDO DE CARBONO), Y DE UNA MOLÉCULA DE FORMA NO LINEAL (EN ESTE CASO, ANGULAR; POR EJEMPLO, AGUA).....	33
FIGURA 20. DIAGRAMA DE FASES DEL DIÓXIDO DE CARBONO. A LA PRESIÓN DE 1 ATMÓSFERA, EL DIÓXIDO DE CARBONO SÓLO PUEDE EXISTIR COMO SÓLIDO, POR DEBAJO DE -80 °C Y COMO VAPOR, POR ENCIMA DE ESA TEMPERATURA. A -80 °C EXISTE UN EQUILIBRIO DINÁMICO ENTRE LAS DOS FASES. ....	34
FIGURA 21. EXPANSIÓN ESPONTÁNEA DE UN GAS COMPRIMIDO .....	35
FIGURA 22. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN FORMA DE CALOR ENTRE DOS BLOQUES METÁLICOS AISLADOS DEL RESTO DEL UNIVERSO POR UNA PARED ADIABÁTICA. EN EL CASO (A), EL BLOQUE METÁLICO, QUE ESTÁ A 1000 K, CEDE 1 J DE ENERGÍA AL BLOQUE FRÍO, QUE ESTÁ A 100 K. EL RESULTADO FINAL ES QUE EL PRIMER BLOQUE ESTÁ UN POCO MÁS FRÍO Y EL SEGUNDO, UN POCO MÁS CALIENTE. EN EL CASO (B) EL PROCESO ES JUSTO EL CONTRARIO. ....	36
FIGURA 23. EJEMPLO DE SISTEMA EN EL QUE EL DESORDEN ES PRÁCTICAMENTE INEXISTENTE: CONGRESO DEL PARTIDO DEL GOBIERNO EN, POR EJEMPLO, COREA DEL NORTE. ....	39
FIGURA 24. REPRESENTACIÓN DEL EQUILIBRIO FÍSICO LÍQUIDO-VAPOR EN UN RECIPIENTE CERRADO. EL RECTÁNGULO AZUL INFERIOR REPRESENTA LA FASE LÍQUIDA, EN LA QUE SE HAN MOSTRADO CINCO MOLÉCULAS DE AGUA QUE INTERACCIONAN ENTRE ELLAS MEDIANTE ENLACES DE PUENTE DE HIDRÓGENO Y OTRAS FUERZAS INTERMOLECULARES. EL RECTÁNGULO BLANCO SUPERIOR REPRESENTA LA FASE GASEOSA, DONDE CINCO MOLÉCULAS DE AGUA EN FASE VAPOR SE MUEVEN CASI DE MANERA ALEATORIA CHOCANDO CON LAS PAREDES, LO QUE ORIGINA LA PRESIÓN DE VAPOR A UNA TEMPERATURA DETERMINADA. LAS FLECHAS AZULES INDICAN LA PRESENCIA DE UN EQUILIBRIO FÍSICO ENTRE AMBAS FASES. ....	41
FIGURA 25. VALORES DE LA PRESIÓN DE VAPOR DEL AGUA A DIFERENTES TEMPERATURAS. ....	42
FIGURA 26. REPRESENTACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE TEMPERATURA MEDIDOS FRENTE AL TIEMPO .....	46
FIGURA 27. CURVA DE CALENTAMIENTO DEL AGUA. ....	47
FIGURA 28. EFECTO DE UNA SAL INERTE SOBRE UN EQUILIBRIO QUÍMICO .....	48
FIGURA 29. MOLÉCULA DE AMONÍACO. EL COLOR AZUL SE APLICA TRADICIONALMENTE AL NITRÓGENO, Y EL BLANCO A LOS HIDRÓGENOS. ....	50
FIGURA 30. DISTRIBUCIÓN DE CARGA ELÉCTRICA EN LA MOLÉCULA DE AMONÍACO. LAS ZONAS SOMBREADAS EN ROJO Y AZUL INDICAN DENSIDADES DE CARGA NEGATIVAS Y POSITIVAS, RESPECTIVAMENTE. LOS NÚMEROS INDICAN LA CARGA ELÉCTRICA SOBRE CADA ÁTOMO. ( <a href="http://mason.gmu.edu/~sslayden/lec/313/lessons/questions-chap-2.htm">HTTP://MASON.GMU.EDU/~SSLAYDEN/LEC/313/LESSONS/QUESTIONS-CHAP-2.HTM</a> ).....	51
FIGURA 31. REPRESENTACIÓN DE LA VARIACIÓN DEL LOGARITMO NATURAL DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE UNA REACCIÓN REVERSIBLE CON EL INVERSO DE LA TEMPERATURA. EL AJUSTE DE LOS PUNTOS EXPERIMENTALES (SÍMBOLOS) A LA ECUACIÓN DE VAN'T HOFF (LÍNEA) NOS DA EL VALOR DE LA ENTALPÍA DE LA REACCIÓN (A PARTIR DE LA PENDIENTE) Y DE LA ENTROPÍA DE LA REACCIÓN (A PARTIR DE LA ORDENADA EN EL ORIGEN).....	52
FIGURA 32. REACTOR PARA REACCIONES GASEOSAS. EL REACTOR SE PUEDE CALENTAR MEDIANTE UNA RESISTENCIA O SE PUEDE ENFRIAR MEDIANTE UN BAÑO DE AGUA FRÍA CIRCUNDANTE. ....	54
FIGURA 33. DOS FORMAS, DE LAS VARIAS POSIBLES, DE PREPARAR UNA SOLUCIÓN REGULADORA DE PH 5,0 CONSTITUIDA POR UNA MEZCLA DE ÁCIDO ACÉTICO Y ACETATO DE SODIO. ....	64
FIGURA 34. ESQUEMA DEL MONTAJE EXPERIMENTAL DE UNA PILA GALVÁNICA. EL ÁNODO Y EL CÁTODO SE HAN MARCADO CON COLOR VERDE Y NARANJA, RESPECTIVAMENTE. AMBOS COMPARTIMENTOS SE UNEN CON UN CABLE ELÉCTRICO Y EL	

CIRCUITO SE CIERRA CON EL PUENTE SALINO. FUENTE:  
[HTTPS://COMMONS.WIKIMEDIA.ORG/WIKI/FILE:CNX\\_CHEM\\_17\\_03\\_GALVANCU.PNG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNX_CHEM_17_03_GALVANCU.PNG). ..... 66

FIGURA 35. MONTAJE DE DOS DEPÓSITOS DE AGUA DE IGUALES DIMENSIONES Y DIFERENTE VOLUMEN DE LÍQUIDO  
ALMACENADO COMO SÍMIL PARA ENTENDER LA CIRCULACIÓN DE ELECTRONES EN UNA PILA GALVÁNICA. .... 67

FIGURA 36. ESQUEMA DE UNA PILA DANIELL (WIKIPEDIA). EN EL CÁTODO SE PRODUCE LA REDUCCIÓN DEL ION COBRE(II) A  
COBRE METÁLICO, EN TANTO QUE EN EL ÁNODO SE PRODUCE LA OXIDACIÓN DEL ZINC METÁLICO A ION ZINC(II). ..... 69