





**Introducción a  
los conceptos  
fundamentales  
de química: una  
aproximación  
fisicoquímica**



# Introducción a los conceptos fundamentales de química: una aproximación fisicoquímica

Marco Fidel Suárez Herrera



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

Bogotá, D. C., Colombia, 2022

- © Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias
- © Marco Fidel Suárez Herrera

Primera edición, 2022

**ISBN (digital):** 978-958-794-925-4

**Edición**

Coordinación de publicaciones - Facultad de Ciencias  
coorpub\_fcbog@unal.edu.co

**Corrección de estilo**

Hernán Rojas

**Diseño de la colección**

Leonardo Fernández Suárez

**Maqueta LaTeX**

Camilo Cubides

Salvo cuando se especifica lo contrario, las figuras, tablas y fotografías fueron elaboradas por el autor.

Prohibida la reproducción total o parcial por cualquier medio sin la autorización escrita del titular de los derechos patrimoniales

Impreso y hecho en Bogotá, D. C., Colombia

# Contenido

Prefacio .....	25
----------------	----

## Capítulo *uno*

### **El conocimiento científico y la sociedad: una perspectiva desde la química** **29**

Objetivos de aprendizaje .....	31
Introducción .....	31
Impacto del desarrollo científico y tecnológico en nuestra sociedad ...	32
¿Qué es el conocimiento científico desde la perspectiva de las ciencias de la naturaleza? .....	33
Sesgos y fraudes en la ciencia .....	35
El método científico .....	37
Indeterminación de las teorías científicas y racionalidad asociada a la elección de una teoría científica sobre las otras .....	39
¿Por qué muchos sectores de la sociedad son analfabetas en temas científicos? .....	41
Reflexiones sobre el papel de la ciencia en Colombia .....	43
¿Qué es una educación de calidad en ciencias naturales? .....	45
Parámetros que controlan las políticas de educación y de ciencia ....	47
Ética en la investigación científica .....	49
Conclusiones .....	51

## Capítulo *dos*

### **Teoría cinético-molecular de la materia** **53**

Objetivos de aprendizaje .....	55
Introducción .....	55
Partículas en movimiento perpetuo: movimiento browniano .....	57
Más pruebas del movimiento de las partículas: la difusión molecular ..	60
¿Cómo detectar las partículas elementales o átomos en movimiento? .	61
Explicación de la presión de un gas mediante la teoría cinético-molecular .....	63

Separando las sustancias puras en los elementos químicos que la componen: la electrólisis del agua .....	66
Ley de las proporciones definidas .....	69
Teoría cinético-molecular y los estados de la materia .....	71
Partículas elementales de materia y agregados de ellas .....	74
Descubrimiento de las partículas elementales de la materia .....	76
Incertidumbre de las posiciones y las trayectorias de partículas microscópicas .....	79
El átomo .....	84
Origen de los elementos químicos o nucleosíntesis .....	85
Electronegatividad .....	87
Periodicidad de las propiedades de los átomos .....	90
Enlace químico .....	93
Estructura molecular y propiedades de la materia .....	99
Alcance de los modelos empíricos de la estructura molecular .....	101
¿Por qué se mueven los átomos? .....	103
Preguntas y ejercicios .....	106

## Capítulo tres

<b>Termodinámica</b>	<b>111</b>
Objetivo de aprendizaje .....	113
Introducción .....	113
Conceptos fundamentales de la termodinámica .....	114
Propiedad .....	114
Energía .....	116
Sistema .....	124
Estado de un sistema .....	125
Fase .....	126
Proceso .....	126
Calor específico a volumen constante .....	126
Calor específico a presión constante .....	127
Leyes de la termodinámica .....	127
Ley cero de la termodinámica .....	127
Primera ley de la termodinámica .....	128
Segunda ley de la termodinámica .....	135
Aumento de la entropía por la expansión de un gas .....	139
El concepto de temperatura .....	141
Consideraciones generales .....	141
Termómetros .....	146
Temperaturas inferiores a 0 K .....	148



Aplicaciones de la termodinámica .....	150
Evaporación del agua y humedad .....	150
El calorímetro .....	151
Ejercicios .....	152
Ciclos termodinámicos .....	153
Termoquímica .....	162
Potencial químico .....	168
Definición de potencial químico .....	168
Variación del potencial químico con la presión y la concentración ..	169
Aplicaciones del concepto de potencial químico .....	171
Propiedades termodinámicas de mezclas de disoluciones ideales ..	171
Constantes de equilibrio .....	172
Relación entre entropía y el concepto de equilibrio .....	175
Anexo 1. Cálculo de la entropía para un sistema que siga la estadística Maxwell–Boltzmann .....	180
Anexo 2. Definición de entropía a partir de la probabilidad de que estén ocupados los niveles energéticos .....	184
Anexo 3. Tabla de datos termodinámicos del agua y de los elementos que la conforman .....	187

## Capítulo *cuatro*

### **Introducción a los estados de la materia** **189**

Objetivos de aprendizaje .....	191
Consideraciones preliminares con respecto a los estados de la materia y la transición entre ellos .....	191
El agua .....	199
Disoluciones .....	205
¿Por qué se forman las disoluciones? .....	208
Autodisociación del agua .....	210
Tensión interfacial .....	212
Propiedades coligativas .....	217
Ascenso ebulloscópico .....	218
Descenso de la presión de vapor .....	219
Descenso crioscópico .....	221
Ósmosis .....	222
Fases iónicas .....	225
Preguntas y ejercicios .....	229

## Capítulo cinco

### **Introducción al estudio del estado sólido** **231**

Objetivo de aprendizaje .....	233
Introducción .....	233
Propiedades mecánicas de los materiales .....	235
Propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales .....	239
Introducción a las ecuaciones de Maxwell .....	239
Ondas electromagnéticas .....	242
Propiedades eléctricas .....	243
Propiedades magnéticas .....	248
Propiedades dieléctricas de los materiales: ¿cómo funciona un horno microondas? .....	252
Propiedades ópticas de los materiales .....	254
Reflexión de la luz .....	254
Dispersión de la luz .....	255
Refracción de la luz .....	256
Difracción e interferencia de la luz .....	259
Polarización de la luz .....	259
Fluorescencia y fosforescencia .....	261
El color .....	262
Nucleación .....	262
Preguntas y ejercicios .....	265

## Capítulo sexto

### **Cinética química** **267**

Objetivos de aprendizaje .....	269
¿Por qué es importante hacer un estudio de la cinética de las reacciones químicas? .....	269
¿Qué es una reacción química? .....	272
Cinética química desde el punto de la teoría cinético-molecular .....	275
Aspectos teóricos de la cinética química .....	277
Distribución de densidad de carga y reactividad .....	277
Reacción química y enlace químico .....	280
Colisión y formación de un enlace entre dos átomos .....	281
Superficies de energía potencial .....	283
Superficies de energía potencial para sistemas conformados por tres átomos .....	287
¿Qué se debe tener en cuenta para hacer un estudio cinético de una reacción química? .....	289

Ejemplos de cómo se puede controlar la velocidad de una reacción ...	290
Protección catódica .....	290
Efecto de la temperatura en la cinética química .....	292
Efecto de los catalizadores .....	294
Efecto del área de contacto en la cinética química .....	295
Efecto del pH en la cinética química .....	295
Efecto de la fuerza iónica en la cinética química .....	296
Efecto de la polaridad del solvente en la cinética química .....	296
Efecto de la estructura del solvente en la cinética química .....	297
Efecto isotópico .....	297
Ley de velocidad para una reacción bimolecular en fase homogénea ...	298
Ejemplo de un estudio cinético de una reacción química en fase homogénea: hidrólisis del cloruro de tert-butilo .....	301
Reacciones de orden cero y cinética enzimática .....	304
Reacciones en la interfaz de un electrodo-electrolito .....	308
Reacciones oscilantes .....	309
Deducción semiempírica del efecto de la temperatura y la composición en la velocidad de reacción a partir de las leyes de equilibrio termodinámico .....	311
Ecuación de Eyring-Polanyi .....	315
Reacciones en una interfaz .....	316
Ecuación general de la cinética química .....	317
Cálculos de cinética química .....	318
Preguntas y ejercicios .....	320

## Capítulo *siete*

### **Sistema Internacional de Unidades** **323**

Objetivos de aprendizaje .....	325
Introducción .....	325
¿Por qué es importante tener un sistema universal de unidades de medida? .....	326
Anotaciones históricas sobre el origen de las unidades de medida ...	328
La unidad de longitud y masa .....	328
El tiempo .....	329
El amperio .....	331
Fotometría y radiometría .....	331
Sistema Internacional de Unidades basado en constantes físicas .....	333
El segundo (s) .....	334
El metro (m) .....	335
El mol .....	335

El kilogramo (kg) .....	335
El kelvin (k) .....	336
El amperio o ampere (A) .....	337
La candela (cd) .....	338
Preguntas y ejercicios .....	339

## Capítulo *ocho*

### **Modelos físicos del átomo** **341**

Objetivos de aprendizaje .....	343
Modelo de Thomson .....	343
Introducción .....	343
Conceptos físicos fundamentales de electrostática .....	345
El átomo de helio según el modelo de Thomson .....	347
Modelo del átomo de Ernest Rutherford .....	351
Modelo del átomo de Bohr .....	352
Preguntas y ejercicios .....	356

### **Referencias** **357**

### **Índice analítico** **362**

## Lista de tablas

### Capítulo *dos*

Tabla 2.1. Máximo poder de combinación de algunos elementos con el hidrógeno y el oxígeno .....	71
Tabla 2.2. Parámetros de Lennard Jones para algunos elementos en estado gaseoso y algunas propiedades termodinámicas de ellos .....	74
Tabla 2.3. Fuerzas fundamentales de la naturaleza .....	76
Tabla 2.4. Propiedades del enlace carbono-carbono. ....	98

### Capítulo *tres*

Tabla 3.1. Propiedades termodinámicas de los sistemas de la figura 3.18 .....	143
---	-----

### Capítulo *cuatro*

Tabla 4.1. Ecuaciones de estado para algunos sistemas ideales .....	193
Tabla 4.2. Tabla de propiedades que diferencian los sólidos, los líquidos y los gases .....	198
Tabla 4.3. Propiedades físicas del agua. Datos a 293 K .....	201
Tabla 4.4. Entalpías de hidratación ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) de algunos iones. ....	203
Tabla 4.5. Comparación de las propiedades físicas del agua líquida y del hielo I .....	204
Tabla 4.6. Efecto de la temperatura en la constante $K_w$ del agua .....	211
Tabla 4.7 Energías interfaciales de algunos líquidos en contacto con aire a 20 °C. ....	215

### Capítulo *seis*

Tabla 6.1 Condiciones de frontera cuando hay una reacción en una interfaz ....	318
--	-----

## Lista de figuras

### Capítulo uno

Figura 1.1. Pasos a seguir durante un estudio científico .....	38
Figura 1.2. Proceso cíclico, o no jerárquico, del desarrollo científico .....	38
Figura 1.3. El sistema educativo tiende a evaluar un número reducido de competencias de los estudiantes y con frecuencia no tiene en cuenta la diversidad de sus habilidades, su entorno sociocultural y sus distintas formas de aprendizaje.....	47

### Capítulo dos

Figura 2.1. Esquema de una partícula sometida a impactos permanentes por parte de moléculas del fluido que las contiene .....	58
Figura 2.2. Secuencia en el tiempo de la difusión del colorante de un dulce en agua.....	61
Figura 2.3. Cámara de niebla casera. Está compuesta por un recipiente transparente tapado y colocado en forma invertida sobre un plato negro, que a su vez está encima de un bloque de hielo seco. Al interior del recipiente y en la parte superior se coloca una espuma impregnada de alcohol isopropílico. La imagen de la derecha muestra la imagen térmica de la cámara de niebla en la que se aprecia el gradiente de temperatura .....	62
Figura 2.4 Estelas que dejan algunos iones o partículas elementales al pasar por la cámara de niebla: trazas posiblemente de un muon (a) y de un electrón o un positrón (b).....	62
Figura 2.5. Distribución de la densidad de probabilidad Maxwell-Boltzmann en función de la rapidez a la que se desplazan algunos gases nobles a 300 K ..	63
Figura 2.6. Esquema de la colisión de una partícula con una pared.....	64
Figura 2.7. Experimento de electrólisis del agua. La imagen en la parte superior izquierda muestra una ampliación del cátodo en el que se aprecia la formación de burbujas de hidrógeno.....	68
Figura 2.8. Reacciones de los gases producto de la electrólisis del agua. a) Combustión del hidrógeno gaseoso. b) Intensificación de una llama en la presencia de alta concentración de oxígeno gaseoso .....	68
Figura 2.9. Estados de la materia y transformaciones entre ellos.....	73
Figura 2.10. Potencial de interacción de Lennard-Jones entre dos partículas ....	73
Figura 2.11. Esquema del aparato de Thomson para cuantificar la relación carga / masa del electrón.....	78
Figura 2.12. Distintas trayectorias de un haz de luz que inciden sobre un cristal de carbonato de calcio. a) Fenómeno de birrefringencia. b) Distintas reflexiones y refracciones de un haz de luz al cambiar el ángulo de incidencia. Las monedas ayudan a posicionar de manera vertical el cristal de calcita. .	82

- Figura 2.13. Un cd (a) se puede utilizar como rejilla de difracción para construir un espectroscopio casero que permite tomar espectros como el de un bombillo fluorescente ahorrador de energía, (b) obsérvese que el espectro de la lámpara fluorescente es discontinuo . . . . .83
- Figura 2.14. Emisión de radiación electromagnética de átomos de distintos elementos excitados con una llama . . . . .83
- Figura 2.15. Dualidad onda-partícula. Los fotones se comportan como: a) paquetes de energía cuando actúan sobre una celda solar, como se observa en el avión que mueve sus hélices mediante energía solar, o b) ondas cuando atraviesan una rejilla de difracción. . . . .84
- Figura 2.16. Representación de la distribución de densidad de carga negativa alrededor del átomo de hidrógeno. a) En el estado de mínima energía. b) En un estado excitado. . . . .85
- Figura 2.17. Primeras energías de ionización (a) y afinidades electrónicas de algunos átomos (b). . . . .89
- Figura 2.18. a) Variación de la energía potencial en función de la distancia entre dos átomos de hidrógeno y diagramas de potencial electrostático (el contorno es una zona de isodensidad de carga negativa y el color rojo denota zonas en las que la energía potencial de una carga positiva de prueba es mínima). b) Corte de la distribución de la densidad de carga en el plano que comprende los dos átomos de hidrógeno. . . . .95
- Figura 2.19. Potencial electrostático para varias moléculas diatómicas . . . . .96
- Figura 2.20. Mapas de potencial electrostático de las moléculas de: a)  $H_2O$ , b)  $NH_3$  y c)  $BH_3$  . . . . .96
- Figura 2.21. Mapas de potencial electrostático del (a) etano, (b) eteno y (c) etino. Los colores rojo y amarillo muestran zonas de mayor acumulación de carga negativa . . . . .97
- Figura 2.22. Diagramas de isodensidad electrónica del benceno para distintos valores de densidad de carga adimensional: a) 0,001, b) 0,025 y c) 0,2 . . . . .98
- Figura 2.23. Formas alotrópicas del carbono. a) Diamante. b) Grafito. c)  $C_{60}$ . d) Grafeno. e) Nanotubos de carbono de pared simple. f) Carbón amorfo . . . . .99
- Figura 2.24. a) Compuesto organometálico en el que el carbono 1 es tetracoordinado plano y el carbono 2 es pentavalente. b) Carbocatión en el que hay un átomo de carbono hexavalente. . . . .102
- Figura 2.25. a) Imagen óptica de un alambre de platino en contacto con la llama de un soplete. b) Distribución de la densidad de energía en función de la longitud de onda y de la temperatura para cualquier objeto compuesto por átomos neutros en equilibrio térmico (radiación del cuerpo negro). Si se supone que la punta del alambre de platino está en equilibrio térmico con la llama que lo circunda, se observa que la emisión de cuerpo negro (la del platino) es distinta a la emisión de la llama (que es un plasma ionizado) . . .104
- Figura 2.26. Conservación del momento cuando es disparada un arma . . . . .105
- Figura 2.27 Colisión entre un electrón y un positrón que lleva a la formación de dos rayos gamma . . . . .106

## Capítulo tres

- Figura 3.1. Algunas aplicaciones de la termodinámica: la termodinámica fue esencial en (a) la creación de las primeras máquinas térmicas que impulsaron la revolución industrial, (b) para entender procesos como la fotosíntesis y (c) el hecho de que la vida sea posible . . . . .114

- Figura 3.2. Propiedades extensivas e intensivas. La energía (a) y la masa (b) son ejemplos de propiedades extensivas ya que dependen de la cantidad de partículas (cuantos de energía o partículas de materia), mientras que la temperatura (c, imagen térmica de la llama de una vela) es una propiedad intensiva ya que no depende de la cantidad de partículas presentes en el sistema. ....115
- Figura 3.3. La energía potencial depende de la posición relativa entre dos cuerpos. Este tipo de energía se puede transformar fácilmente en energía cinética. Por ejemplo, cuando un río cae por una cascada convierte energía potencial en energía cinética, y esta a su vez es capaz de hacer trabajo al erosionar las rocas. ....120
- Figura 3.4. a) Espectro de la radiación del cuerpo negro en función de la temperatura. b) Imagen de un alambre de platino en contacto con la llama de un soplete. Obsérvese que el platino y la llama, que están en equilibrio térmico local, no emiten la misma radiación electromagnética. La emisión del platino (rojo-amarillo) corresponde a la emisión del cuerpo negro, la emisión menos intensa de la llama (azul claro) corresponde a la emisión térmica de un plasma (que es un gas ionizado) y a las emisiones de los átomos o moléculas presentes en el plasma cuando se relajan. c) El arcoíris es el espectro de la luz solar. Obsérvese que este espectro parece continuo y corresponde a la radiación del cuerpo negro. ....121
- Figura 3.5. a) Modelo de la expansión acelerada del universo. b) Velocidad tangencial de rotación de las estrellas alrededor de una galaxia. ....123
- Figura 3.6. Una olla a presión es un ejemplo de un sistema y su entorno separados por una pared real. Se puede considerar la comida como el sistema y la olla como la pared diatérmica que separa el sistema de los alrededores, que hacen referencia a la región externa más cercana al sistema. En este caso, se tiene un sistema cerrado ya que se puede intercambiar energía en forma de calor, como lo muestra la imagen térmica, pero no se intercambia masa. ....124
- Figura 3.7. a) El sol representa un típico sistema abierto, ya que intercambia energía en forma de materia (viento solar) y fotones con el medio ambiente. b) Una olla cerrada puede ser considerada un sistema cerrado, porque intercambia únicamente energía en forma de calor con el medio. c) Todo el universo es el único sistema perfectamente aislado, ya que no intercambia ninguna forma de energía con los alrededores. La existencia de los alrededores del universo aún no se ha comprobado y lo más probable es que no existan en las dimensiones relacionadas con el espacio-tiempo. ....125
- Figura 3.8. Ejemplos de distintos tipos de paredes. a) Una olla sellada representa un sistema cerrado con paredes rígidas. b) La pared flexible del balón es una pared móvil ya que permite expansión sin pérdida de masa. c) Un dewar para nitrógeno líquido tiene una pared adiabática y rígida que impide el intercambio de energía en forma de calor o de trabajo con el medio. d) Un termómetro de alcohol tiene paredes diatérmicas rígidas que sí permiten el flujo de energía en forma de calor con el medio ....125
- Figura 3.9. Tipos de movimiento molecular: a) vibracional, b) rotacional y c) traslacional ....129
- Figura 3.10. Disposición relativa de los niveles energéticos de una molécula característicos para cada tipo de energía interna. El eje vertical corresponde a una escala de energía ....130
- Figura 3.11. Diferencia entre trabajo y calor desde el punto de vista de la termodinámica estadística. ....133



- Figura 3.12. Microestados posibles para la distribución de 4 partículas distintas en 2 contenedores idénticos comunicados entre sí. Los conjuntos denotados por números romanos hacen referencia a los macroestados .....135
- Figura 3.13. Posibles macroestados de un sistema compuesto por 2 partículas distribuidas en 3 niveles con distintos grados de degeneración ( $g_i$ ). Nótese que tanto el número de partículas ( $N=2$ ) como la energía total ( $E=2$ ) son constantes para todos los microestados .....136
- Figura 3.14. Estructura básica de una montaña rusa .....137
- Figura 3.15. Ejemplos de las estructuras de películas de disoluciones jabonosas que se forman bajo ciertas restricciones geométricas .....137
- Figura 3.16. Ejemplo de algunas formas en las que la entropía de un sistema puede cambiar.....138
- Figura 3.17. Posibles configuraciones en el espacio de 8 partículas en 8 lugares posibles (izquierda) o en 16 lugares posibles (derecha) .....140
- Figura 3.18. Distribución de partículas en función de la temperatura para 2 sistemas compuestos por un número distinto de partículas ( $N$ ). Nótese cómo varía la energía interna ( $U$ ) y el logaritmo del número de microestados en función de la temperatura. .... 142
- Figura 3.19. Variación de la entropía (a) y la energía (b), más precisamente entalpía, en función de la temperatura del agua. Nótese cómo tanto la entropía y la energía aumentan significativamente en los puntos de transición de estado145
- Figura 3.20. Sistema compuesto por dos elementos a distintas temperaturas (izquierda) que tiende al equilibrio térmico (derecha). Las flechas muestran las velocidades relativas a las que cada sistema cede energía al otro. ....145
- Figura 3.21. Clases de termómetros: a) termómetros de dilatación; b) imagen térmica de un spray que se usa para limpiar contactos eléctricos, inicialmente a temperatura ambiente, sometido a expansión, y que impacta sobre un tablero (nótese la disminución de temperatura tan drástica al liberarse el gas); c) termocupla; d) termistores; e) circuitos integrados; f) termómetro de gases de volumen constante; g) termómetro de Galileo .....148
- Figura 3.22. Sistemas con temperaturas positivas y con temperaturas negativas .149
- Figura 3.23. Relación entre entropía, energía y temperatura para un sistema con un número limitado de niveles de energía .....150
- Figura 3.24. Los caninos regulan su temperatura corporal permitiendo la evaporación del agua de sus lenguas, lo que hace que la temperatura disminuya. Obsérvese que la temperatura de la lengua es más alta que la temperatura de la nariz del perro. Por eso el perro tiene que abrir la boca y jadear para permitir un intercambio de energía más rápido con los alrededores. ....151
- Figura 3.25. Esquema básico de un calorímetro adiabático .....152
- Figura 3.26. a) Proceso isocórico, aumento de presión a volumen constante debido a un aumento de la Temperatura. b) Proceso isobárico, aumento del volumen de un sistema a presión constante. En este proceso también hay un aumento de la temperatura. ....154
- Figura 3.27. Expansión isotérmica (a) y adiabática de un gas (b). Las hipérbolas en negro representan isotermas y aquellas que están más alejadas de los ejes representan temperaturas más altas .....155

- Figura 3.28. Ignición de un trozo de nitrocelulosa al interior de un cilindro hermético lleno de aire, que tiene adaptado un pistón. Al comprimir el aire súbitamente se obtienen condiciones cercanas a una compresión adiabática por un lapso muy corto, en el cual no hay tiempo suficiente para disipar la energía en forma de calor. De este modo aumenta la temperatura y se produce la explosión de la nitrocelulosa. . . . .156
- Figura 3.29. Cambios de temperatura al expandir (a→b) y al contraer (c → d) subitamente el cuello de un globo de piñata. El elastómero es la banda horizontal en la parte media de las imágenes térmicas. La temperatura en el punto marcado por + está en la parte superior izquierda de cada imagen . . . .158
- Figura 3.30. a) Máquina térmica (motor de Stirling). b) Esquema del ciclo de Carnot que explica el funcionamiento básico de una máquina térmica . . . . .161
- Figura 3.31. Imágenes térmicas de una probeta, sostenida por la mano, que contiene una disolución de peróxido de hidrógeno 30 % y jabón para lavar platos: antes (izquierda) y después (derecha) de agregar una suspensión de levadura, que contiene grandes cantidades de catalasa. La catalasa es una enzima que cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno. Obsérvese el aumento de temperatura en la probeta. . . . .164
- Figura 3.32. Formas de transferir la energía liberada por la reacción química entre el H<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub>: se puede transferir preferencialmente en forma de calor como ocurre en un transbordador espacial (a) o transferir preferencialmente en forma de trabajo como ocurre en una celda de combustible (b). . . . .165
- Figura 3.33. Aluminotermia. a) Esferas de acero oxidadas y recubiertas con papel aluminio. b y c) Ejemplos de chispas ocasionadas por el impacto de las esferas 167
- Figura 3.34. Variación típica de la energía libre de Gibbs de un sistema en el que hay reacción química en función del avance de la reacción. . . . .173
- Figura 3.35. Esquema de dos sistemas que pueden intercambiar energía solo entre ellos . . . . .176
- Figura 36. Esquema de los niveles energéticos para el agua y para la mezcla H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. . . . .177
- Figura 37. Calor específico a presión constante del agua en función de la temperatura. . . . .178
- Figura 38. Energía para las distintas configuraciones del ciclohexano. . . . .179

## Capítulo cuatro

- Figura 4.1. Esquema ideal de cómo varía la temperatura en función de la energía dada a un gramo de agua, inicialmente sólido a -30 °C, a medida que se le transfiere energía en forma de calor. La presión externa se supone constante y equivalente a 1 bar . . . . .193
- Figura 4.2. La transición de estado de la fase conductora (N) a la fase superconductora (SC) de un superconductor tipo I en ausencia de un campo magnético externo (H=0) es un ejemplo de transición de estado de segundo orden. Obsérvese el cambio discontinuo de C<sub>v</sub> en función de la temperatura. . . . .194
- Figura 4.3. a) Relación entre las temperaturas de fusión y el radio de las partículas de oro [40, p. 3081; 41, p. 481]. b) Fusión y solidificación de partículas de germanio dispersas en SiO<sub>2</sub> que muestran la histéresis entre el punto de fusión y el de solidificación [42, p. 155701]. . . . .195
- Figura 4.4. Calor específico a presión constante del agua a diferentes temperaturas. . . . .195

- Figura 4.5. Volumen específico en función de la temperatura para el caso de un sólido cristalino y para el caso de un material vítreo (que no es una sustancia pura) .....196
- Figura 4.6. a) Variación de la entropía en una sustancia pura en función de la temperatura. b) Separación y posición relativa de los niveles energéticos que puede tener una partícula (átomo, molécula, ion etc.) que haga parte de un líquido, un sólido o un gas .....197
- Figura 4.7. a) Esquemas de cómo varía la energía potencial en función de la distancia al interior de un sólido, un líquido o un gas. b) Esquema ideal de cómo varía la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia dada de otra partícula específica en los distintos estados de agregación de la materia .....198
- Figura 4.8. a) Diagrama de isodistribución de densidad de carga para el agua. b) Potencial electrostático del agua en función de la posición. El color rojo denota zonas de mayor acumulación de carga negativa y el azul, las zonas de menor acumulación .....200
- Figura 4.9. a) Diagrama de potencial electrostático de un dímero de agua que muestra la formación de un enlace de hidrógeno. b) Estructura tetraédrica formada por moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno .....201
- Figura 4.10. Algunos ejemplos de estructuras moleculares en las que se forman enlaces de hidrógeno. Obsérvese que el átomo de hidrógeno puede estar formando enlaces con más de dos átomos .....202
- Figura 4.11. a) Variación de la densidad del agua sólida (línea roja) y líquida (línea azul). b) Variación del calor específico del agua a presión constante en función de la temperatura .....202
- Figura 4.12. Mecanismo de difusión de los iones  $H^+$  en el agua líquida .....204
- Figura 4.13. Estructuras y diagramas de potencial electrostático de los iones solvatados de (a)  $Na(H_2O)_6^+$  y (b)  $Cl(H_2O)_6^-$  .....205
- Figura 4.14. Métodos para medir la polaridad de un solvente. a) Mediante el efecto que tienen la polaridad en la constante cinética de una reacción de sustitución nucleofílica de grado 1. b) Mediante el efecto en el espectro de fluorescencia de un colorante como el 3-methoxychromona. Se muestra un esquema del espectro de fluorescencia normalizado en distintos solventes. ....207
- Figura 4.15. Polaridad relativa de algunos solventes. Al agua se le asigna arbitrariamente una polaridad de uno y al tetrametilsilano (TMS) un valor de cero .....207
- Figura 4.16. a) A la izquierda se observa una copa con agua y aceite de oliva y a la derecha una copa con, de arriba abajo, una disolución de agua-etanol, aceite de oliva y jabón líquido. Obsérvese cómo las sustancias puras y las disoluciones no presentan efecto Tyndall (dispersión de la luz), mientras que los coloides sí lo presentan. b) La sangre es un coloide (una mezcla no homogénea, pero metaestable) ya que se pueden separar algunos de sus componentes por centrifugación. ....208
- Figura 4.18. La formación de gotas y el mojado de superficies (a), el hecho de que un sujetador de papel hecho en acero (densidad  $7,85 \text{ g cm}^{-3}$ ) pueda permanecer en la superficie del agua (densidad  $1 \text{ g cm}^{-3}$ ) sin hundirse (b) y el efecto Marangoni (c) son hechos que reflejan la existencia de la tensión superficial. En el último caso una gota de colorante rojo disuelto en agua se esparce desde la interfaz hacia el interior de glicerina pura generando un patrón de bastones .....213
- Figura 4.17. a) Esquema que muestra la separación de una fase continua para formar dos interfaces. b) Foto de un automóvil después de un choque ....213

Figura 4.19. a) Esquema de una esfera de líquido sometida a un trabajo de expansión. b) Esquema de un capilar inmerso en un líquido en el que se observa el ascenso capilar . . . . .	214
Figura 4.20. Imágenes térmicas del agua potable de Bogotá en ebullición en una olla a 0,754 bar (izquierda) y de una disolución al 28 % (p/p) de NaCl (derecha) . . . . .	218
Figura 4.21. Descenso de la presión de vapor debido a la presencia de un soluto no volátil . . . . .	220
Figura 4.22. a) Imágenes térmicas de vasos de vidrio que contienen hielo en equilibrio con agua líquida (agua potable de Bogotá) sin NaCl (izquierda) y con 8 % NaCl p/p (derecha). b) Diagrama de fase sólido-líquido de mezclas de H <sub>2</sub> O/NaCl . . . . .	222
Figura 4.23. a) Imágenes de una zanahoria fresca (izquierda) y después de 48 horas de estar inmersa en una solución saturada de NaCl (derecha). b) Esquema del proceso de ósmosis a través de una membrana semipermeable . . . . .	223
Figura 4.24. Fases compuestas por iones. a) Plasma, lámpara plasma que muestra el comportamiento de un gas ionizado. b) Líquidos iónicos, estos líquidos presentan una estructura altamente organizada en la interfaz líquido/sólido lo que se manifiesta en el comportamiento periódico de la fuerza de aproximación en función de la distancia a la superficie de una punta de AFM. c) Sólidos iónicos, estos compuestos son altamente anisotrópicos y algunos de ellos presentan birrefringencia como el carbonato de calcio (derecha). La imagen muestra cómo se ve un rectángulo a través de un prisma de acrílico (izquierda) y a través de un cristal de carbonato de calcio (derecha) . . . . .	226
Figura 4.25. Características del ion imidazolio. Dependiendo de los sustituyentes este ion puede presentar interacciones hidrofóbicas, hidrofílicas, puentes de hidrógeno, ion-ion, dipolo-dipolo e interacciones tipo Van der Waals. Además, puede tener hidrógenos ácidos . . . . .	227
Figura 4.26. Ejemplo de algunos cationes y aniones usados para sintetizar líquidos iónicos . . . . .	228

## Capítulo cinco

Figura 5.1. Celdas unitarias del hierro en su forma cristalina. a) Cúbica centrada en el cuerpo, alfa o ferrítico. b) Cúbica centrada en la cara, gamma o austenítico. Las bolas muestran la posición relativa de los átomos en la celda unitaria . . . . .	235
Figura 5.2. Representación de la organización de los átomos de platino en distintas caras cristalográficas de la estructura cúbica centrada en la cara . . . . .	235
Figura 5.3. Fotografías de Chichén Itzá y Nueva York en el año 2015 . . . . .	236
Figura 5.4. Diferentes máquinas utilizadas a lo largo de la historia para hacer cálculos matemáticos . . . . .	237
Figura 5.5. Diferentes medios de transporte utilizados a lo largo de la historia. Observe los distintos materiales que fueron utilizados para su construcción	237
Figura 5.6. Esquema de la curva esfuerzo vs. deformación para un material . . . . .	238
Figura 5.7. Visualización de los campos magnéticos utilizando un papel magnético. Distribución de las partículas magnéticas cuando se colocan 4 imanes cúbicos detrás del papel (a) y cuando se coloca un imán cilíndrico adicional enfrente del papel a unos 5 cm de distancia (b). Obsérvese que todas las líneas de campo magnético son cerradas, de acuerdo con la segunda ecuación de Maxwell. . . . .	241

- Figura 5.8. Esquema de cómo varía la energía potencial de un electrón al interior de un cristal unidimensional. Las zonas grises denotan valores de energía accesibles para el electrón y las zonas blancas niveles con una probabilidad muy baja de ser poblados. . . . . 244
- Figura 5.9. a) Niveles de energía para un semiconductor. El eje vertical representa el eje de energía. b) Probabilidad de que los niveles energéticos estén ocupados. c) Población de los transportadores de carga en cada nivel. El eje vertical representa energía. En las tres gráficas se maneja la misma escala. . . . . 244
- Figura 5.10. Modelo del movimiento de un electrón a través de una red de núcleos atómicos que conforman una serie de pozos de potencial. La inclinación del plano representa el gradiente de energía potencial o, para el caso de los electrones, el campo eléctrico; las esferas representan las cargas en movimiento y los agujeros, los pozos de energía potencial, producidos por los núcleos atómicos dispuestos en una red cristalina. Las trayectorias con pozos de potencial menos profundos (huecos más pequeños) corresponden a las que seguirían los electrones que ocupan los niveles energéticos más altos. Obsérvese como al soltar las esferas al mismo tiempo de la parte superior (de la izquierda), aquella que se mueve a través de una trayectoria con pozos de potencial poco profundos se mueve más rápido . . . . . 247
- Figura 5.11. Comportamiento de la magnetización ( $M$ ) y de la inducción magnética ( $B$ ) al variar el campo magnético externo para los materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos. . . . . 249
- Figura 5.12. a y b) Levitación magnética de un material diamagnético (grafito pirolítico) sobre cuatro imanes. c) Levitación de un trompo ferromagnético que es repelido por cuatro imanes dispuestos simétricamente en la base de color azul . . . . . 249
- Figura 5.13. Magnetización de varios elementos y aleaciones. La magnetización está en magnetones de Bohr y el valor correspondiente a los elementos puros está sobre la curva superior en forma de montaña . . . . . 250
- Figura 5.14. Variación de la constante de susceptibilidad magnética con la temperatura para varios materiales . . . . . 251
- Figura 5.15. Orientación del momento magnético total de los distintos dominios magnéticos (zonas hexagonales) para varios materiales . . . . . 251
- Figura 5.16. Pocillos de distintos materiales calentados por 20 s al microondas. El pocillo azul no es adecuado para ser usado en un horno de microondas, ya que se desea calentar el contenido del pocillo no el pocillo mismo . . . . . 252
- Figura 5.17. Calentamiento de imanes por un lapso de 15 s. a) Imagen óptica. B) imagen térmica. c) Calentamiento por un lapso de 20 s de un paño mojado sobre una refractaria invertida al interior de un horno microondas, al que se le ha extraído el plato giratorio . . . . . 253
- Figura 5.18. Dispersión de la luz blanca de una linterna en una barra de silicona. Obsérvese cómo los colores rojo y amarillo penetran mucho más la barra mientras que la luz azul es dispersada más efectivamente en la zona de la barra más cercana a la linterna . . . . . 256
- Figura 5.19. Fenómenos de refracción, reflexión y dispersión de un láser verde que incide sobre un prisma de acrílico inmerso en aceite de oliva . . . . . 256
- Figura 5.20. a) Refracción de la luz solar a través de un prisma. Nótese los múltiples caminos que sigue la luz. b) Esquema de una onda que se refleja y se refracta en una interfaz . . . . . 257

Figura 5.21. a) Rectángulo visto a través de un prisma de acrílico y de un cristal de carbonato de calcio. b) Formación de dos haces de luz a partir de un láser verde que pasa a través de un cristal de $\text{CaCO}_3$ inmerso en aceite de oliva para poder ver la trayectoria de la luz. . . . .	258
Figura 5.22. a) Patrón de difracción cuando un láser rojo atraviesa una rejilla de difracción en forma de red. Patrón de difracción de una luz fluorescente que se refleja en un CD (espectroscopio casero). . . . .	259
Figura 5.23. Imagen de un cuadrado visto a través de un cristal de carbonato de calcio y un lente polarizador circular dispuesto en distintos ángulos . . . . .	260
Figura 5.24. Caja de Petri vista a través de un filtro polarizador e iluminada por atrás con luz polarizada . . . . .	260
Figura 5.25. a) Hoja del pasaporte colombiano cuando es iluminada con luz visible y cuando es iluminada con luz ultravioleta. b) Billeto de cincuenta mil pesos colombianos cuando es irradiado con luz ultravioleta . . . . .	261
Figura 5.26. Imagen de un papel fosforescente ( $\text{ZnS}$ dopado con $\text{Cu}$ ) irradiado con luz visible. a) Solo. b) Con algunos objetos en su superficie. c) Después de ser irradiado con luz ultravioleta por 5 s y retirar los objetos de la superficie en la oscuridad. . . . .	261
Figura 5.27. Colores de algunos alimentos de acuerdo con la luz utilizada para iluminarlos. . . . .	262
Figura 5.28. Nucleación de cristales de agua en una cerveza sobreenfriada inicialmente a $-10^\circ\text{C}$ a los 0 s, 2 s, 4 s, 6 s, 10 s, 20 s, 30 s y 90 s de ser agitada violentamente por un instante . . . . .	263
Figura 5.29. Distintas fases del crecimiento de cristales de agua sobre imanes de neodimio (cristales de estructura tetragonal cuya composición es $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y que poseen una alta coercividad y una alta saturación magnética, alrededor de $\sim 1,6\text{ T}$ ) y sobre una lámina de carbono pirolítico (que es un material diamagnético) que levita sobre ellos . . . . .	264
Figura 5.30. Estructura de los cristales de agua en diferentes puntos del sistema mostrado en la figura 5.29. . . . .	264

## Capítulo sexto

Figura 6.1. STM y AFM y estructuras moleculares de reactivos y productos de una reacción de ciclación de Bergman en las que se observa que varios productos de reacción son obtenidos cuando la temperatura supera los $90^\circ\text{C}$ . Las moléculas están adsorbidas sobre $\text{Ag}(100)$ . . . . .	273
Figura 6.2. Construcción de mapas de potencial electrostático de moléculas. Las zonas rojas corresponden a regiones del espacio en las que la carga positiva va a ser atraída y las zonas azules, en las que va a ser repelida . . . . .	278
Figura 6.3. Mapas de potencial electrostático para varias moléculas orgánicas. . . . .	279
Figura 6.4. Reacción química entre el borano y el amoníaco . . . . .	281
Figura 6.5. Energía potencial de interacción (V) entre un par de partículas en función de la distancia de separación entre ellas (r): energía potencial de Lennard-Jones. . . . .	282
Figura 6.6. Esquema de la superficie de energía potencial para una reacción de sustitución. Las flechas de color naranja muestran la coordenada o trayectoria de reacción, las esferas rojas y grises son átomos, el eje vertical representa la energía potencial, o electrónica, y los otros dos ejes las coordenadas internas (distancias entre átomos o moléculas libres) . . . . .	283

- Figura 6.7. Trayectorias de una partícula puntual en una superficie de energía potencial que tiene dos mínimos y una barrera de energía. a) Trayectoria que pasa la barrera de energía hacia el otro lado y, por tanto, se puede asimilar a una trayectoria efectiva de reacción. b) Trayectoria que no supera la barrera de energía y, por tanto, permanece en un pozo de potencial. En este caso se puede decir que esta es una trayectoria no efectiva de reacción. . . . . 285
- Figura 6.8. Variación de la energía de la molécula de etano en función de la rotación de los átomos de carbono en sentido contrario. . . . . 286
- Figura 6.9. Superficie de energía potencial de un sistema de átomos que muestra mínimos de energía asociados a cambios conformacionales de una molécula (los dos mínimos en las zonas azules) y mínimos asociados a distintas moléculas, los que se encuentran en la dirección de la coordenada de reacción . . . . . 287
- Figura 6.10. a) Superficie de energía potencial para una reacción de descomposición unimolecular sin punto de silla. La superficie corresponde a la reacción  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$  a lo largo de un ángulo fijo, en la que únicamente dos coordenadas intermoleculares son necesarias para especificar la configuración. b) Superficie de energía potencial para una reacción bimolecular. La superficie corresponde a la reacción  $\text{D} + \text{H}-\text{H} \rightarrow \text{D}-\text{H} + \text{H}$  a un ángulo de aproximación fijo, en una configuración colineal, en la que las coordenadas son las distancias D-H y H-H. . . . . 288
- De acuerdo con las discusiones anteriores se puede ver que la probabilidad de que los reactivos se transformen en productos depende de la diferencia relativa de la energía potencial de reactivos y productos (que son puntos mínimos en la SEP) con respecto a la energía del estado de transición (que es un punto de silla en la SEP). Por otro lado, la probabilidad de reacción también depende de la trayectoria de aproximación, ya que no todas las trayectorias llevan a cruzar la barrera de energía que separa reactivos y productos (figura 6.11a). . . . . 288
- Figura 6.11. Trayectoria de reacción no efectiva (a) y efectiva (b) para una reacción de sustitución tipo  $\text{AB} + \text{C} \rightarrow \text{A} + \text{BC}$ . . . . . 288
- Figura 6.12. a) Superficie de energía potencial. b) Diagrama simplificado de energía potencial a lo largo de la trayectoria de reacción . . . . . 289
- Figura 6.13. a) Estructura metálica que presenta corrosión severa (izquierda). b) Estructura metálica protegida contra la corrosión con pinturas anticorrosivas (color rojo). Nótese que en las zonas en las que no hay pintura anticorrosiva la corrosión es más severa . . . . . 291
- Figura 6.14. a) Intensidad de luz emitida por una reacción quimioluminiscente debida a la oxidación del oxalato de difenilo por el peróxido de hidrógeno en presencia de un fluoróforo a 17,4 °C (Imagen superior) y 60 °C (Imagen inferior). b) Emisión de un reactor quimioluminiscente sometido a un gradiente de temperatura. El inserto muestra la imagen óptica que corresponde a la imagen térmica que está encima. . . . . 293
- Figura 6.15. Reacciones básicas involucradas en la oxidación del oxalato de difenilo por el peróxido de hidrógeno en presencia de un fluoróforo . . . . . 293
- Figura 6.16. Un catalizador como una enzima lo que hace es proporcionar otro camino de reacción por el cual las barreras de energía, o energías de activación, son más bajas . . . . . 294
- Figura 6.17. Esquema del cambio de la población de reactivos en productos, en función del tiempo, cuando ocurre una reacción química . . . . . 301
- Figura 6.18. Mecanismo de la reacción de hidrólisis del cloruro de tert-butilo. . . 302

Figura 6.19. Mapas de potencial electrostático de los cationes tert-butilo, propilo, etilo y metilo . . . . .	303
Figura 6.20. Esquema de trayectorias de reacción para la formación de los carbocationes a partir de los haluros de alquilo . . . . .	303
Figura 6.21. Variación de la concentración en función del tiempo para una reacción de orden uno. . . . .	304
Figura 6.22. Efecto de la temperatura en la velocidad de solvólisis del CTB en una mezcla de etanol en agua al 40 % (v/v). Diagrama de Eyring-Polanyi del cual se obtiene un $\Delta H_{\ddagger}^{\ddagger}$ de $81 \pm 8$ kJ/mol y una $\Delta S_{\ddagger}^{\ddagger}$ de $-19 \pm 10$ J/(mol K). . . . .	304
Figura 6.23. Esquema simplificado de la catálisis enzimática . . . . .	306
Figura 6.24. a) Variación típica de la velocidad de reacción con la concentración de sustrato para un proceso catalizado por enzimas. b) Linealización de los datos de la derecha de acuerdo con la ecuación de Michaelis-Menten . . . . .	307
Figura 6.25. Cambio de color de la disolución durante la reacción de Briggs-Rauscher . . . . .	309
Figura 6.26. Cambio de la intensidad de luz en una sección del reactor registrada con un video en función del tiempo y la temperatura durante la reacción de Briggs-Rauscher . . . . .	310
Figura 6.27. Diagrama de fase y evolución de la concentración de zorros y conejos en función del tiempo para el modelo de Lotka-Volterra. En el recuadro se ven los valores de las constantes $k_2$ y $k_3$ utilizadas para la simulación . . . . .	319

## Capítulo siete

Figura 7.1 a) Reloj solar en Machu Picchu (Perú), b) reloj mecánico, c) reloj digital . . . . .	330
---	-----

## Capítulo ocho

Figura 8.1. Posibles estructuras que forman imanes flotantes que se repelen entre ellos y a la vez son atraídos por otro imán que se pone sobre ellos en un punto localizado sobre la recta perpendicular que pasa por el centro de la caja de Petri. . . . .	344
Figura 8.2. Ejemplos de campos vectoriales. a) Homogéneo. b) Circular. c) Radial . . . . .	345
Figura 8.3. Líneas de campo eléctrico producidas por las cargas eléctricas positivas y negativas. . . . .	346
Figura 8.4. Líneas de campo cuando dos cargas eléctricas de signo opuesto están interaccionando . . . . .	346
Figura 8.5. Flujo de líneas de campo. . . . .	347
Figura 8.6. Dirección de los vectores de campo eléctrico y diferencial de área para el caso de una esfera cuya carga está en el centro o está homogéneamente distribuida en todo el volumen . . . . .	348
Figura 8.7. Variación del campo eléctrico en función de la distancia al centro de una esfera cuya carga eléctrica está homogéneamente distribuida en todo el volumen . . . . .	349
Figura 8.8. Variación del potencial eléctrico en función de la distancia del centro de una esfera cargada positivamente . . . . .	350
Figura 8.9. Esquema del átomo de helio según el modelo de Thomson del átomo. . . . .	351



## Prefacio

Si analizamos la historia de la ciencia en los últimos 300 años vemos que el conocimiento científico avanza mucho más rápido que su difusión y asimilación de manera coherente por parte de la comunidad científica y, peor aún, por parte de la sociedad, en general. Muestra de esto es, por ejemplo, que en el siglo XXI hay muchas personas que no aceptan el hecho científico de la evolución, la mayoría de científicos tiene un concepto erróneo de las leyes de la termodinámica y muy pocos entienden las leyes de la física. En química se siguen utilizando conceptos sin un soporte sólido en la experimentación o en las leyes de la naturaleza como el de orbital, par electrónico o resonancia. Además, se usan modelos del enlace químico basados en mitos y malinterpretaciones, se relaciona la temperatura con la energía cinética promedio de las partículas, el calor se asimila como forma de energía, la entropía se relaciona con desorden, se piensa, desde el punto de vista ontológico, que materia y energía son entes distintos, etc.

Una paradoja de la ciencia es que avanza independientemente de que los científicos entiendan o no lo que están haciendo y de que se utilicen modelos correctos o erróneos. La química del siglo XIX tuvo desarrollos impresionantes a pesar de que no se tuviera una teoría de la composición de la materia, se desconociera la termodinámica y, en general, no se hiciera uso de las leyes físicas conocidas para interpretar los experimentos químicos. Tal vez la causa del hecho anterior es que lo más importante para el desarrollo científico es hacer experimentos (así no se tengan teorías sólidas que los puedan explicar) y que, al parecer, las leyes de la naturaleza son muy difíciles de comprender para la mayoría de los seres humanos, ya que generalmente van en contra del “sentido común”, de muchas ideas culturales o de las creencias religiosas.

Este libro pretende introducir los conceptos básicos necesarios para entender los procesos químicos desde el punto de vista de las leyes de la naturaleza que conocemos a principios del siglo XXI. En este libro se entiende ley como un hecho o concepto científico que es transversal a *todas* las áreas de las ciencias naturales y que hasta ahora se mantiene vigente, es decir, no se han encontrado hechos que vayan en contra de él. Las leyes de la naturaleza, básicamente, están agrupadas en las teorías cuántica, termodinámica estadística, de la relatividad, electrodinámica clásica y cuántica (que incluye la

óptica y el electromagnetismo), y la mecánica clásica. Desde el punto de vista de la química vamos a hablar de la teoría cinético-molecular de la materia.

Todas las ideas planteadas en este libro fueron desarrolladas en los últimos cinco siglos por diversos pensadores y científicos. Por tanto, la intención del autor no es presentar conocimiento original sino organizar de una manera coherente, a juicio del autor, la información disponible relacionada con la química, de tal manera que permita introducir y contextualizar los conocimientos básicos de esta área para estudiantes de primer semestre de cualquier carrera universitaria relacionada con ella.

Los principales objetivos de este libro son introducir conceptos básicos de la química y llamar a la reflexión al lector sobre el quehacer científico. El autor no pretende adoctrinar al lector en alguna línea de pensamiento. Si bien no es un objetivo de este libro que el lector adquiera competencias relacionadas con la resolución de problemas mediante algoritmos, si se plantean algunas preguntas y problemas que inducen a la reflexión del lector. Este libro no debe ser tomado como una fuente de datos experimentales ya que las gráficas y tablas pretenden mostrar tendencias y ayudar a la comprensión de conceptos y no reportar datos científicos exactos u originales. Estos últimos deben ser consultados en las fuentes originales o en libros especializados.

Este libro tiene ocho capítulos. Se recomienda que los capítulos del uno al tres que tratan sobre ¿qué es la ciencia?, la teoría cinético-molecular de la materia y la termodinámica se lean en el orden en el que están escritos. Una vez leídos estos, los últimos capítulos, que tratan sobre líquidos, sólidos, cinética química, unidades y modelos del átomo basados en la física, se pueden leer o estudiar en cualquier orden, aunque se recomienda que este libro se lea en el orden en el que se escribió. Los pies de página, generalmente, contienen direcciones electrónicas de videos recomendados al lector para complementar lo dicho en el libro, escuchar otro punto de vista de los conceptos explicados o mostrar algún experimento relevante. Estas páginas web no son referencias bibliográficas que justifican las afirmaciones hechas en este libro. Las referencias bibliográficas están al final del libro.

Al utilizar las leyes de la física para explicar fenómenos químicos es necesario que el docente que utilice este libro (el docente de química, particularmente) sea capaz de explicar, de manera sencilla a los estudiantes, conceptos de física y matemáticas tales como vectores, fuerza, energía potencial, gradiente, derivada, integral, integral de superficie, operador, etc. Al final del texto se introduce un capítulo sobre modelos físicos del átomo cuya intención es que el lector, estudiante o profesor, pueda aprender o reforzar conceptos físicos fundamentales. No es un objetivo de este libro explicar en detalle o formalmente las teorías físicas que se utilizan aquí sino hacer una introducción que podemos llamar “semiempírica” de los conceptos. Esto quiere decir que se le da más importancia al análisis

cualitativo de los experimentos y observaciones de la naturaleza que a una descripción teórica rigurosa.

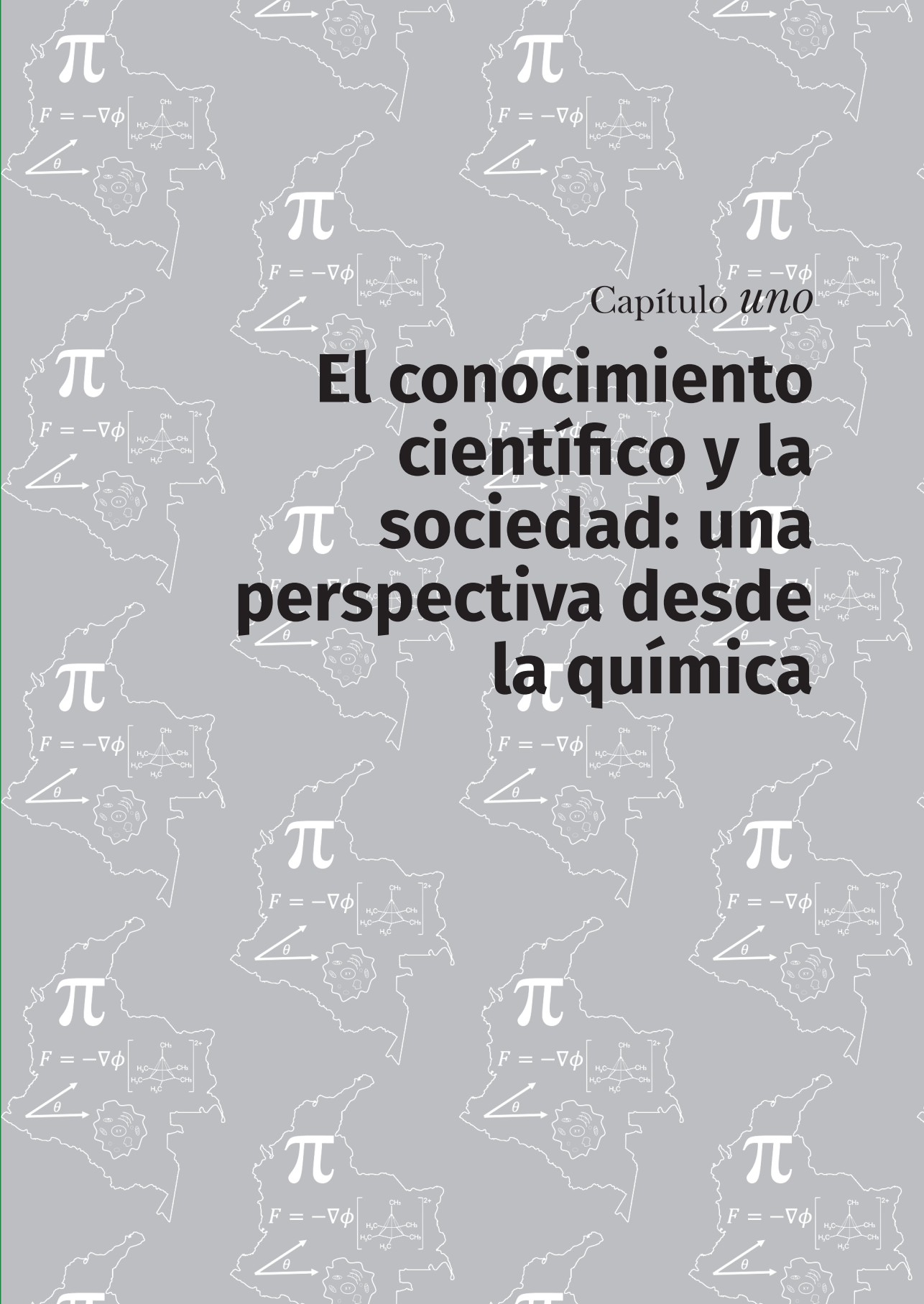
Versiones preliminares de este texto han sido utilizadas por más de 10 años para enseñar química básica a estudiantes de primer semestre de Ingeniería Química y de Química de la Universidad Nacional de Colombia. Por tanto, el autor da fe de que si es posible enseñar los conceptos explicados en este libro a estudiantes que no han visto cálculo o física.

Finalmente, agradezco al pueblo colombiano por financiar a la Universidad Nacional de Colombia a través de sus impuestos y permitirme a mí dedicar el tiempo necesario para llevar a término esta tarea que me ha llevado más de 17 años de reflexión. Agradezco especialmente a todos mis estudiantes que mediante sus preguntas y objeciones me han ayudado a reflexionar sobre los conceptos discutidos en este libro. Agradezco a los profesores Jesús Agreda, Diana Farías, Alexander Trujillo y Jorge Alí Torres por sus valiosos comentarios.



Capítulo *uno*

# El conocimiento científico y la sociedad: una perspectiva desde la química





## Objetivos de aprendizaje

Este capítulo hace una reflexión sobre algunos aspectos relacionados con el origen, significado, utilidad e influencia en la sociedad del conocimiento científico. En este sentido, se pretende que el estudiante reflexione sobre estos temas, asuma una posición crítica y se dé cuenta de que la ciencia como actividad humana está íntimamente relacionada con otros aspectos de la sociedad como la economía, la educación, la ética o nuestra visión del mundo.

## Introducción

Si se mira con atención el mundo es posible ver que permanentemente las características de los objetos están cambiando. Los alimentos se descomponen, los organismos tienen un ciclo de vida, el agua en la tierra está en permanente cambio de estado (entre líquido, sólido y gaseoso), los metales como el hierro y el cobre se oxidan, etc. ¿Usted sabe por qué y cómo ocurren estos procesos? Una de las ciencias que trata de entender las leyes que controlan la transformación de la energía (particularmente la que se manifiesta en forma de materia) es la química.

Las reacciones químicas están presentes durante todo momento en nuestra vida cotidiana. Por ejemplo, un automóvil necesita combustible para funcionar. ¿Usted sabe cuál es el mecanismo por el cual se puede liberar energía por medio de una reacción de combustión entre la gasolina y el oxígeno?, o ¿cuáles son las leyes que rigen la transformación de un flujo de energía en forma de calor a un flujo de energía en forma de trabajo?

¿Usted conoce cuál es la composición de los gases que se expulsan por el exhosto de un auto?, y ¿por qué son tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente? A todas estas preguntas hay que encontrarles solución si se desea hacer un mejor uso de los recursos no renovables disponibles, disminuir el impacto nocivo que tienen algunas actividades humanas en el medio ambiente o mejorar nuestras condiciones de salud y de vida.

La ciencia trata de dar explicaciones a esta clase fenómenos naturales. La ciencia no busca que las soluciones o teorías propuestas sean “las mejores” o “las verdaderas” en un sentido absoluto, sino que sean efectivas, útiles y coherentes con la información que se posee. Se espera que con la información recopilada y las teorías desarrolladas por los científicos se pueda dar solución a muchos problemas que enfrenta el ser humano, como la contaminación ambiental, enfermedades o el crecimiento económico desequilibrado. Por otro lado, la ciencia es una consecuencia del impulso humano por descubrir conocimientos y de la necesidad de este de crear objetos tecnológicos que faciliten y hagan más agradable su vida.

## Impacto del desarrollo científico y tecnológico en nuestra sociedad

Antes de la existencia del hombre moderno, la distribución de especies animales y vegetales en la naturaleza se debía a una “selección natural”, pero ahora la selección humana supera a la natural. A lo largo de la historia, por ejemplo, la actividad humana ha sido la responsable de la extinción de múltiples especies. Se han modificado también las características de una gran variedad de animales y plantas según nuestros intereses, como los perros, gatos, vacas, caballos, gallinas, cerdos, plantas comestibles, etc. Aún más, nuestra capacidad de modificar y de crear nuevos organismos creció exponencialmente en las últimas décadas con el desarrollo de la biología molecular y la ingeniería genética. Los avances en estas últimas ramas de la ciencia fueron posibles gracias a estudios mucho más detallados y teorías mucho más coherentes para analizar las reacciones químicas involucradas en la síntesis de biomoléculas, la relación entre estructura molecular y propiedades de las sustancias, los mecanismos de comunicación celular y aquellos mecanismos por los cuales ocurre la transformación de energía en los seres vivos.

Los avances en el conocimiento científico nos han permitido crear artefactos tecnológicos de alta complejidad que facilitan nuestra vida, desarrollar medicamentos y mejorar las condiciones de salubridad. Estos desarrollos



científicos hicieron posible duplicar nuestra esperanza de vida<sup>1</sup> en los últimos 200 años y disfrutar de nuevas formas de pasar el tiempo o de comunicarnos entre nosotros. Pero, a la vez, se han ocasionado grandes daños al medio ambiente y magnificado nuestra capacidad de destrucción al punto de ser capaces de provocar nuestra propia extinción.<sup>2</sup> Si deseamos permanecer como especie debemos encontrar una solución adecuada a cada uno de los grandes problemas a los que nos enfrentamos y la solución a ellos tan solo puede venir de las ciencias sociales, económicas, políticas y naturales, y de un uso ético del conocimiento.

## ¿Qué es el conocimiento científico desde la perspectiva de las ciencias de la naturaleza?

Si bien no hay una definición universalmente aceptada de lo que es, se podría decir que el conocimiento científico de la naturaleza se basa, principalmente, en los siguientes axiomas [1]:

- La naturaleza está sujeta a leyes universales, fijas e inalterables. Por tanto, todos los hechos naturales pueden ser entendidos o racionalizados a la luz de esas leyes. Se puede decir que la “causa” de los fenómenos naturales son las propiedades físicas de los elementos observados y las leyes de la naturaleza que sean relevantes para estudiar el fenómeno objeto de estudio. Las teorías científicas son un intento por describir esas leyes.
- Las teorías científicas deben estar soportadas por observaciones directas o resultados obtenidos a través de experimentos con instrumentos científicos.
- Las teorías científicas están en permanente revisión, lo que implica que la ciencia es autocorrectora. Las teorías científicas no son absolutas y no pretenden explicar de manera absoluta los fenómenos de la naturaleza. En pocas palabras, se podría decir que la ciencia no es dogmática sino pragmática y que el fin de la ciencia no es buscar “la verdad” sino desarrollar teorías y procedimientos que permitan predecir, controlar y modificar nuestro entorno de una manera más precisa y efectiva.

1 [https://es.wikipedia.org/wiki/Esperanza\\_de\\_vida](https://es.wikipedia.org/wiki/Esperanza_de_vida) (último acceso 15.06.2021)

2 <https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/cambio-climatico/> (último acceso 15.06.2021)

- Toda observación científica debe ser reproducible y susceptible de ser predicha, dentro del error experimental o la desviación estándar inherente a la teoría utilizada. *Los experimentos y los datos experimentales deben ser reproducibles independientemente de los investigadores, los instrumentos científicos o el método de análisis de datos utilizados para procesar la información.*

Los científicos, que estudian la naturaleza, parten del hecho de asumir la existencia de una “realidad objetiva” independiente de las creencias o estados mentales de los seres humanos y de la convicción de que esta realidad se puede estudiar mediante el uso de instrumentos científicos. Por otro lado, también se han dado cuenta de que los sistemas formales (lenguajes técnicos basados en axiomas y reglas bien definidas de composición, que algunos llaman lenguajes matemáticos) y la estadística son las herramientas más apropiadas para representar y validar, respectivamente, las teorías científicas. La historia del pensamiento científico ha mostrado que los sistemas formales (que son una parte de las matemáticas) son las herramientas simbólicas más útiles para describir la naturaleza, a tal punto que permiten predecir resultados y diseñar instrumentos científicos que muchas veces confirman las predicciones. Este hecho es tan impactante que llevó a científicos como Kepler y Galileo a afirmar que el libro de la naturaleza está escrito en lenguaje matemático. Desde un punto de vista más humilde, se podría decir que el hombre no ha creado o construido un lenguaje más útil para el trabajo científico que el de los sistemas formales.

Muchas veces, cuando los sistemas de estudio son muy complejos, no es posible usar sistemas formales —o no se han desarrollado hasta el momento sistemas que permitan su estudio—, por lo que los científicos recurren a la acumulación sistemática de información con el objeto de descubrir patrones o correlaciones estadísticas en el maremágnum de información recopilada, como ocurrió con el desarrollo de la teoría de la evolución, de la tabla periódica o el sistema de clasificación de las sustancias puras (o compuestos químicos). Los sistemas expertos desarrollados desde finales del siglo xx son un ejemplo actual de esta forma de trabajo. Un sistema experto es un sistema computacional que trata de reproducir la capacidad de tomar decisiones de un humano experto en algún tema. Estos sistemas los usan, por ejemplo, en medicina para hacer diagnósticos o diseños de medicamentos, en ingeniería para hacer diseños de máquinas y en derecho se usan para hacer asesorías legales.

Para el caso particular de la química se encontró de manera empírica, por ejemplo, que los elementos químicos se pueden clasificar como metales, no metales y metaloides, y que los compuestos orgánicos se pueden clasificar por grupos funcionales (hidrocarburos, carbohidratos, ésteres, etc.) sin que se sepa completamente la causa (cuáles son las propiedades y leyes físicas

que describen el sistema) que lleva a poder agrupar ciertos elementos o moléculas en un mismo conjunto. El arte de la clasificación de los objetos de la naturaleza se ha desarrollado a lo largo de la historia, perfeccionándose cada vez más y más, a pesar de que es muy difícil decidir qué propiedades son las que se van a utilizar para hacer la clasificación. Finalmente, las clasificaciones que perduran en la historia son aquellas que resultan más útiles para hacer predicciones (como la tabla periódica) o desarrollos tecnológicos (como el análisis de los tipos de aleaciones), las que están más acorde con la información disponible y las posturas filosóficas imperantes en la época (como la teoría de la evolución) o, estéticamente, las más agradables a los seres humanos (como la clasificación de los accidentes geográficos, los tipos de nubes o los colores).

Es importante entender que los fenómenos naturales, en su mayoría, son producto de procesos estocásticos debidos ya sea a la interacción de múltiples cuerpos, a una dinámica que está regida por ecuaciones diferenciales no lineales (que son muy sensibles a las condiciones iniciales, como las ecuaciones que describen la evolución del clima) o a que hay una incertidumbre natural en el valor de las propiedades del sistema objeto de estudio (como ocurre en la mecánica cuántica). Por ejemplo, la temperatura es una propiedad estadística que tiene una incertidumbre independiente de la clase de termómetro que se utilice para medirla. Por otro lado, no se puede determinar la posición de un electrón al interior de un átomo, tan solo se puede calcular la probabilidad de que se encuentre en un elemento de volumen. Debido a esto, los científicos tienen que aprender a estudiar los fenómenos naturales haciendo un uso riguroso de la estadística.

## Sesgos y fraudes en la ciencia

La ciencia como actividad humana está sujeta a las contingencias y debilidades de los seres humanos, y sobre todo a influencias socioeconómicas y culturales. Por tanto, la ciencia no está exenta de fraudes,<sup>3</sup> charlatanería, imposición de ideas llevadas a cabo por autoridades científicas y sesgos personales [2]. Por ejemplo, en las ciencias naturales abunda *el sesgo de retrospectiva*, que dice que una vez conocidos los hechos les damos una explicación plausible. Se trata de acomodar los resultados a una teoría que justifique que el resultado es inevitable y que no podría ser de otra forma.

3 <http://www.madrimasd.org/cienciaysociedad/debates-actualidad/historico/default.asp?idforo=GloballDI-15> (último acceso 15.06.2021)

Por ejemplo, es común que los científicos después de conocer el resultado de una reacción química propongan una serie de reacciones elementales que supuestamente llevan al producto final. Este sesgo es como esperar a que un hecho suceda, estudiar lógicamente sus causas y concluir el estudio diciendo “yo lo sabía”.

Otro sesgo común es el de *confirmación* [2], que consiste en buscar datos que respalden nuestras creencias y pasar por alto las pruebas que podrían refutarlas. En otras palabras, uno encuentra lo que quiere encontrar. La mayoría de las personas cuando tiene una hipótesis no trata de ver si esta es falsa o no, solo intenta confirmarla. Muchas personas no saben, u omiten el hecho, que las teorías científicas no se pueden comprobar absolutamente, pero si se pueden rechazar. Este sesgo es muy común entre científicos novatos y profesionales y explica en parte por qué muy pocos científicos tienen el coraje de retractarse. Las investigaciones tendientes a ver diferencias entre las habilidades físicas y mentales de hombres y mujeres, blancos y negros, etc., con frecuencia son ejemplos de este tipo de sesgo. Lo son también, y de manera más clara, muchas investigaciones que buscan el desarrollo de medicamentos o vacunas. Por ejemplo, en muchas ocasiones distintos investigadores han dicho haber “desarrollado una vacuna contra la malaria”, pero hasta el momento no hay ninguna vacuna que haga parte de algún programa de control de esta enfermedad.

Finalmente, otro sesgo común en los científicos es el de ver resultados aparentemente objetivos a partir de datos que están distribuidos aleatoriamente [2]. La habilidad de nuestro cerebro para reconocer patrones es mucho más alta que para hacer razonamientos lógicos y por esto el cerebro es capaz de ver correlaciones donde no las hay, como cuando se ven formas en las nubes, en las constelaciones o apariciones de distintos tipos como de santos o números de lotería en peces.<sup>4</sup> Por ejemplo, en 1908 el astrónomo norteamericano Percival Lowell propuso que los supuestos canales que se observaban en Marte a través de los telescopios habían sido construidos por seres inteligentes para llevar el agua, que escaseaba en la superficie marciana, desde los casquetes polares hasta las regiones desérticas. Estudios más recientes concluyeron que dichas observaciones posiblemente fueron producto de errores instrumentales y de la imaginación de Lowell [3, pp. 355-356].

Pero ¿cómo se puede asegurar que un resultado de laboratorio es reproducible? Hay estudios que aseguran que alrededor del 85% del dinero invertido en investigación biomédicas se desperdicia haciendo “investigaciones” irreproducibles, que exageran sus resultados o que no aportan información nueva [4]. Loannidis [5] sugiere la siguiente lista de buenas

4 <https://www.eltiempo.com/archivo/documento/MAM-1263623> (último acceso 15.06.2021)

prácticas en investigación que pueden aumentar la reproducibilidad de los datos experimentales:

- Trabajar con grupos de colaboración interdisciplinarios y numerosos.
- Adoptar una cultura de replicación de los experimentos antes de publicar los resultados.
- Hacer visible toda la información relevante (estudios, protocolos, materiales, *software*, datos crudos y resultados).
- Compartir toda la información.
- Evitar los conflictos de interés en la investigación científica.
- Usar métodos estadísticos apropiados para el diseño y análisis de resultados.
- Estandarizar definiciones, unidades y métodos de análisis.
- Proponer criterios más exigentes para definir un nuevo hallazgo relevante.
- Mejorar los sistemas de evaluación de las publicaciones científicas.
- Entrenar mejor a los científicos en temas relacionados con la estadística.

## El método científico

A la luz de la historia de la ciencia no se puede describir un método científico único que sea válido para el progreso de la ciencia. Incluso se podría decir que no existe un método científico [6]. Lo que se puede decir es que los científicos siguen consciente o inconscientemente axiomas similares a los descritos en la sección anterior.

Un estudio científico comienza, por ejemplo, ya sea por el análisis de una observación, por un patrón observado en una base de datos, a partir de una revisión bibliográfica, por una discusión o por la proposición de una hipótesis fundamentada o no en la “realidad”. La observación y las hipótesis conforman un bucle de retroalimentación en el que ellas se afectan mutuamente (figura 1.1). El segundo paso consiste ya sea en hacer experimentos, en elaborar teorías o en llevar a cabo ambos simultáneamente. Las teorías y los experimentos conforman un nuevo bucle de retroalimentación que hace que estos dos aspectos de la ciencia se enriquezcan entre sí (figura 1.2).

El desarrollo científico se puede entender como un camino cíclico, o carente de jerarquías (no hay puntos que antecedan o sean posteriores a otro). Una investigación científica puede comenzar en cualquier punto, pero necesariamente debe pasar en algún momento por la realización de experimentos, el análisis de ellos y en la elaboración de teorías (inductivas o deductivas) (figura 1.2).

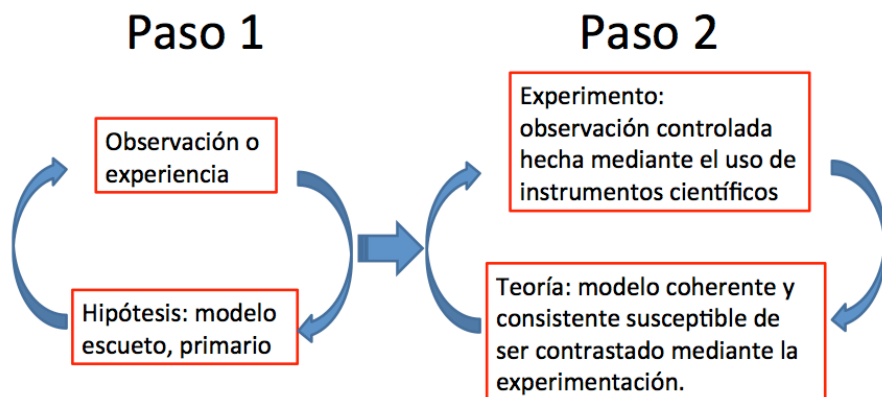


Figura 1.1. Pasos a seguir durante un estudio científico.

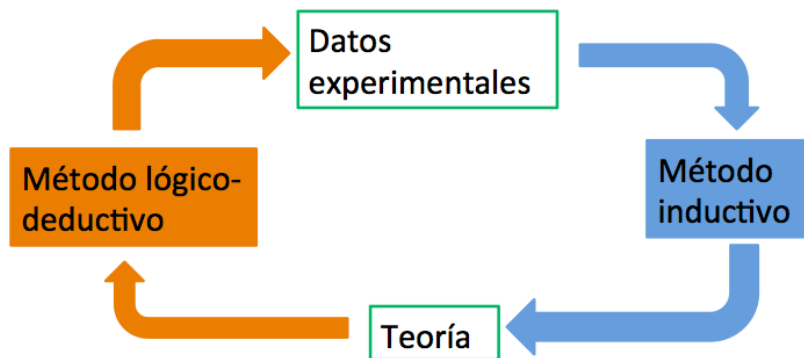


Figura 1.2. Proceso cíclico, o no jerárquico, del desarrollo científico.

Un punto importante para el desarrollo de la ciencia es dar cabida a la creatividad. Los científicos deben proponer teorías con total libertad, aunque inicialmente estas estén en aparente contradicción con los experimentos y nuestra realidad, o no sean avaladas por la comunidad científica o los grupos económicos y políticos. Toda teoría debe ser analizada con escepticismo, pero a la vez con interés y dedicación para verificar su coherencia y poder contrastarla con los datos experimentales existentes o con nuevos experimentos. Una paradoja de la ciencia estándar y de la educación es que estas limitan la forma en la que se ve y comprende el mundo. Por tanto, tienden a atrofiar la creatividad del individuo.

## Indeterminación de las teorías científicas y racionalidad asociada a la elección de una teoría científica sobre las otras

Con frecuencia los científicos tienen que afrontar el hecho de que varias teorías científicas mutuamente excluyentes pueden dar cuenta de, o “explicar”, los mismos hechos experimentales. Por ejemplo, la teoría de Copérnico y la de Tolomeo proporcionaban predicciones muy similares en el siglo XVI con respecto a los movimientos de los planetas. A partir de la evidencia experimental del momento no se podía decir cuál de las dos teorías era la correcta.

En química conceptos fundamentales como el enlace químico y la valencia se pueden afrontar desde perspectivas muy distintas. Por ejemplo, los químicos orgánicos, cuando hablan de enlace doble, con frecuencia, asumen la existencia de dos enlaces (uno sigma ( $\sigma$ ) y otro pi ( $\pi$ )), mientras que para los químicos físicos enlace doble se refiere a un solo enlace que, por ejemplo, difiere de un enlace sencillo en la simetría de la distribución de la densidad de carga negativa y en la energía de enlace. En este sentido el concepto de enlace químico depende de qué tipo de teoría maneje cada individuo.

Esto lleva a la pregunta, ¿cuáles son los argumentos o hechos que llevan a un individuo a escoger una teoría sobre otra, si las dos, aparentemente, dan cuenta de los mismos hechos experimentales?

Una posible razón es que esta elección se basa en los conocimientos que tenga cada uno. Por ejemplo, si las personas no dominan los conceptos físicos seguramente no van a escoger una teoría basada en estos conceptos. Parece trivial, pero cada uno va a aceptar los conceptos que sean significativos para él y que no violen algún concepto fuertemente arraigado. Es fácil decir que nuestros conceptos deben cambiar de acuerdo a las evidencias experimentales, pero *en la práctica una vez que el individuo tiene un marco conceptual arraigado es muy difícil cambiarlo*. Esto es lo que se conoce como *obstáculo epistemológico*. La aprehensión de conocimientos nuevos comúnmente entra en conflicto con marcos epistemológicos preexistentes y para reducir el efecto del problema, el individuo debe ser consciente de que el conocimiento es dinámico. Todos nosotros debemos hacer un esfuerzo muy grande para resolver nuestros conflictos epistemológicos y, con ello, finalmente, aceptar las ideas que sean más coherentes y objetivas para analizar la información disponible.

De este modo, en la comunidad científica existen paradigmas. Un paradigma es el contexto que determina qué preguntas científicas y qué métodos son válidos. Es claro que los paradigmas son el resultado de la cultura en la cual son propuestos. Por ejemplo, la filiación religiosa, filosófica, académica, los conocimientos propios del investigador, etc., supeditan lo que el individuo va aceptar como argumento válido. La química del siglo XXI es una ciencia en la que coexisten muchos paradigmas para entender los mismos procesos químicos. Para dar un ejemplo claro, hay muchos químicos que le confieren existencia, o sentido físico, a los “orbitales atómicos y moleculares”, mientras que otros no utilizan esos conceptos en absoluto, sino que recurren a conceptos tales como la distribución de densidad de carga y su polarizabilidad para explicar los mismos hechos que aparentemente explica la teoría de orbitales atómicos y moleculares.

Otro ejemplo dramático de la coexistencia de distintos paradigmas es el concepto de átomo. En libros de enseñanza y en la literatura científica relacionada con la química se manejan muchos conceptos de átomo. Aunque se diga que el modelo más robusto es el de la mecánica cuántica, en la realidad son muy pocos los químicos que entienden en qué consiste la mecánica cuántica. Cuando digo entender me refiero a que los investigadores sean capaces de usar los postulados de la mecánica cuántica para calcular y analizar, críticamente, resultados que se puedan contrastar con experimentos.

Es claro que si uno no entiende algo no lo utiliza para sus razonamientos, o acomoda los hechos a su conocimiento. Cuando J. J. Thomson trató de explicar su modelo atómico pocos le entendieron y algunos redujeron su modelo a decir que el átomo era como un “puddín con pasas”. Thomson propuso que los átomos estaban compuestos por una esfera cargada positivamente en cuyo interior se encontraban los electrones, estáticos o en movimiento, en una configuración tal que correspondiera a la mínima energía potencial del sistema. Para entender este modelo hay que entender las leyes de la mecánica newtoniana, las ecuaciones de Maxwell, saber cálculo, álgebra lineal, álgebra, etc.<sup>5</sup> Pero en los libros de texto no se describe el modelo corpuscular de la materia propuesto por Thomson, sino que se habla del “*J. J. Thomson’s plum-pudding atomic model*”, un modelo muy distante de las ideas originales de Thomson [7, p. A129], ya que, dependiendo del tipo de pastel del que se esté hablando, las uvas pasas pueden estar aleatoriamente distribuidas en la superficie o al interior de una masa no esférica. Por otro lado, la masa del pastel tiene la propiedad física llamada “materia” mientras que la esfera de carga positiva del modelo de Thomson, en principio, no está constituida por materia.

Lo sorprendente es que el conocimiento y la tecnología avanzan, lenta o rápidamente, independientemente del paradigma, sólido o absurdo, que

5 <https://www.youtube.com/watch?v=LAPe0rtCn4E> (último acceso 15.06.2021)



maneeje el individuo siempre y cuando se hagan experimentos. Los alquimistas manejaron modelos que a la luz de hoy son absurdos, pero eso no evitó que hicieran avances en métodos de separación de sustancias, encontraran nuevos elementos y compuestos, desarrollaran medicamentos, etc. Por otro lado, personas que se podían catalogar más como artesanos o técnicos que como ingenieros o físicos inventaron el avión, el ferrocarril y la radio. Si hubiera sido por los físicos del momento no se hubieran construido estos inventos, o hecho una transmisión de radio inalámbrica transoceánica, ya que la mayoría de académicos del momento creía que era imposible hacer esos desarrollos tecnológicos.

Lo que sí es evidente es que la visión científica del mundo ha permitido acelerar el desarrollo tecnológico de nuestra sociedad y descubrir nuevos conocimientos, a tal punto que el conocimiento y los utensilios tecnológicos desarrollados en las últimas décadas superan en número los desarrollados por el hombre en toda la historia anterior de la humanidad. El conocimiento científico da poder a quien lo posee y el desarrollo económico de los países está ligado al desarrollo científico que posea.

## ¿Por qué muchos sectores de la sociedad son analfabetas en temas científicos?

El impacto de la ciencia y la tecnología en el mundo moderno es indiscutible. Tan solo suponga cómo sería nuestra vida, si desaparecen de nuestro entorno todos los dispositivos y materiales que han sido producto del desarrollo científico y tecnológico. Por otro lado, si nos convencemos de que el conocimiento científico es importante para nuestra sociedad, ¿por qué la mayoría de seres humanos son ignorantes, o analfabetos, con respecto al conocimiento científico? ¿Por qué algunos sienten temor o rechazan el conocimiento científico?

Los seres humanos adquieren o dominan primero la lengua natural,<sup>6</sup> el sentido común y una serie de formas de percibir e interpretar el mundo que son producto de la forma en la que funcionan nuestro cerebro, nuestras emociones, nuestros sentidos y de nuestras creencias culturales (religiosas, políticas, míticas, etc.). Las sociedades siempre se han organizado bajo sistemas de creencias o imaginarios colectivos como la religión, el dinero<sup>7</sup>

6 [https://es.wikipedia.org/wiki/Lengua\\_natural](https://es.wikipedia.org/wiki/Lengua_natural) (último acceso 15.06.2021)

7 [https://www.eldiario.es/canariasahora/lapalmaahora/lapalmaopina/sutileza-dinero-futuro\\_132\\_2745523.html](https://www.eldiario.es/canariasahora/lapalmaahora/lapalmaopina/sutileza-dinero-futuro_132_2745523.html) (último acceso 15.06.2021)

o el Estado.<sup>8</sup> A los seres humanos, generalmente, se les enseña a aceptar esos imaginarios como verdades absolutas, ya que esto en principio facilita la organización de la sociedad, pero también puede hacerse en beneficio de las clases dirigentes o intereses particulares. La forma en la que operan estas creencias colectivas es muy distinta a la forma en la que, se espera, se desarrolle la ciencia y esta es precisamente una de las dificultades más grandes para aceptar el conocimiento científico.

Por otro lado, el ser humano es más dado a tomar decisiones con base en anécdotas, casos particulares e historias no confirmadas que a tomar decisiones con base en estadísticas y en teorías científicas, que en la mayoría de casos los individuos creen que van en contra del sentido común [8].

Además, para el ser humano es más importante la aceptación de él dentro de su comunidad y pertenecer a una tribu que aceptar las teorías científicas. Aceptar la evolución puede generar el rechazo de su comunidad religiosa o de su familia. Aceptar el cambio climático si se es partícipe de la industria petrolera va a ser muy difícil, ya que tiene que aceptar la imposición de nuevos impuestos por cambio climático o la crítica permanente de un sector de la sociedad [8].

Frente al panorama anterior, una pregunta válida es ¿por qué la gente no vinculada con la ciencia tiene que aceptar teorías tan alejadas del sentido común como las teorías de la evolución, la cuántica o la relatividad? En este punto los científicos tienen que hacer una labor mucho más efectiva para compartir sus ideas con la sociedad y para tratar de convencerla de actuar de cierta forma cuando es necesario, como ocurre con el cambio climático, la contaminación del medio ambiente o los programas de vacunación masiva [8].

Muchas veces la complejidad y falta de conocimiento de las leyes físicas lleva al hombre a recurrir a respuestas o modelos con poco fundamento en la experiencia. Actualmente, el número de individuos inclinados a tener una visión trascendental del hombre y del universo y a pensar que hay una influencia del mundo mítico en el mundo real supera a aquellos que piensan que la naturaleza está sujeta a leyes bien definidas e inalterables. Una encuesta hecha en Estados Unidos en 2013 por la firma Harris Polls<sup>9</sup> encontró, por ejemplo, que el 58% de la población estadounidense cree en la existencia del diablo, el 42% cree en fantasmas, el 29% de la población cree que Dios controla lo que pasa en la Tierra y solo un 47% piensa que la teoría de la evolución es plausible.

Si bien, a lo largo de la historia, el hombre ha acumulado una vasta cantidad de información experimental que apunta a concluir que la naturaleza

8 [https://es.wikipedia.org/wiki/Imaginario\\_social](https://es.wikipedia.org/wiki/Imaginario_social) (último acceso 15.06.2021)

9 <https://theharrispoll.com/new-york-n-y-december-16-2013-a-new-harris-poll-finds-that-while-a-strong-majority-74-of-u-s-adults-do-believe-in-god-this-belief-is-in-decline-when-compared-to-previous-years-as-just-over/> (último acceso 15.06.2021)

está regida por leyes bien definidas, esto no ha sido suficiente para convencer a la gran mayoría de individuos de la sociedad moderna de que se preocupe por tratar de entender, con cierto nivel de profundidad, las bases del conocimiento científico. Pero, aún más difícil ha sido convencer a los gobiernos que inviertan en el desarrollo de la ciencia o educación. Colombia invierte menos del 0,4 % de su PIB en ciencia y tecnología,<sup>10</sup> mientras que Japón e Israel invierten el 3 % y 4 %, respectivamente.

Una causa posible de estos hechos radica en las miradas simplificadas de lo que es la ciencia. Así, por ejemplo, las encuestas de percepción de la ciencia y la tecnología muestran que la gente en gran medida asocia la palabra tecnología con artefactos o aparatos, pero no con conocimiento. Incluso algunos maestros universitarios piensan que existe una barrera entre la ciencia y la tecnología o peor aún entre la ciencia y la sociedad. Solo en el momento en el que se superen las múltiples ideas simplistas sobre la ciencia se podrá valorarla como una actividad humana que no implica solo el trabajo de los científicos sino un entramado de actores políticos, económicos, técnicos, etc., que la hacen tan social como los otros aspectos de nuestra vida [8].

Finalmente, la no aceptación de las evidencias científicas puede ocasionar o empeorar problemas relacionados con el medio ambiente o la sociedad. Cuando no se aceptan las causas del cambio climático, o incluso su existencia, no se hacen políticas para mitigarlo y su impacto en el medioambiente es cada vez más severo e irreversible. Cuando los ciudadanos deciden no vacunarse aduciendo que la vacuna produjo un efecto adverso, o incluso la muerte, en alguna persona vacunada, omite la información estadística objetiva y pone en riesgo las estrategias de salud pública al aumentar la probabilidad de que más personas padezcan la enfermedad.

## Reflexiones sobre el papel de la ciencia en Colombia

En Colombia, como en el mundo, el papel de la ciencia y de los desarrollos tecnológicos ha sido fundamental, a pesar de que somos más consumidores de tecnología y aprendices de conocimiento desarrollado en otros lugares que generadores de ellos. Hacer que en Colombia se fomente la creación de conocimiento y su uso para resolver los problemas que nos apremian no es fácil y requiere mucho tiempo. La corrupción, la carencia de principios

10 <https://www.semana.com/foro/articulo/colombia-invierte-menos-del-04-su-pib-ciencia-tecnologia/265843-3/> (último acceso 15.06.2021)

éticos férreos en muchos ciudadanos, la inequidad social, un deficiente desarrollo económico, la violencia, etc., son grandes barreras para el cambio social que se necesita para implantar una sociedad que valore y haga un buen uso del conocimiento científico. La ciencia debería ayudar a que Colombia sea un país más equitativo, sostenible medioambientalmente y democrático. Históricamente se ha comprobado que una educación de calidad (holística, participativa, moderna, etc.) es una herramienta muy valiosa para contribuir a la solución de los problemas anteriores [9, p. 205].

Por ahora, es positivo que el gobierno nacional fomenta políticas encaminadas al desarrollo de la investigación y mejora de la educación en Colombia. En este sentido, la Visión 2019 de Ciencia, Tecnología e Innovación tiene como propósito “Producir, difundir, usar e integrar el conocimiento para contribuir a la transformación productiva y social del país” [10].

En Colombia se pueden identificar varias experiencias exitosas de la investigación científica. Para comenzar, en 1927, la naciente Federación Nacional de Cafeteros de Colombia destinó el 14 % de su presupuesto para la creación de la “Sección Científica” y en 1938 se creó Cenicafé.<sup>11</sup> Esta institución de investigación ha desarrollado variedades regionales de café resistentes a la roya y más productivas. Se puede afirmar que Colombia está a la vanguardia en investigación científica cafetera y que esta investigación ha sido importante para el desarrollo económico de Colombia [11, p. 479].

La Junta Directiva Nacional de Fedepapa<sup>12</sup> destina recursos para el desarrollo de investigaciones tendientes a dar solución a problemas que aquejan a los productores de papa del país. En ese camino se desarrollan investigaciones con la Universidad Nacional de Colombia para reducir problemas sanitarios en los cultivos, desarrollar clones promisorios, cuantificar los requerimientos nutricionales y determinar la eficiencia de la fertilización en algunas variedades, entre otros aspectos.

Por otro lado, científicos colombianos se han destacado a nivel mundial como, por ejemplo, la doctora colombiana Nubia Muñoz,<sup>13</sup> médica vallecaucana, que fue nominada al premio Nobel de Medicina del año 2008. Sus investigaciones científicas contribuyeron a establecer que el virus del papiloma humano es la principal causa del cáncer cervical y permitieron, además, el desarrollo de la primera vacuna contra el cáncer que haya conocido la humanidad.

La doctora barranquillera Adriana Ocampo Uria,<sup>14</sup> astrónoma y geóloga planetaria, es la comandante de la misión espacial Juno. El objetivo de la sonda Juno es estudiar la atmósfera del planeta Júpiter, su origen, estructura

11 <https://www.cenicafe.org/> (último acceso 15.06.2021)

12 <https://fedepapa.com/> (último acceso 15.06.2021)

13 <https://www.elespectador.com/noticias/actualidad/nubia-munoz/> (último acceso 15.06.2021)

14 <https://solarsystem.nasa.gov/people/1780/adriana-ocampo/> (último acceso 15.06.2021)

y evolución dentro del sistema solar. Además, la doctora Ocampo contribuyó al estudio del cráter de Chicxulub, que se cree que se formó por el impacto de un asteroide que ocasionó la extinción masiva del Cretácico-Terciario.

Rodolfo Llinás Riascos<sup>15</sup> es un médico neurofisiólogo colombiano de reconocida trayectoria a nivel mundial por sus aportes al campo de la neurociencia. Dirigió el programa del grupo de trabajo científico “Neurolab” de la Nasa y ha hecho grandes aportes en fisiología comparada del cerebelo, en el estudio de las propiedades electrofisiológicas intrínsecas de las neuronas y de la relación entre la actividad cerebral y la conciencia.

Salomón Hakim Dow<sup>16</sup> fue un médico e investigador colombiano que centró gran parte de su trabajo en el campo de la neurocirugía y la neurología, sobresaliendo por sus aportes en el campo de la hidrodinámica del sistema nervioso central. Fue el descubridor del síndrome de hidrocefalia normotensiva y el inventor de una válvula para el tratamiento de este.

Pero hay muchos más ejemplos de desarrollos científicos y tecnológicos desarrollados en el país o hechos por colombianos en el exterior.

## ¿Qué es una educación de calidad en ciencias naturales?

Gabriel García Márquez escribió:

Por lo mismo, nuestra educación conformista y represiva parece concebida para que los niños se adapten por la fuerza a un país que no fue pensado para ellos, en lugar de poner el país al alcance de ellos para que lo transformen y engrandezcan. Semejante despropósito restringe la creatividad y la intuición congénitas, y contraría la imaginación, la clarividencia precoz y la sabiduría del corazón, hasta que los niños olviden lo que sin duda saben de nacimiento: que la realidad no termina donde dicen los textos, que su concepción del mundo es más acorde con la naturaleza que la de los adultos, y que la vida sería más larga y feliz si cada quien pudiera trabajar en lo que le gusta, y solo en eso.

[...] Pues somos dos países a la vez: uno en el papel y otro en la realidad. Aunque somos precursores de las ciencias en América, seguimos viendo a los científicos en su estado medieval de brujos herméticos, cuando ya quedan muy pocas cosas en la vida diaria que no sean un milagro de la ciencia [12, pp. 27-28].

15 [https://es.wikipedia.org/wiki/Rodolfo\\_Llin%C3%A1s](https://es.wikipedia.org/wiki/Rodolfo_Llin%C3%A1s) (último acceso 15.06.2021)

16 [https://es.wikipedia.org/wiki/Salom%C3%B3n\\_Hakim](https://es.wikipedia.org/wiki/Salom%C3%B3n_Hakim) (último acceso 15.06.2021)

Si se desea desarrollar una forma de pensar científica en los ciudadanos se debe empezar por ofrecer una educación de calidad. Herbert Gerjuoy dijo que “los analfabetos del siglo XXI no serán aquellos que no sepan leer y escribir, sino aquellos que no sepan aprender, desaprender y reaprender” [13, 697]. Ya que permanentemente se están creando, modificando, reconstruyendo las teorías y ya que surgen nuevos instrumentos científicos, es inútil centrar el aprendizaje de la ciencia en memorizar mucha información. Lo importante es adquirir las competencias básicas para estar aprendiendo, olvidando y reaprendiendo permanentemente.

Teniendo en cuenta que el conocimiento científico es dinámico, la educación en ciencias no puede ser enciclopédica sino debe propender a:

- Desarrollar la capacidad del individuo para estar abierto a varios puntos de vista. Esto quiere decir no ser dogmático.
- Desarrollar tanto la inteligencia emocional, social como la lógico-deductiva (lógico-matemática, física, etc.).
- Desarrollar una forma científica (física) de ver el mundo físico. El aprendizaje de la ciencia se dificulta por el arraigo de los seres humanos al “sentido común” y a reducir problemas complejos a explicaciones trascendentales (místicas) de la naturaleza y del hombre.
- Fomentar una reflexión permanente sobre lo conocido y lo desconocido.
- Desarrollar la capacidad de los individuos para trabajar con sistemas complejos, como son los problemas científicos y sociales. Esto implica que debe ser capaz de trabajar en equipo con individuos de múltiples disciplinas.

Una paradoja de la educación es que tiende a limitar la forma en la que los individuos ven y comprenden el mundo. La educación en ciencias va a ser exitosa en la medida que sepa balancear la ortodoxia y la herejía. De este modo debe inculcar el aprendizaje de las teorías más coherentes y consistentes con los datos experimentales recopilados hasta el momento, pero a la vez debe fomentar la creatividad y mostrar que ninguna teoría es completa o definitiva, ya que es muy poco probable que se pueda obtener toda la información posible sobre un sistema.

Por otro lado, el sistema educativo debe tener en cuenta que hay muchas formas y tiempos para que un individuo aprenda algo (figura 1.3). Muchos erróneamente asocian problemas de aprendizaje a distintas formas de aprender. Deben utilizarse múltiples aproximaciones didácticas si se quiere ayudar de una manera efectiva a un grupo de estudiantes muy diverso a que aprendan ciencias naturales.

Por otro lado, la educación científica debe ser local y, a la vez, global, abordando los conceptos científicos en contextos que resulten significativos



**Figura 1.3.** El sistema educativo tiende a evaluar un número reducido de competencias de los estudiantes y con frecuencia no tiene en cuenta la diversidad de sus habilidades, su entorno sociocultural y sus distintas formas de aprendizaje

para estudiantes de un mundo contemporáneo, en el que es igualmente importante el entendimiento de los problemas globales y de los que tenemos en nuestra ciudad, localidad o vecindario.

Para terminar, es importante resaltar que la educación científica debe mostrar que el conocimiento científico es contingente, cambiante, dinámico e híbrido. Estos términos, que son muy comunes cuando se estudian los sistemas físicos, no son aplicados a la ciencia misma, por lo que la idea que se tiene de su aprendizaje (y muchas veces de ella) es que es estática, fija, certera y única. Valores que los jóvenes del mundo de hoy encuentran cada día más lejanos. Se espera, en este texto, reflejar algo de este cambio necesario.

## Parámetros que controlan las políticas de educación y de ciencia

Para mucho de nosotros es difícil aceptar que las políticas de educación e inversión en ciencias estén con frecuencia más interesadas en la generación de capital o en beneficiar intereses políticos que en la búsqueda de una solución óptima a los problemas de la sociedad. Por ejemplo, muchas personas tienen la impresión de que las farmacéuticas y los sistemas de salud no pretenden encontrar medicamentos o realizar procedimientos que curen las enfermedades, sino que les es más rentable prescribir medicamentos o realizar procedimientos que controlen la enfermedad, de lo que se puede deducir que tratan a los pacientes más como clientes que como seres humanos.

Educar científicos que ayuden al desarrollo económico está muy bien y es absolutamente necesario, pero esto es muy distinto de científicos trabajando para los intereses particulares de multinacionales o estados dogmáticos como los que sustentaron por años que el cigarrillo no era perjudicial para la salud o que el uso de plomo en la gasolina<sup>17</sup> no era nocivo para la salud humana, o como los que trataron de encontrar evidencias científicas de que una raza era superior a otra y los que trabajaron, y trabajan, en el desarrollo de armas químicas.

Una certeza a lo largo de la historia de la humanidad es que el mercado, los conflictos políticos y la guerra han sido los grandes impulsores de la ciencia en los últimos dos siglos. Es un hecho bien documentado que el lanzamiento del Sputnik en 1957 generó una revolución en la forma como se enseñaban las ciencias en Estados Unidos. El miedo al socialismo y a los grandes desarrollos científicos de la Unión Soviética hizo que el gobierno de Estados Unidos se replanteara, por ejemplo, las consecuencias de no enseñar la teoría de evolución en los colegios. El primer computador que se construyó se hizo con el objeto de descifrar la máquina nazi de codificación de mensajes llamada “Enigma” y el internet se desarrolló primero como aplicación militar. Finalmente, la carrera armamentista durante la Guerra Fría fue la impulsora de los grandes avances relacionados con la tecnología espacial y las telecomunicaciones. Un capítulo aparte son el desarrollo de las armas químicas en la Primera Guerra Mundial y de la bomba atómica en la Segunda.

En general, la formación de los científicos naturales en ciencias humanas es precaria y ellos y ellas muchas veces están más interesados en cosas tan banales como el prestigio, el número de publicaciones o ganarse el Nobel, más que en ver las implicaciones positivas y negativas de su quehacer científico en la sociedad. Si se desea que el trabajo científico no esté únicamente supeditado por los intereses particulares es necesario que los científicos tengan una formación en ciencias humanas (antropología, sociología, filosofía, etc.) para que comprendan mejor las implicaciones sociales, económicas y éticas de su trabajo. No solo hay que educar al público en temas relacionados con la ciencia, también hay que educar a los científicos en temas relacionados con la sociedad. Todo científico debe cuestionarse, por ejemplo, ¿cuáles son las implicaciones éticas y sociales de las investigaciones en ingeniería genética? ¿Por qué hay que desarrollar armas químicas? ¿Cuántos desechos tóxicos para el medio ambiente está produciendo una industria dada? ¿Qué tan profundos son mis conocimientos y qué tantas competencias tengo para afrontar un tema de investigación?



## Ética en la investigación científica

Si bien los parámetros de comportamiento éticos son culturales y lo que es correcto o incorrecto en el comportamiento humano es con frecuencia muy relativo, incluso dentro de un mismo grupo social, es importante cuestionar el papel de la ética en la investigación científica.

Los nuevos productos químicos pueden tener consecuencias nefastas, como los fluorocarbonados que destruyeron gran parte de la capa de ozono del planeta, el tetraetilo de plomo que contaminó el planeta con plomo al ser utilizado como aditivo de la gasolina por muchos años, el uso indiscriminado de los antibióticos que generó que muchas bacterias patógenas desarrollaran resistencia a ellos, o el indiscriminado vertimiento de metales pesados a diferentes ecosistemas que ha ocasionado grandes problemas de salud pública.

Las investigaciones biomédicas y en ingeniería genética están permanentemente cuestionadas por sus implicaciones éticas. Se cuestiona, por ejemplo, el uso de animales (incluido el *Homo sapiens*) para hacer experimentos de laboratorio, la modificación genética de organismos, la investigación en medicamentos psicoactivos o el desarrollo de medicamentos que alteren el comportamiento humano como los que tratan el Trastorno por déficit de atención e hiperactividad (TDAH).

Si bien la investigación en organismos transgénicos ha incrementado nuestra capacidad de producir alimentos y ha permitido el desarrollo de muchos tratamientos contra diversas enfermedades, estos organismos también pueden afectar los ecosistemas en los que proliferen, afectar la salud humana de formas imprevistas o fortalecer monopolios económicos, ya que se tienen patentes sobre ellos.

Todas estas investigaciones pueden tener profundas implicaciones en la sociedad. Por ejemplo, piénsese qué pasaría si tan solo un grupo de humanos tiene acceso a tratamientos médicos encaminados a aumentar la expectativa de vida, o a que hagan al ser humano menos propenso a enfermedades o a potenciar sus habilidades mentales y físicas. El presupuesto de que todos los seres humanos son iguales, que es relativamente reciente en la historia, no sería válido. Se viviría en una sociedad en la que habría ciudadanos de primera y segunda categoría, desde el punto de vista genético, o la humanidad se podría dividir en dos razas, e incluso en especies distintas.

Otro presupuesto de la sociedad es que todos los seres humanos son libres. Si bien muchos filósofos han llegado a la conclusión de que la libertad es una ilusión, desde un punto de vista más pragmático se podría pensar únicamente en los hechos que pueden restringir o condicionar la capacidad de decisión de los seres humanos. Lo cierto es que muchos desarrollos tecnológicos y científicos condicionan nuestra capacidad de actuar o decidir libremente como las drogas psicoactivas, el alcohol, la publicidad o la gran

cantidad de noticias falsas que circulan por internet. Uno de los casos más conocidos es el uso excesivo de metilfenidato, Ritalina, para “tratar” a niños con TDAH.<sup>18</sup> Este medicamento se usa especialmente en Estados Unidos [14], Canadá, Australia y Latinoamérica. Otro caso que vale la pena mencionar es el incremento de drogas psicoactivas sintéticas. En este caso se usa el conocimiento en química orgánica para la síntesis de drogas recreativas. Apelando a la libertad del ser humano este tipo de investigación parece ser una actividad legítima, pero el consumo de estas drogas hace que el individuo pierda parte de su libertad, ya que bajo el efecto de estas drogas se pierde capacidad de decisión y raciocinio, lo que expone al individuo a peligros tales como robos, violaciones o accidentes de tráfico, e incrementa la posibilidad de contagiarse de hepatitis B o VIH.

El conocimiento científico no es malo o bueno, pero sí es muy útil para hacer cosas buenas o para hacer gran daño a individuos, a la sociedad o al medio ambiente. En principio ninguna investigación científica debe estar vetada. Lo que debe estar controlado es cómo llevar a cabo las investigaciones científicas y el uso de muchos desarrollos científicos y tecnológicos. El problema es definir quién decide qué cosas deben ser sujetas a control y regulación, y cómo se va a hacer ese control sin producir efectos adversos. Recuérdese que en el pasado la iglesia católica vetó la investigación en astronomía y llevó a la hoguera o procesó a muchos astrónomos. Los nazis realizaron estudios científicos en los que sometieron a un trato inhumano a muchos individuos. En Tuskegee, Alabama, para el desarrollo de medicamentos contra la sífilis, se realizaron experimentos con humanos que actualmente serían catalogados como violadores de los derechos humanos, y la CIA entre 1957 y 1964 llevó a cabo el proyecto MK Ultra que buscaba encontrar maneras de controlar la mente. Claramente estos dos proyectos sometieron a humanos a experimentos no consentidos y afectaron de manera grave e irreversible la salud de muchos individuos. Durante la dictadura de Stalin en la antigua Unión Soviética se negó la evolución y se persiguió a aquellos que apoyaban esa teoría (caso Lysenko) y, durante el Gobierno Nazi en Alemania, se popularizó la idea de que existía una ciencia alemana superior a cualquier otra.

Finalmente, otro aspecto en el que el comportamiento ético debe ser considerado al interior de las ciencias es el de los derechos de autor, el plagio y el reporte de descubrimientos o datos falsos por parte de científicos, como ya se discutió anteriormente. Unos de los escándalos científicos más sonados fue el protagonizado por Jan Hendrik Schön en la primera década del siglo XXI, quien fue encontrado culpable de 16 delitos como falsificar, duplicar y borrar datos científicos. Como consecuencia de este hecho, 8 artículos de él en la revista *Science* y 7 en la revista *Nature* fueron retirados.

18 [https://www.bbc.com/mundo/noticias/2010/12/101202\\_onu\\_uruguay\\_ritalina\\_rg](https://www.bbc.com/mundo/noticias/2010/12/101202_onu_uruguay_ritalina_rg) (último acceso 15.06.2021)

Tal vez la premisa ética que deberían seguir todos los científicos es siempre analizar las consecuencias negativas de su trabajo en la sociedad y el medio ambiente, y pensar más en el bien común que en el particular. Por otro lado, las instituciones académicas deberían valorar más la calidad del trabajo de los científicos que la cantidad, y las instituciones educativas deberían tener formas objetivas de evaluación periódica del quehacer científico y académico de los docentes.

## Conclusiones

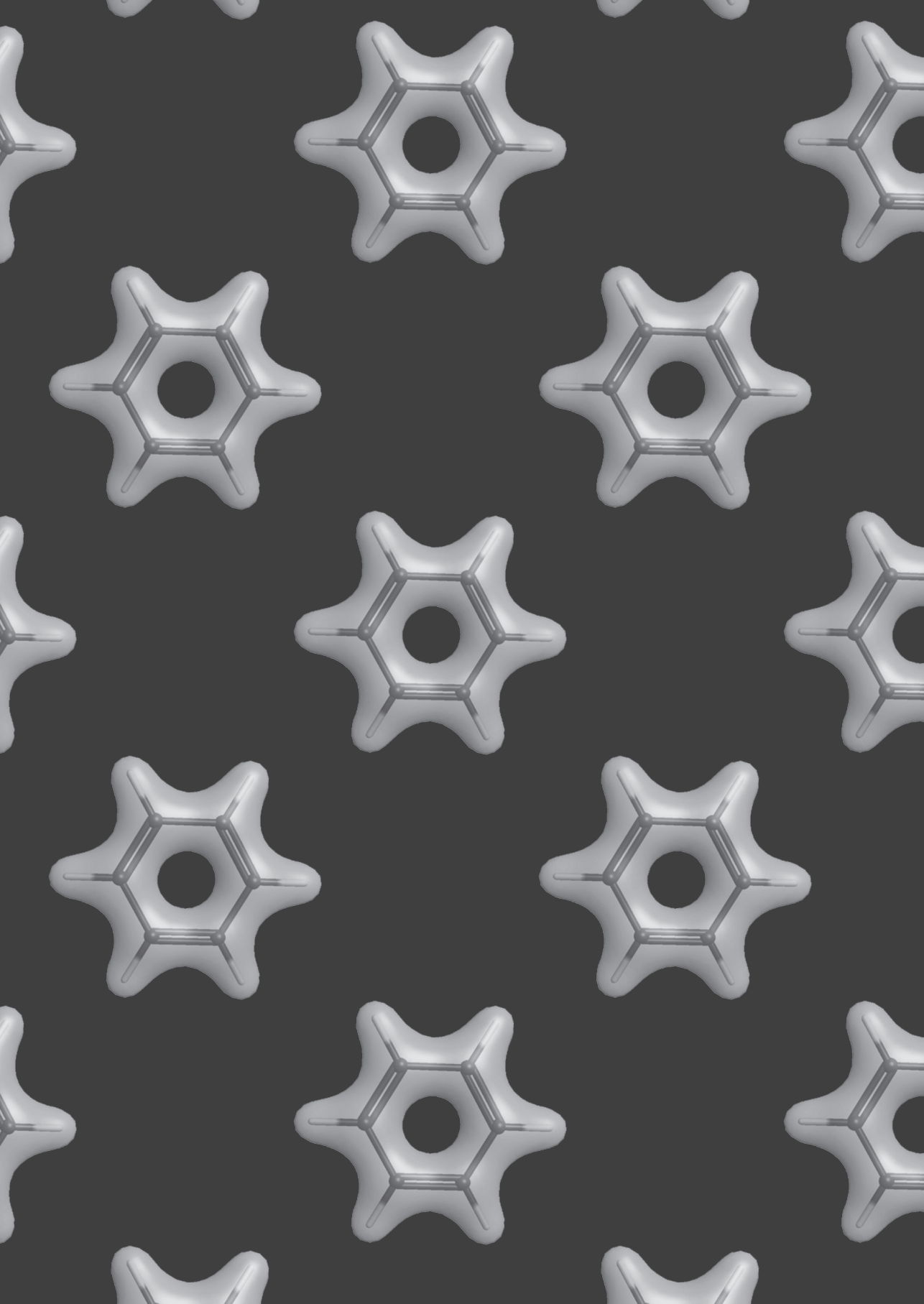
Es más que evidente que la ciencia tiene un papel primordial en la sociedad moderna y que sin una inversión y políticas apropiadas en ciencia, tecnología y educación los países están condenados a la pobreza y al rezago. Es importante que la ciencia no se enseñe de manera idealizada, como si fuera una actividad humana que busca la verdad, y que los científicos no se vean como una especie de sabios incapaces de errar. La ciencia y los científicos siempre se desarrollan en un contexto político, social y cultural que los influye. La ciencia es una actividad humana que mediante la permanente experimentación y creación de teorías trata de predecir y explicar los fenómenos naturales con incertidumbres en las predicciones y medidas de las distintas propiedades físicas cada vez más bajas.





Capítulo *dos*

**Teoría  
cinético-molecular  
de la materia**



## Objetivos de aprendizaje

Al final de este capítulo el lector debe ser capaz de utilizar la teoría cinético-molecular de la materia como una herramienta que le ayude a racionalizar un gran número de propiedades de la materia y, lo que es más importante, a encontrar correlaciones entre ellas. Se espera que este capítulo contribuya a asimilar, afianzar y profundizar en los estudiantes, o lectores, los conceptos de energía, materia, partícula elemental, átomo, molécula, enlace químico y estructura química.

## Introducción

Richard Feynman en sus lecturas de física escribió:

Si en algún cataclismo fuera destruido todo el conocimiento científico y solamente pasara una idea a la generación siguiente de criaturas, ¿cuál enunciado contendría el máximo de información en el mínimo de palabras? Yo creo que es la *hipótesis atómica* (o el hecho atómico, o como quiera llamarlo), que *todas las cosas están formadas por átomos (pequeñas partículas que se mueven con movimiento perpetuo, atrayéndose unas a otras cuando están separadas por una pequeña distancia, pero repeliéndose cuando se las trata de apretar una contra otra)*. En esta sola premisa, verán ustedes, hay una cantidad enorme de información referente al mundo, si se aplica un poco de imaginación y razonamiento [15, p. 1-3].

Si bien las palabras de Feynman son contundentes, a estas se les pueden agregar las siguientes premisas para tener una visión más completa de cómo el hombre concibe el universo en el siglo XXI:

- Toda transformación o proceso en el universo está regido por leyes bien definidas.
- Todo lo que existe está constituido por un solo ente cuya cantidad total en el universo es constante. Este ente se presenta en muchas formas, pero todas ellas se pueden transformar unas en otras. A este ente se le dio el nombre de energía. De este modo, se puede decir que *el universo está hecho de espacio<sup>19</sup> y energía únicamente*.
- Los procesos en el universo tienen una dirección preferencial. El universo tiende hacia el equilibrio térmico, químico y mecánico. En otras palabras, se podría decir que los sistemas aislados tienden hacia estados más probables, que son aquellos en los que no hay gradientes de temperatura, potencial químico o presión.

Los químicos utilizan las premisas anteriores para tratar de entender, prever y manipular los fenómenos naturales relacionados con la “transformación de la materia”.

Teniendo en cuenta los hechos anteriores se podría definir la química como la ciencia que estudia tanto la composición, estructura, estabilidad y propiedades macroscópicas y microscópicas de sistemas conformados por átomos. Los átomos son sistemas estables conformados por partículas fundamentales de materia fermiónica, que se caracterizan por tener un núcleo positivo (conformado por protones y neutrones) y electrones, cuya carga es negativa, alrededor de él. La química estudia además la *dirección* y la *velocidad* en las que ocurren los procesos químicos y los flujos y transformaciones de *energía* asociados a ellos.

Este capítulo pretende mostrar que la teoría cinético-molecular de la materia es el marco conceptual más transversal que permite “explicar”, comprender y manipular las reacciones químicas y muchas propiedades físicas de la materia. Esta teoría se basa en el hecho de que la materia está compuesta por partículas, llamadas átomos o moléculas en movimiento que interactúan entre ellas mediante fuerzas (eléctricas primordialmente).

---

19 El espacio físico o espacio-tiempo, hasta donde se sabe, es tetradimensional, cerrado y, por tanto, finito. Es el medio por el cual se transmiten o se desplazan las distintas formas de energía y permite desarrollar la noción de proximidad entre dos entes compuestos de energía y la noción de tiempo.



## Partículas en movimiento perpetuo: movimiento browniano

Cuando se observan las partículas de humo a contra luz o partículas sólidas suspendidas en agua al microscopio, se observa que estas se mueven de manera aleatoria. Esta observación fue manifestada por primera vez en 1785 por Jan Ingenhousz, al observar partículas de carbón suspendidas en alcohol, y después por el biólogo y botánico escocés Robert Brown en 1827, al observar al microscopio partículas de polen suspendidas en agua. La explicación de este fenómeno a partir de la teoría cinético-molecular de la materia fue hecha por Albert Einstein en 1905.

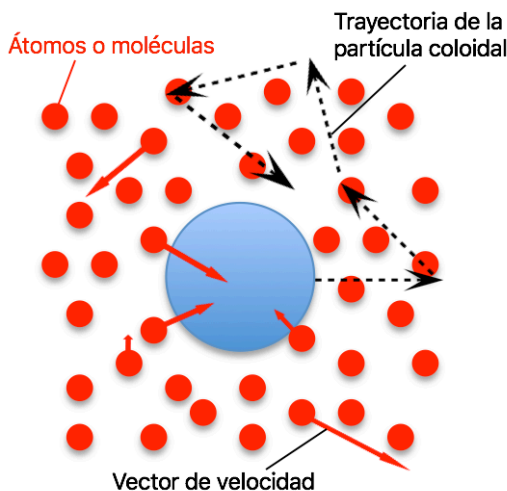
La explicación del movimiento aleatorio de partículas microscópicas suspendidas en un fluido parte de suponer el hecho de que estas son bombardeadas por las moléculas, o átomos, en movimiento que componen el fluido (figura 2.1). Por otro lado, el movimiento perpetuo de las partículas es tan solo una evidencia más de la validez de las leyes de Newton. Dicho movimiento se debe a la ley de inercia, el movimiento aleatorio y a la ley de conservación del momento, que se aplica cuando las partículas chocan entre ellas.

A medida que las partículas coloidales son más pequeñas disminuye la probabilidad de que en un instante dado todos los impactos que sufre la partícula se cancelen unos a otros, por tanto, se observa un impulso neto que se manifiesta en una aceleración<sup>20</sup> momentánea de la partícula. Además, las partículas más livianas al chocar con las moléculas del fluido pueden ser aceleradas más fácilmente, ya que tienen menos inercia. Tanto la difusión como la ósmosis se deben al movimiento browniano.

El descubrimiento del movimiento browniano, y más específicamente su explicación a partir de la teoría cinético-molecular de la materia, es posiblemente el hecho más convincente que permitió a la comunidad científica de principios del siglo xx aceptar finalmente la teoría atómica de la materia. Hay que recordar que antes del siglo xx la teoría atómica no era aceptada por la mayoría de la comunidad científica, especialmente por parte de los físicos. Entre los químicos la teoría atómica se veía más como un modelo útil para hacer cálculos estequiométricos y para calcular las masas atómicas relativas que como un modelo que realmente representara la estructura de la materia.

A finales del siglo xix la descripción atomista-mecánica de los fenómenos físicos y químicos fue rechazada vehementemente por la mayoría de la comunidad científica [16]. Existieron tres líneas principales a través de las cuales se plantearon las objeciones:

20 La aceleración es el cambio de la velocidad de un cuerpo en el tiempo. Como la velocidad es un vector, esta puede cambiar de magnitud o de dirección.



**Figura 2.1.** Esquema de una partícula sometida a impactos permanentes por parte de moléculas del fluido que las contiene

- La postura filosófica predominante en la época era la positivista, que creía que el objetivo de la ciencia era la búsqueda de “leyes” compactas que no contuvieran aspectos ocultos o inobservables. Por lo cual, se consideró con escepticismo el postulado de la existencia de moléculas y de su movimiento como fundamento “oculto” del comportamiento de la materia y de las leyes de la termodinámica.
- Otra línea planteaba un rechazo a la idea de que todos los fenómenos pudieran reducirse a esquemas o descripciones mecánicas. Este argumento se basaba en el descubrimiento de numerosos fenómenos ópticos, térmicos, eléctricos y magnéticos que indicaban, aparentemente, que una gran parte de los fenómenos del universo no requerían de descripciones mecánicas.
- Ostwald, junto con otros físicos y químicos, hacían parte de una corriente ontológica llamada el energetismo. Este punto de vista partía de la negación del reduccionismo mecanicista y, por el contrario, sustentaban el análisis de la naturaleza en la termodinámica, en la cual los procesos naturales se concebían tan solo como transformaciones de la energía. De este modo, la realidad última no era la materia sino la energía y, como la concebían continua, no había razón para aceptar una teoría discreta de la materia.

Pero aún más importantes que estas objeciones “filosóficas” fueron las críticas “técnicas” sobre la consistencia de la teoría. Un aspecto, ya notado por J. C. Maxwell en correspondencia dirigida a W. Thompson, llamó la atención de Boltzmann en 1876-1877, a través de un artículo y de discusiones con Joan Loschmidt (1821-1895). Dicha objeción se relacionaba con la capacidad de la teoría para describir adecuadamente la irreversibilidad de los fenómenos térmicos, esta es la llamada objeción de reversibilidad [16].

Boltzmann afirmaba que un gas que inicialmente tuviera una distribución de velocidades apartada de la de equilibrio debería evolucionar monótonamente hacia esta y una vez alcanzado el equilibrio el sistema debería permanecer allí. A partir de las leyes de la mecánica era difícil comprender cómo los procesos reversibles mecánicos asociados a los átomos podrían dar cuenta de los procesos irreversibles de los sistemas macroscópicos o del por qué los sistemas aislados de paredes rígidas tienden al equilibrio termodinámico.

Por otro lado, el enfoque estadístico de la teoría cinético-molecular de la materia no les gustaba a muchos científicos del siglo XIX ya que consideraban que las leyes de la física debían ser completamente deterministas. Pero el tiempo mostró que ver la naturaleza desde un punto de vista estadístico es más fructífero ya que, entre otros hechos, abrió el camino al desarrollo de teorías como la termodinámica estadística y la mecánica cuántica.

Todas estas objeciones se basaban en el hecho de asumir que toda ecuación dinámica se puede resolver analíticamente y de que se conocen con exactitud las condiciones iniciales de cada partícula del sistema. Ahora se sabe que esas suposiciones son falsas, ya que la teoría cuántica mostró que las propiedades dinámicas de una partícula en un sistema no se pueden conocer con absoluta precisión y la teoría del caos demostró que la evolución en el tiempo de sistemas gobernados por ecuaciones diferenciales no lineales era muy sensible al valor de las condiciones iniciales. Este hecho es lo que se conoce como efecto mariposa. El error del siglo XIX fue suponer que las interacciones entre los átomos se podían describir mediante la mecánica newtoniana.

Lo paradójico fue que la aceptación por parte de la comunidad científica de la teoría atómica se dio cuando se entendió que la materia era otra forma de energía y que los átomos eran sistemas complejos conformados por partículas subatómicas (es decir que los átomos no eran indivisibles). Si se piensa un poco, entender la materia como compuesta de partículas indivisibles, inmodificables en el tiempo y en perpetuo movimiento es un modelo muy alejado de las evidencias empíricas de la vida diaria y sentido común. Finalmente, los científicos que rechazaron las teorías atómicas del siglo XIX resultaron teniendo más razón que los atomistas, cuyos postulados a la postre resultaron ser falsos en su mayoría. Con este ejemplo se ve cómo una crítica permanente de las teorías científicas es fundamental para su evolución y consolidación.

Al final de toda esta discusión, las inquietudes más importantes que habría que resolver son:

- ¿Qué es un átomo?
- ¿Cuál es la causa del movimiento de los átomos y las moléculas?
- ¿Por qué la energía que se puede manipular se manifiesta principalmente en forma de partículas subatómicas de masas bien definidas y en “paquetes de energía” llamados fotones?

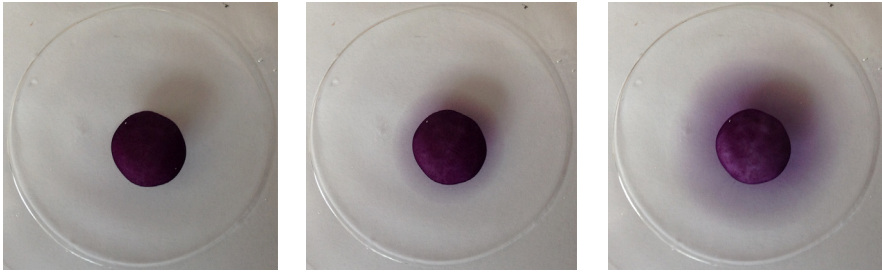
Se recomienda al lector que trate de responder estas preguntas antes de seguir leyendo este texto.

## Más pruebas del movimiento de las partículas: la difusión molecular

Si se ponen en comunicación mediante una válvula dos recipientes que contienen gases distintos y se abre la válvula, se observa que después de un tiempo los gases se mezclan debido a un proceso conocido como difusión. La difusión molecular es un proceso físico *irreversible* en el que partículas, átomos o moléculas tienden a distribuirse en todo el volumen disponible debido al movimiento aleatorio al que están sometidas. De este modo, si existe una concentración de partículas no homogénea el sistema evolucionará hasta que las partículas se dispersen en todo el volumen lo más homogéneamente posible. El estado más probable de un número muy grande de partículas que se mueven aleatoriamente es aquel en el que las partículas estén homogéneamente distribuidas en todo el volumen. Por tanto, la difusión es producto de la segunda ley de la termodinámica que dice que los sistemas tienden a evolucionar hasta alcanzar el estado más probable, que en este caso es aquel en el cual no hay gradientes de potencial químico.

La figura 2.2 muestra que el colorante de un dulce en contacto con agua tiende a distribuirse homogéneamente en todo el volumen de agua mediante el proceso de la difusión. Es importante resaltar que durante el proceso de la difusión se forman gradientes de concentración, que son diferencias de concentración en distintos puntos del espacio. De este modo, también se podría decir que la difusión se da porque existen gradientes de concentración que, en la figura 2.2, se manifiestan en forma de un cambio gradual de la intensidad del color desde la superficie del dulce al interior del líquido.

Tanto la difusión como el movimiento browniano son evidencias experimentales de que las partículas (átomos libres, moléculas, partículas microscópicas, etc.) se mueven y chocan entre ellas, permanentemente y en forma aleatoria.

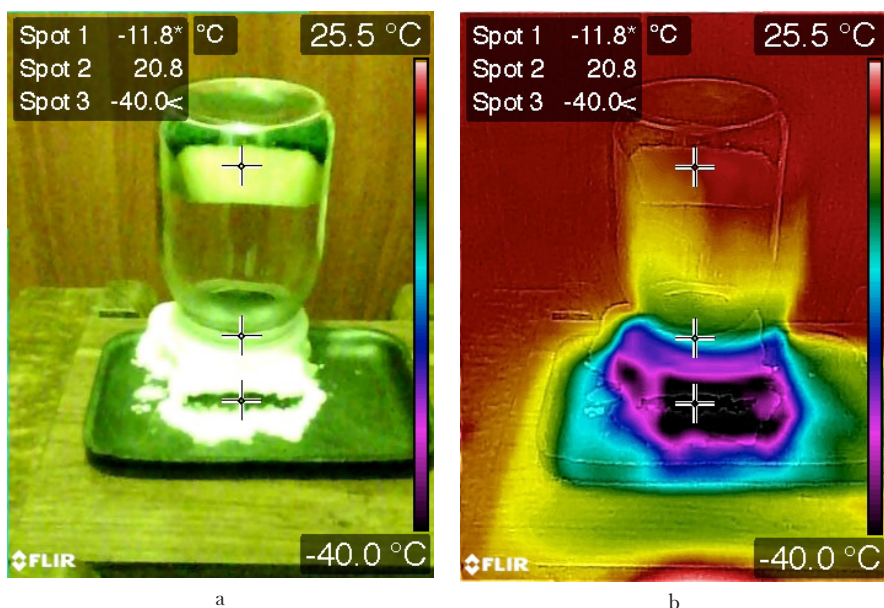


**Figura 2.2.** Secuencia en el tiempo de la difusión del colorante de un dulce en agua

## ¿Cómo detectar las partículas elementales o átomos en movimiento?

Una forma sencilla de detectar las partículas elementales que vienen del espacio exterior o se forman en la atmósfera por descomposición de los rayos cósmicos es a través de la cámara de niebla mostrada en la figura 2.3. Básicamente, al formar un gradiente de temperatura en presencia de alcohol isopropílico gaseoso, en alguna región del espacio, se forma una zona en la que hay un sobrepotencial muy grande para el fenómeno de nucleación (gas supersaturado) y la probabilidad de formación de pequeñas gotas de isopropanol es alta. Al pasar las partículas cargadas o átomos ionizados se induce la nucleación y la formación de gotas por las cuales pasa la partícula. De este modo las partículas dejan una estela de pequeñas gotas que muestra que efectivamente se mueven en línea recta (figura 2.4a) o son desviadas de su trayectoria al chocar con otras (figura 2.4b).

Para ver las partículas, la cámara de niebla se debe colocar en un lugar oscuro e iluminar por un lado para poder ver la dispersión de la luz (efecto Tyndall) y de este modo visualizar más fácilmente las partículas al cruzar. Se debe tener en cuenta que cerca del ecuador la concentración de partículas ionizadas es más baja que cerca de los polos terrestres porque el campo magnético de la Tierra tiende a desviarlas hacia estos. Por tanto, en los países que quedan cerca del ecuador, se puede tardar algunos minutos en observar una partícula cruzar por la zona de supersaturación.



**Figura 2.3.** Cámara de niebla casera. Está compuesta por un recipiente transparente tapado y colocado en forma invertida sobre un plato negro, que a su vez está encima de un bloque de hielo seco. Al interior del recipiente y en la parte superior se coloca una espuma impregnada de alcohol isopropílico. La imagen de la derecha muestra la imagen térmica de la cámara de niebla en la que se aprecia el gradiente de temperatura



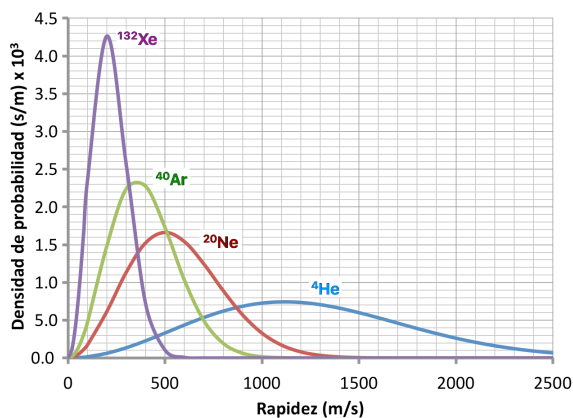
**Figura 2.4** Estelas que dejan algunos iones o partículas elementales al pasar por la cámara de niebla: trazas posiblemente de un muón (a) y de un electrón o un positrón (b)

## Explicación de la presión de un gas mediante la teoría cinético-molecular

Según la teoría cinético-molecular de la materia, un gas se puede ver como un sistema compuesto por un gran número de partículas (átomos o moléculas) en movimiento, que constantemente están chocando entre ellas o contra las paredes del recipiente que las contiene. Es claro que no todas las partículas deben tener la misma velocidad (como magnitud vectorial) ya que los constantes choques hacen que se intercambie momento de múltiples formas entre las partículas. Sin embargo, las propiedades macroscópicas del gas, como la presión o la temperatura, están bien definidas en el sistema ya que se relacionan con el comportamiento promedio de un conjunto muy grande de partículas. Se puede afirmar, de este modo, que las propiedades macroscópicas del gas son producto del comportamiento colectivo al azar de estructuras microscópicas y que las propiedades macroscópicas son básicamente un promedio de alguna propiedad de los átomos individuales.

Si se asume que cada partícula de un gas tiene una velocidad y dirección diferente, hay que determinar la probabilidad de que una partícula tenga una velocidad (vista como magnitud y no como vector) que esté en un intervalo dado de velocidades o, lo que es lo mismo, determinar la función de densidad de probabilidad en función de la velocidad.

La figura 2.5 muestra la distribución de la densidad de probabilidad en función de la velocidad para algunos gases nobles a 300 K. Esta distribución se llama distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann. A partir



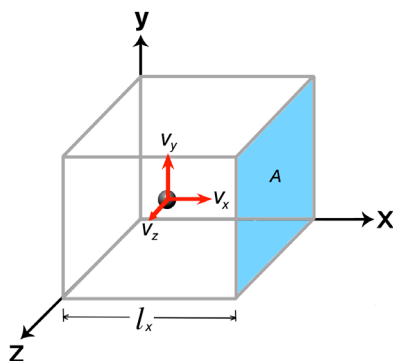
**Figura 2.5.** Distribución de la densidad de probabilidad Maxwell-Boltzmann en función de la rapidez a la que se desplazan algunos gases nobles a 300 K

de esta figura es posible ver que las partículas pesadas tienden a moverse a velocidades más bajas que las partículas livianas. Por otro lado, se observa que el rango de velocidades de las partículas es muy amplio (de 0 a  $2500 \text{ m s}^{-1}$ ) y que, en general, la velocidad promedio es muy alta (superior a la velocidad del sonido).

Ahora vamos a tratar de deducir la ecuación de estado de un gas ideal a partir de las leyes de Newton y la teoría cinético-molecular de la materia. En primer lugar, vamos a suponer que tenemos un gas en un recipiente cuyas moléculas se mueven a velocidades distintas y chocan en numerosas ocasiones con las paredes del recipiente ejerciendo *una fuerza promedio constante* sobre las mismas. Teniendo en cuenta que las partículas se mueven en cualquier dirección, se puede describir el vector velocidad de acuerdo con sus componentes  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$ . Es posible asumir que los choques entre las partículas, y entre ellas y la pared, son elásticos. Esto quiere decir que, si una partícula colisiona con la pared en dirección  $x$  con la componente de velocidad  $v_x$ , esta rebotará en la misma dirección invirtiendo el sentido del movimiento y manteniendo la magnitud de la velocidad o, en otras palabras, que la componente de la velocidad en  $x$  después del choque será  $-v_x$ . En los choques elásticos la energía cinética se conserva. Teniendo en cuenta la ley de conservación del momento lineal, se puede calcular la cantidad de momento transferido a la pared por una colisión (figura 2.6),  $\Delta p$ , que es igual a la cantidad de momento inicial menos el final de la partícula que choca, ya que la pared se asume estática o con momento cero antes del choque. Matemáticamente se expresa como:

$$\Delta p = mv_x - (-mv_x) \quad \text{Ec. 2.1}$$

$$\Delta p = 2mv_x \quad \text{Ec. 2.2}$$



**Figura 2.6.** Esquema de la colisión de una partícula con una pared



Si se define  $\Delta t$  como el tiempo promedio entre dos choques consecutivos de una partícula dada con la pared y  $m$  como la masa de las partículas que conforman el gas, la fuerza promedio ( $F$ ) ejercida por una partícula en la pared entre choque y choque es igual a:

$$F = ma = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\frac{2l_x}{v_x}} = \frac{mv_x^2}{l_x} \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde  $l_x$  es la longitud del recipiente que contiene el gas en dirección  $x$ . Si se define  $A$  como el área de la pared en la que están impactando las partículas (figura 2.6), la suma de todas las fuerzas ejercidas por las partículas individuales dividida por el área da la presión del gas sobre la pared. De este modo la presión ( $P$ ) está dada por:

$$P = \sum \frac{F}{A} = \sum \frac{mv_x^2}{l_x A} = \frac{m}{V} \sum v_x^2 \quad \text{Ec. 2.4}$$

donde  $V$  es el volumen del recipiente. Ahora bien, la velocidad total de la partícula ( $v$ ) al cuadrado es la suma de los cuadrados de sus componentes:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad \text{Ec. 2.5}$$

Y el promedio de la velocidad de las partículas al cuadrado  $\overline{v^2}$  es igual a:

$$\overline{v^2} = \frac{\sum v^2}{N} = \frac{1}{N} [\sum v_x^2 + \sum v_y^2 + \sum v_z^2] \quad \text{Ec. 2.6}$$

donde  $N$  representa la cantidad de partículas que conforman el gas. La sumatoria de las distintas velocidades en una dirección dada debe ser independiente de la dirección ya que las partículas no tienen un movimiento preferencial en ninguna dirección. De este modo la ecuación anterior queda reducida a:

$$\overline{v^2} = \frac{3}{N} [\sum v_x^2] \quad \text{Ec. 2.7}$$

Si se reemplaza la ecuación anterior en la ecuación de presión se obtiene:

$$P = \frac{m\overline{v^2}}{3V} N \quad \text{Ec. 2.8}$$

La ecuación anterior muestra que la presión de un gas es directamente proporcional al número de partículas e inversamente proporcional al

volumen. Si se utiliza el resultado de la termodinámica estadística que relaciona la *energía cinética* ( $E_c$ ) *promedio de las partículas con la temperatura*:

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad \text{Ec.2.9}$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $m$  la masa de un átomo o molécula que conforma el gas. Se puede concluir que la presión es igual a:

$$P = \frac{kT}{v} N \quad \text{Ec. 2.10}$$

que es finalmente la ecuación de estado de un gas ideal. Esta ecuación fue encontrada por primera vez de manera empírica, pero como se vio en los párrafos anteriores se puede deducir a partir de la teoría cinético-molecular de la materia y la termodinámica estadística. Como el número de partículas  $N$  es igual a la cantidad de sustancia (o número de moles,  $n$ ) por el número de Avogadro ( $N_A$ ) se puede llegar finalmente a la ecuación:

$$P = \frac{kT}{v} n N_A = \frac{RTn}{v} \quad \text{Ec.2.11}$$

La constante  $R$  ( $k.N_A$ ) se conoce como la constante de los gases, pero en realidad es una constante fundamental de la naturaleza (la constante de Boltzmann por el número de Avogadro) que aparece en la descripción de las propiedades de la materia en cualquier estado (sólido, líquido, gaseoso, plasma, etc.).

## Separando las sustancias puras en los elementos químicos que la componen: la electrólisis del agua

¿Cómo se pueden descomponer las sustancias puras en los elementos químicos que la componen? Uno de los experimentos más simples que muestra que las sustancias puras están compuestas por elementos químicos y que estos están mezclados en proporciones bien definidas en las sustancias puras es la electrólisis del agua.<sup>21</sup> Cuando se hace pasar una corriente eléctrica

entre dos electrodos de platino sumergidos en una disolución de un electrolito inerte, como NaOH, en agua y el potencial entre los dos electrodos es superior a 1,23 V, se puede descomponer el agua en los elementos que la constituyen, que son hidrógeno y oxígeno (figura 2.7). Las ecuaciones químicas que describen la electrólisis del agua son:



donde  $e$  representa un electrón o una mol<sup>22</sup> de electrones, según sea el caso.

Este experimento muestra varias características importantes de la estructura y comportamiento de la materia como, por ejemplo:

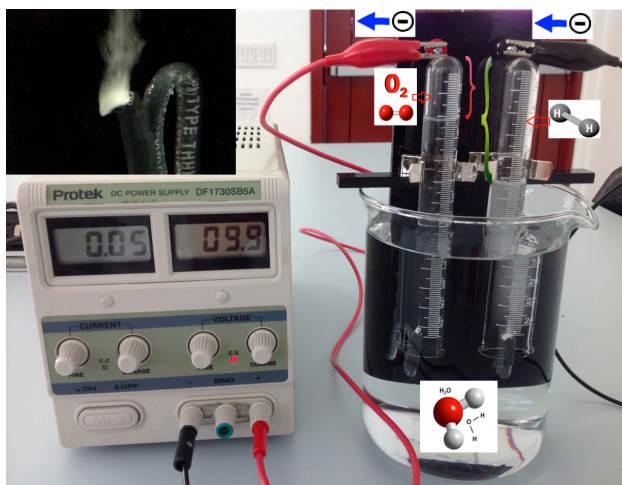
- Hay una conexión entre la electricidad y la transformación de la materia: la cantidad de gas producido (en moles) es proporcional a la carga total que fluyó por los electrodos. La carga total (en culombios, C) es el producto de la corriente eléctrica en amperios ( $C\ s^{-1}$ ) por el tiempo (en segundos, s) que transcurrió durante la formación de los gases.<sup>23</sup>
- A las mismas condiciones de temperatura y presión, la proporción en volumen de hidrógeno y oxígeno producidos en estado gaseoso es exactamente 2:1. Lo que quiere decir que la proporción de moléculas de hidrógeno a moléculas de oxígeno producidas también es exactamente 2:1, debido a que el volumen es proporcional a la cantidad de sustancia (o número de moles) según la ecuación de los gases ideales (ecuación 2.11). Esto quiere decir que la proporción de átomos de hidrógeno con respecto a la de átomos de oxígeno en una molécula de agua es constante (2:1). Los experimentos de electrólisis en los cuales se producen gases son muy útiles para hallar las fórmulas moleculares de los compuestos químicos.

La naturaleza de los gases producto de la electrólisis del agua se puede comprobar mediante la reacción de combustión del hidrógeno (figura 2.8a) y mediante la intensificación de la llama, al menos por un instante, en presencia de alta concentración de oxígeno (figura 2.8b). Al acercar un cerillo encendido a la boca de un tubo de ensayo invertido que contiene hidrógeno ocurre una pequeña explosión, lo que manifiesta la presencia de

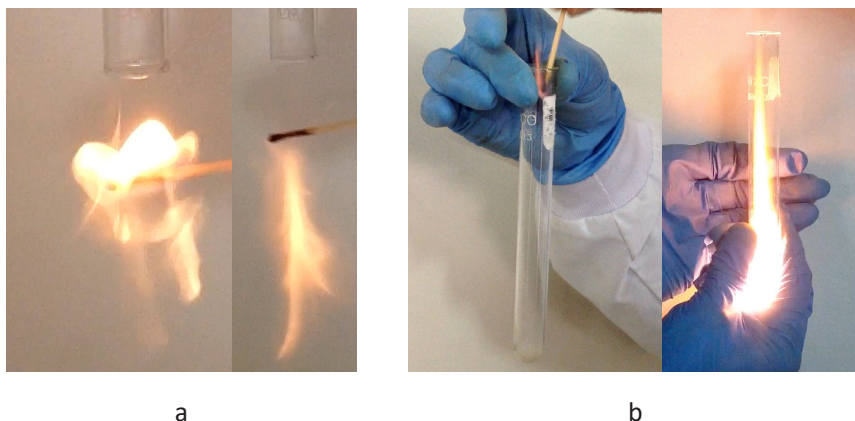
22 Una mol de cosas o elementos idénticos equivale a  $6,02214129(27) \times 10^{23}$  unidades.

23 <http://168.176.239.58/cursos/ciencias/quimica-applet/electrolisis/ele.html> (último acceso 15.06.2021)

un gas altamente reactivo que reacciona con oxígeno mediante un proceso exotérmico. Nótese que la llama de hidrógeno no se ve a simple vista. El color amarillo es producto de la combustión de la parafina y la celulosa que hace parte del cerillo.



**Figura 2.7.** Experimento de electrólisis del agua. La imagen en la parte superior izquierda muestra una ampliación del cátodo en el que se aprecia la formación de burbujas de hidrógeno



**Figura 2.8.** Reacciones de los gases producto de la electrólisis del agua. a) Combustión del hidrógeno gaseoso. b) Intensificación de una llama en la presencia de alta concentración de oxígeno gaseoso

## Ley de las proporciones definidas

John Dalton a principios del siglo XIX propuso una teoría atómica de la materia para tratar de explicar lo siguiente:

- La ley de conservación de la masa cuando ocurren reacciones químicas en sistemas cerrados, que fue propuesta por Antoine-Laurent de Lavoisier.
- ¿Por qué, a pesar del hecho de existir una gran variedad de sustancias diferentes, estas siempre estaban compuestas de unos pocos elementos que no podían ser separados en elementos más fundamentales, al menos con los métodos analíticos que se tenían a disposición en el momento?
- ¿Por qué las sustancias químicas reaccionaban en proporciones estequiométricas fijas (ley de las proporciones definidas o constantes)? y ¿por qué cuando dos sustancias reaccionan para formar dos o más compuestos diferentes las proporciones en masas equivalentes siempre se daban en números enteros pequeños (ley de las proporciones múltiples)?

Para explicar los anteriores puntos Dalton retomó la teoría atómica (propuesta en varias formas por varios filósofos y científicos previos a él como Epicuro, Boyle y Newton, entre otros), pero dentro de un nuevo marco conceptual en el cual se postuló que las propiedades fundamentales de estos átomos eran su masa, su estabilidad absoluta en el tiempo (los átomos no se crean ni se destruyen) y el hecho de que el número de clases de átomos era finito. De este modo Dalton definió elemento químico como una clase de materia compuesta por el mismo tipo de átomos.

La principal contribución de Dalton no fue proponer una idea asombrosamente original, sino formular claramente una serie de hipótesis sobre la naturaleza de los átomos que señalaban la masa como una de sus propiedades fundamentales y preocuparse por probar tales ideas mediante experimentos cuantitativos.

Desde el punto de vista cuantitativo el gran aporte de Dalton fue el cálculo de las primeras masas equivalentes de los elementos químicos, lo que dio un impulso importante a la química analítica cuantitativa que, a la postre, llevaría al desarrollo de la ley periódica de los elementos químicos.

Actualmente se entiende por sustancias puras a aquellas sustancias que cumplan con las siguientes características:

1. Ser completamente homogéneas (sus propiedades físicas y químicas son las mismas independientemente de la porción de sustancia que se analice).
2. La proporción (en moles o partículas) de los elementos que la componen es la misma en estado sólido, líquido o gaseoso.

3. Cuando una sustancia pura cambia de fase, a una presión externa constante, la *temperatura de la sustancia no varía (o más precisamente no es detectable la variación con los termómetros disponibles en el laboratorio) hasta que no se haya transformado toda la sustancia a la nueva fase*. Por ejemplo, el agua cambia de estado líquido a gaseoso a una temperatura de 373,15 K cuando la presión externa es de 101 kPa. En este caso la temperatura permanecerá constante (bajo la precisión dada por el termómetro) hasta que toda el agua líquida haya pasado a estado gaseoso, a pesar del hecho de que se esté suministrando energía permanentemente para que ocurra el cambio de fase.

De este modo, actualmente se define elemento químico como una sustancia pura compuesta por el “mismo tipo” de átomos<sup>24</sup> y, por tanto, no se puede descomponer en otros elementos químicos, a menos que se utilicen condiciones lo suficientemente extremas como para destruir los átomos. Se dice que dos átomos son del mismo tipo si tienen el mismo número de protones en sus respectivos núcleos.

Si se analiza la composición de todas las sustancias puras, se observa que la proporción en masa (o cantidad de sustancia en moles) de todos los elementos que la componen es bien definida. Este hecho está de acuerdo con la hipótesis de que toda la materia está compuesta por átomos, porque, si no fuera de este modo, una noción continua de la materia nos llevaría a suponer que podemos mezclar cualquier cantidad de elementos químicos para formar un número infinito de distintas sustancias, como ocurre cuando se hace una disolución en la que no hay una proporción definida entre soluto y solvente.

Por otro lado, la tabla 2.1 muestra que aparentemente hay un número máximo de átomos de hidrógeno o de oxígeno que se pueden unir a un átomo de un elemento dado y, lo que es aún más sorprendente, que el máximo número de hidrógenos más dos veces el máximo número de oxígenos que se pueden unir a *un solo* átomo dado es igual a ocho en muchos casos. Por ejemplo, el número máximo de oxígenos que se pueden unir a un átomo de N es 2,5 (que es 5/2 de acuerdo con la molécula  $N_2O_5$ ) y el número máximo de hidrógenos es 3 (o 3/1 de acuerdo con la molécula de  $NH_3$ ), por tanto,  $(2,5 \times 2) + 3 = 8$ .

A la máxima capacidad de unión de un tipo de átomo a otro dado se le llama valencia. La valencia del átomo de carbono con respecto al átomo de hidrógeno es cuatro, ya que el máximo número de átomos de hidrógeno que se pueden unir a un átomo de carbono es 4. La tabla 2.1 muestra

<sup>24</sup> Los núcleos de los átomos de un mismo elemento tienen la misma cantidad de protones, pero pueden tener una cantidad diferente de neutrones, por tanto, pueden tener diferente masa atómica. A los átomos con diferente cantidad de neutrones e igual número de protones se les llama isótopos.

que la valencia del átomo de carbono con respecto al oxígeno es 2, la del nitrógeno con respecto al hidrógeno es 3, etc. El hecho de que existan las valencias indica que los átomos deben tener alguna estructura interna que sea la responsable de sus propiedades químicas.

**Tabla 2.1.** Máximo poder de combinación de algunos elementos con el hidrógeno y el oxígeno

Máximo poder de combinación con átomos hidrógeno	Máximo poder de combinación con átomos oxígeno
CH <sub>4</sub> (metano)	CO <sub>2</sub> (dióxido de carbono)
NH <sub>3</sub> (amoníaco)	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (pentóxido de dinitrógeno)
H <sub>2</sub> S (sulfuro de hidrógeno)	SO <sub>3</sub> (trioxido de azufre)
HCl (cloruro de hidrógeno)	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (heptóxido de dicloro)

Hay que tener en cuenta que la valencia química es un concepto empírico que es válido en la mayoría de los casos, pero hay muchas excepciones a esta regla. Por ejemplo, se dice que la valencia del hidrógeno es uno, pero hay compuestos en los que puede formar enlaces con más de un átomo, como ocurre, por ejemplo, cuando forma enlaces de hidrógeno de dos, tres y cuatro centros, en los que sus valencias son 2, 3 y 4, respectivamente [17, p. 48]. Por otro lado, el carbono puede formar estructuras inestables pero probables en las que actúa como átomo pentavalente, como ocurre en el estado de transición de una reacción de sustitución nucleofílica de orden dos (S<sub>N</sub>2).

## Teoría cinético-molecular y los estados de la materia

En la naturaleza se observa que, para cualquier sustancia pura, al modificar las condiciones de temperatura y presión, pueden obtenerse distintos estados o fases de agregación, denominados estados de la materia (figura 2.9). Estos se van a distinguir por la energía potencial de enlace entre las partículas que constituyen la materia (moléculas, átomos o iones). De este modo, en un sólido, en promedio, se necesita más energía para sacar cualquier partícula, átomo o molécula de la fase y llevarla a una distancia muy alejada de las otras partículas. En un líquido esta energía es menor y en un gas ideal es cero.

Cada estado de la materia se caracteriza por una función de estado, una relación matemática que relaciona las propiedades del sistema. Por ejemplo,

en este capítulo ya se introdujo la función de estado para un gas ideal que es  $PV = nRT$ . La figura 2.9 muestra la clasificación hecha para los distintos estados de la materia y el nombre que se le da al proceso de cambio de un estado a otro.

El potencial de Lennard-Jones ( $V(r)_{LJ}$ ) es un modelo físico sencillo que describe, de manera aproximada, la energía potencial de interacción entre un par de átomos o moléculas neutras (figura 2.10). En este modelo  $\epsilon$  representa la profundidad del pozo de potencial. A esta propiedad se le da el nombre de energía de enlace, ya que esta energía es la que hay que darle al sistema para separar completamente los dos átomos (o moléculas). El término  $1,12\sigma$  es la distancia a la cual la energía potencial interatómica se hace mínima y se conoce como longitud de enlace. La distancia entre las partículas se representa con la letra  $r$ . La interacción de dos partículas en estado gaseoso se describe adecuadamente con este modelo. En un gas las energías de enlace son muy bajas y en muchos casos se puede asumir que son iguales a cero.

Por el contrario, en un líquido la energía interna del sistema es más baja, al ser una fase condensada, y las energías de interacción entre las partículas son más altas (esto quiere decir que los pozos de energía potencial son profundos, figura 2.10), lo que mantiene más cohesionadas las moléculas en un espacio definido. En los sólidos, los pozos de potencial en los que se encuentran los núcleos atómicos son mucho más profundos, lo que implica que los núcleos no se pueden trasladar libremente de un punto a otro del espacio. Esta es la razón por la cual los sólidos forman estructuras cristalinas definidas. La disposición de los átomos en el espacio es más ordenada que dicha disposición en los líquidos y, por tanto, son capaces de formar cristales macroscópicos. Los núcleos atómicos al interior de un sólido tienen un movimiento oscilatorio alrededor de un punto o, en otras palabras, se dice que los núcleos tienen una energía vibracional pero no traslacional.<sup>25</sup>

La tabla 2.2 muestra que hay una buena correlación entre la energía de Lennard Jones ( $\epsilon/k_B$ ) con las entalpías de vaporización (energía necesaria para que ocurra el cambio de estado de líquido a gas) y el punto de ebullición de las sustancias puras (que es la temperatura a la que una sustancia pura pasa del estado líquido al gaseoso a una presión externa dada, usualmente 1,01 bar). Básicamente, entre mayor sea la energía de interacción entre las partículas, mayores van a ser sus entalpías de vaporización y punto de ebullición. En este punto es posible ver que el estudio físico y termodinámico de las interacciones entre las partículas que conforman una sustancia es fundamental para entender las propiedades macroscópicas de ella.



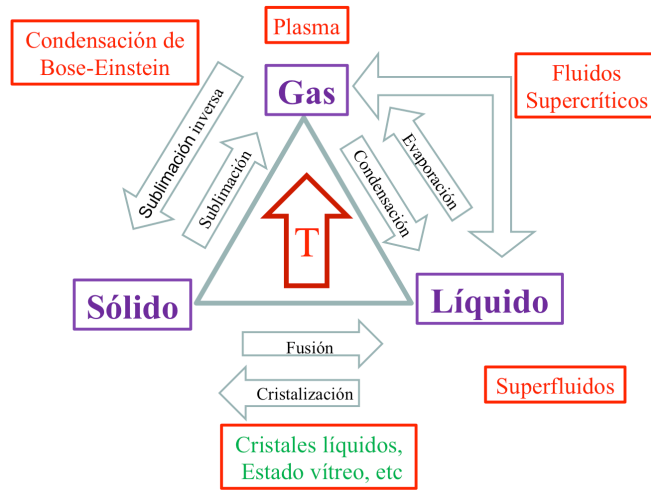


Figura 2.9. Estados de la materia y transformaciones entre ellos

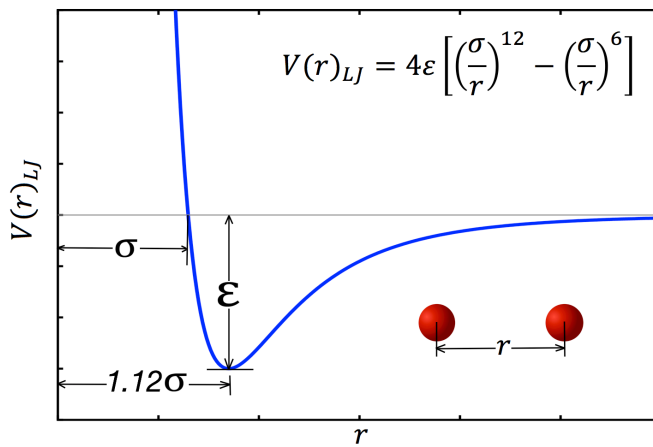


Figura 2.10. Potencial de interacción de Lennard-Jones entre dos partículas

**Tabla 2.2.** Parámetros de Lennard Jones para algunos elementos en estado gaseoso y algunas propiedades termodinámicas de ellos

Elemento	$\epsilon/k_B$ (K)	$\sigma$ (pm)	$\Delta H_{\text{vaporización}}$ (kJ/mol)	Punto de ebullición (K)
Helio	10,22	256	0,08	4
Hidrógeno	37,0	293	0,904	20
Neón	35,6	275	1,74	27
Nitrógeno	95,1	370	5,56	77
Argón	120	341	6,52	87
Oxígeno	118	358	6,82	90
Kriptón	164	383	9,05	120
Xenón	229	406	12,65	165
Radón	300	417	18,1	211

Fuente: elaboración propia con datos de [18].

## Partículas elementales de materia y agregados de ellas

Las partículas de materia elementales<sup>26</sup> son aquellas que no se pueden descomponer en otras partículas de menor masa y que se asume que no tienen estructura interna. Por tanto, se asume que estas partículas son puntuales, esto quiere decir carentes de volumen. Las partículas elementales de materia se van a caracterizar por tener una masa en reposo (propiedad responsable de la inercia del cuerpo y de la interacción gravitacional), una carga eléctrica (propiedad responsable de las interacciones eléctricas) y un espín (que junto con la carga eléctrica son las propiedades responsables de las interacciones magnéticas entre los cuerpos). Los hadrones tienen una propiedad llamada color, que es la responsable de la interacción nuclear fuerte. La fuerza nuclear débil se considera una consecuencia del intercambio de bosones W y Z, que son muy masivos, y la responsable del decaimiento beta. De manera genérica, a todas las propiedades que producen una fuerza natural se les pueden llamar carga. En este sentido, la masa, la carga eléctrica, el espín y el color son las cargas responsables de las fuerzas gravitacional, eléctrica, magnética y nuclear fuerte, respectivamente.

26 [https://www.youtube.com/watch?v=qm6uqTK6uY4&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg&index=14](https://www.youtube.com/watch?v=qm6uqTK6uY4&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg&index=14) (último acceso 15.06.2021)

Es importante anotar que todas las partículas que conforman la materia convencional (o materia bariónica, hecha de quarks y leptones) son fermiones. Según el principio de incertidumbre de Pauli, dos fermiones idénticos no pueden ocupar el mismo estado energético o tener la misma posición. Esto implica que una característica de un conjunto idéntico de partículas fermiónicas es que estas deben distribuirse en un espacio. Desde este punto de vista, las características más importantes de la materia son que ella está constituida por partículas fundamentales fermiónicas y que las partículas de materia tienen inercia. Por otro lado, la masa no es una propiedad de la materia (en el sentido que sea una cantidad fija) ya que esta depende de la velocidad de la partícula con respecto al estado de referencia inercial que se está utilizando para hacer la medida. Por ejemplo, según la teoría de la relatividad de Einstein un electrón va a tener mayor masa en la medida que aumente su velocidad relativa al observador.

Por otro lado, es importante que se entienda que el hecho de que las partículas de materia tiendan a distribuirse en un espacio no significa que el volumen sea una propiedad de la materia, ya que debe recordar que *las partículas fundamentales no tienen volumen*.

La materia que se puede manipular y detectar “fácilmente” está hecha principalmente de cuatro partículas elementales: el electrón (cuya carga relativa se asume como  $-1$ ), quark arriba (de carga relativa  $2/3$ ), quark abajo (de carga  $-1/3$ ) y el neutrino electrónico (de carga  $0$  y una masa igual a la del electrón). El espín para todas las partículas anteriores es el mismo ( $1/2$  en unidades adimensionales<sup>27</sup>).

Las partículas anteriores interactúan mediante distintas fuerzas<sup>28</sup> (tabla 2.3) lo que hace que puedan formar sistemas más complejos. Por ejemplo, los quarks pueden interactuar mediante fuerzas llamadas “nucleares fuertes” para formar protones y neutrones. Un protón está hecho de dos quarks arriba y uno abajo, por tanto, tienen una carga relativa de  $+1$ . Un neutrón está hecho de dos quarks abajo y uno arriba, por tanto, tienen una carga relativa de cero.

Los protones y neutrones se pueden agregar a través de las fuerzas nucleares fuertes para formar núcleos atómicos. Por ejemplo, si un protón se une a un neutrón, forman un núcleo de deuterio y, si dos neutrones se unen a un protón, forman un núcleo de tritio. Por otro lado, los núcleos atómicos (de carga neta positiva) pueden interactuar con los electrones (de carga negativa) mediante fuerzas eléctricas para formar átomos neutros o iones (sistemas conformados por núcleos atómicos y electrones en los que la carga total es distinta de cero).

27 Una unidad adimensional es aquella que es relativa a otra magnitud. Es como decir que la altura de un árbol es tres veces la altura de un hombre.

28 [https://www.youtube.com/watch?v=3\\_RhISgoXUs](https://www.youtube.com/watch?v=3_RhISgoXUs) (último acceso 15.06.2021)

**Tabla 2.3.** Fuerzas fundamentales de la naturaleza

Interacción	Teoría	Fuerza relativa	Función
Fuerte	Cromodinámica cuántica	$10^{38}$	$\frac{(e^{-r/R})}{r^2}$
Electromagnética	Electrodinámica cuántica	$10^{36}$	$1/r^2$
Débil	Teoría electrodébil	$10^{25}$	$\frac{(e^{-kr})}{r^2}$
Gravitacional	Relatividad general	1	$1/r^2$

Nota. La letra  $r$  representa la distancia entre las partículas y  $k$  y  $R$  son constantes.

Los átomos se pueden agregar mediante fuerzas eléctricas para formar moléculas, líquidos o sólidos, que son los sistemas de estudio para los químicos. A su vez, los objetos másicos macroscópicos se pueden agregar mediante fuerzas gravitacionales para formar cometas, planetas, sistemas solares, galaxias o universos.

Es importante anotar que la materia descrita anteriormente es tan solo un 5% de toda la energía del universo, algo llamado materia oscura corresponde al 21% y la llamada energía oscura corresponde al 74%. En otras palabras, la energía en forma de materia que se puede manipular de alguna forma, la conformada por átomos, es muy pequeña con respecto a toda la energía disponible en el universo [19, p. S201; 20, p. S194].

## Descubrimiento de las partículas elementales de la materia

Las partículas elementales se pueden producir básicamente a partir de dos experimentos: de colisión y de extracción. Por ejemplo, los electrones se pueden extraer de los sólidos al ser irradiados con fotones que tengan la energía apropiada (como ocurre en el efecto fotoeléctrico) o al someter la superficie del sólido a un campo eléctrico intenso (como cuando se producen rayos catódicos). Las partículas también pueden ser emitidas espontáneamente por algunos materiales radiactivos. Por ejemplo, los electrones, positrones y partículas alfa son emitidos espontáneamente por  ${}^{14}_6\text{C}$ ,  ${}^{11}_6\text{C}$  y  ${}^{238}_{92}\text{U}$ , respectivamente<sup>29</sup>. Por su parte, los quarks se pueden liberar al colisionar dos protones con altas energías cinéticas, como se hace en el colisionador de hadrones de CERN.

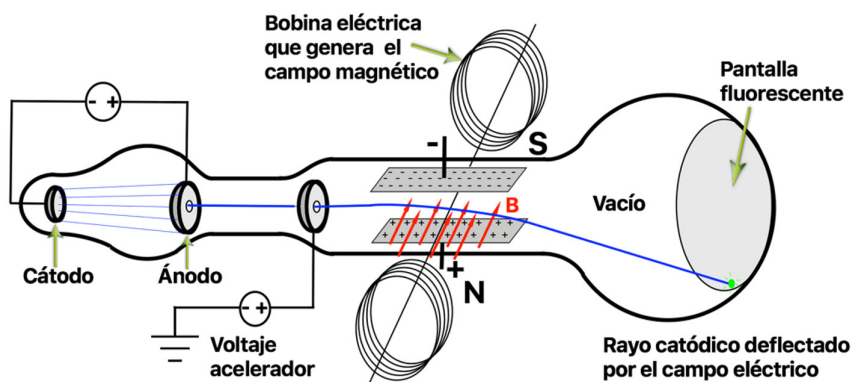
Una vez liberadas o aisladas las partículas se deben detectar. Esto se hace mediante la interacción de estas partículas con otras o un material

<sup>29</sup> Cuando un átomo de un elemento se representa como  ${}^m_n\text{X}$ , X es el símbolo del elemento,  $n$  el número atómico y  $m$  su masa relativa.

determinado. Por ejemplo, los electrones se pueden detectar al colisionar con otros átomos, ya que estos, generalmente, llevan a la emisión de fotones (como ocurre en las luces fluorescentes o en las auroras boreales) o se pueden detectar al impactar en una pantalla fluorescente (como sucede en un televisor de rayos catódicos). Lo importante a tener en cuenta en este punto es que para cada partícula fundamental reportada existe al menos un experimento que permite su detección y análisis.

Veamos, por ejemplo, cómo se descubrió el electrón. En 1896, el físico británico Joseph John Thomson y sus colegas, John Sealy Townsend y Harold Albert Wilson, realizaron una serie de experimentos que indicaron que los rayos catódicos eran realmente partículas provistas de una masa y una carga eléctrica, a diferencia de los fotones que no tienen ninguna de estas características. Se comprobó que las partículas que conformaban los rayos catódicos tenían masa ya que al impactar los rayos catódicos sobre las aspas de un molinillo este empezaba a girar. Esto demostraba que los electrones eran capaces de transmitir momento ( $mv^{\rightarrow}$ ) al molinillo para hacerlo girar, y esto ocurre si los electrones tienen masa. En segundo lugar, los rayos catódicos eran afectados por campos eléctricos desviándose hacia el polo positivo, lo que mostraba que tenían carga negativa. En tercer lugar, los rayos catódicos eran desviados por campos magnéticos, lo que demostraba que eran cargas eléctricas en movimiento. Finalmente, se demostró que la naturaleza de los rayos catódicos era independiente del material del cátodo que se utilice o del gas que llene el tubo de rayos catódicos. Un gas inerte a baja presión se introduce al interior del tubo de rayos catódicos para poder visualizar la trayectoria de estos mediante un fenómeno llamado fluorescencia.

La figura 2.11 muestra un esquema del aparato de Thomson utilizado para hacer algunas de las observaciones descritas anteriormente. El dispositivo consiste en un tubo de vidrio cerrado al cual se le ha hecho vacío o está parcialmente lleno con un gas inerte. En un extremo del tubo se encuentra el cátodo enfrentado al ánodo con un orificio en el centro que va a permitir el paso de los electrones que se encuentren alineados, para formar de este modo un rayo de electrones. La diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo necesaria para generar los rayos catódicos es muy alta, alrededor de 10 000 V. Después, hay una zona en la que los electrones se aceleran aún más. Una vez se tenga el rayo de electrones, estos se hacen pasar por dos placas metálicas paralelas (placas grises) que están polarizadas eléctricamente y en las que el campo eléctrico ( $E$ ) al interior de ellas es homogéneo. En este punto, los electrones se desvían hacia el polo positivo (hacia abajo en la figura 2.11). Por otro lado, hay unas bobinas paralelas que al hacer pasar corriente a través de ellas forman un campo magnético ( $B$ ) homogéneo, que en este caso desvía los electrones hacia arriba (figura 2.11). Finalmente, en el extremo izquierdo del tubo hay una pantalla fosforescente que permite ver la posición en la que incide el haz de electrones.



**Figura 2.11.** Esquema del aparato de Thomson para cuantificar la relación carga / masa del electrón

Para medir la relación carga / masa del electrón se genera un campo eléctrico y magnético simultáneo, de tal modo que la fuerza total que actúe sobre los electrones sea cero y no se desvíen de su trayectoria lineal. En este caso la fuerza eléctrica (que es igual al campo eléctrico entre las placas paralelas ( $E$ ) por la carga del electrón ( $e$ )) y la magnética (que es igual al producto entre la carga del electrón, su velocidad y el campo magnético que forman las bobinas ( $evB$ )) serán iguales en magnitud:

$$Ee = evB \quad \text{Ec. 2.12}$$

De este modo se puede calcular la velocidad a la que se mueven los electrones:

$$v = \frac{E}{B} \quad \text{Ec. 2.13}$$

Si se retira el campo eléctrico y persiste el magnético intacto, los electrones seguirán una trayectoria circular, mientras permanezcan en un campo magnético homogéneo, cuyo radio ( $r$ ) se puede determinar fácilmente con una regla. En este caso la fuerza magnética será igual a la fuerza centrípeta a la que están sometidos los electrones:

$$evB = m \frac{v^2}{r} \quad \text{Ec. 2.14}$$

Utilizando las dos ecuaciones anteriores se llega a que la relación carga / masa del electrón es igual a:

$$\frac{e}{m} = \frac{E}{rB^2}$$

Ec. 2.15

Thomson encontró que la relación carga / masa del electrón era mucho más pequeña que la relación carga / masa de los átomos de hidrógeno ionizados, lo que sugería que, si tanto el electrón como el átomo de hidrógeno ionizado tenían la misma carga en valor absoluto, la masa del electrón tendría que ser 1837 veces más pequeña que la del átomo de hidrógeno. Por tanto, Thomson encontró una partícula de masa mucho más pequeña que la del átomo más liviano conocido, el hidrógeno. Este experimento abrió las puertas para poder entender que los átomos tenían una estructura interna.

## Incertidumbre de las posiciones y las trayectorias de partículas microscópicas

Una de las teorías más importantes desarrolladas durante el siglo xx es la teoría cuántica. Esta teoría ha tenido una profunda influencia en la forma en la que los científicos comprenden y analizan los fenómenos naturales. Dentro del marco de la teoría cuántica se puede explicar el hecho de que la energía se presente y se transforme de manera discreta, no continua. Por ejemplo, los sistemas físicos tan solo pueden acceder a ciertos estados energéticos, la materia (que es una forma de energía) tan solo se presenta en forma de ciertas partículas elementales, los fotones en algunos experimentos se comportan como “partículas de energía” sin masa, etc. Por otro lado, otro hecho que llevó a postular la teoría cuántica es la imposibilidad de calcular o medir la posición de las partículas subatómicas (electrones, quarks, etc.) en un instante dado con un error mucho menor que las distancias manejadas en escalas atómicas.

A escala macroscópica, aparentemente la energía puede variar de manera continua y las posiciones de objetos tales como planetas, balones, proyectiles o una piedra que se lanza al aire se pueden calcular con buena precisión, ya que los errores involucrados en esas medidas (de metros o milímetros, por ejemplo) son mucho mayores que las desviaciones, o errores, predichas por la teoría cuántica.

Si el comportamiento intrínseco de la materia, racionalizado a través de la teoría cuántica, impide calcular posiciones y trayectorias absolutas de las partículas subatómicas con buena precisión, cualquier modelo atómico basado en trayectorias de partículas subatómicas (como el modelo planetario) o el apareamiento de electrones (como el modelo de Lewis) será muy limitado, por no decir inconsistente, contradictorio o fragmentario.

Uno de los conceptos centrales de la teoría cuántica es el concepto de función de onda. Básicamente, a cada estado de un sistema aislado se le puede asociar una función matemática, llamada función de onda, que se puede utilizar para calcular las propiedades físicas del sistema mediante el uso de dos ecuaciones fundamentales, en las que aparecen operadores matemáticos asociados a cada propiedad y la función de onda. Según la interpretación de la escuela de Copenhague, la función de onda, independiente del tiempo, por su conjugado complejo (representada por el símbolo  $|\Psi^2\rangle$ ) describe la densidad de probabilidad de obtener un resultado dado en el momento de hacer una medida experimental. De este modo, la teoría cuántica permite calcular la probabilidad de encontrar una partícula que hace parte de un sistema en un elemento de volumen determinado, pero no su posición absoluta.

En resumen, dentro del marco de la teoría cuántica hay que tener en cuenta los siguientes hechos:

1. Cuando se describe un sistema hay que referirse a la probabilidad de que una medida experimental esté dentro de un rango dado. Esto quiere decir que esta teoría se basa en la estadística y no en cálculos absolutos. Por ejemplo, no es posible saber con absoluta precisión la posición y el momento de una partícula en un instante de tiempo dado.
2. Los instrumentos científicos afectan la manera en la que se perciben los objetos de la naturaleza. Por ejemplo, los ojos humanos detectan los fotones como partículas independientes unas de otras, ya que pueden percibir los colores de forma independiente; pero una rejilla de difracción detecta los fotones como ondas, ya que se obtienen patrones de difracción que son típicos de ondas. De este modo, es posible decir que los fotones se comportan como ondas o partículas,<sup>30</sup> dependiendo del experimento que hagamos, el marco conceptual y los instrumentos que utilicemos.
3. Los objetos pueden atravesar barreras de energía potencial sin tener la energía suficiente, límite impuesto por la física clásica. Es como si un niño pateara un balón contra una pared de concreto y existiera alguna posibilidad de que el balón pase al otro lado de la pared intacto y sin romper la pared. A este efecto se le llama efecto túnel<sup>31</sup> y es el responsable de fenómenos naturales como la radioactividad; de la baja velocidad, y casi estacionaria, de las reacciones de fusión en las estrellas o de que las enzimas puedan ser oxidadas o reducidas en las condiciones en las que viven los

30 [https://www.youtube.com/watch?v=pznLFQV1QHc&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg&index=15](https://www.youtube.com/watch?v=pznLFQV1QHc&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg&index=15) (último acceso 15.06.2021)

31 <https://www.youtube.com/watch?v=Px0LHe1074c> (último acceso 15.06.2021)



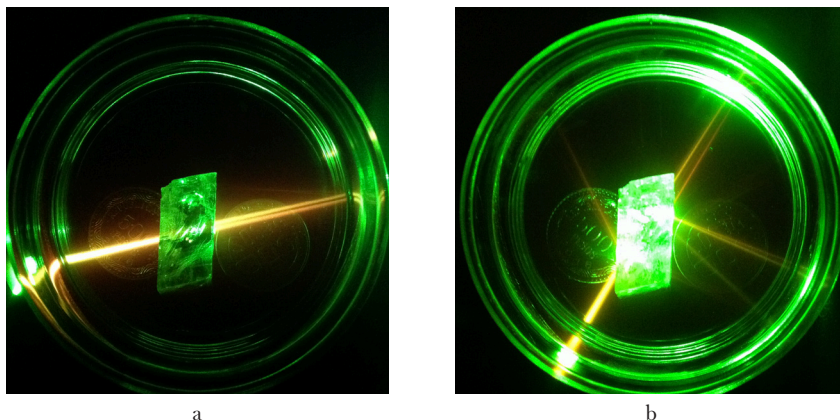
- organismos vivos. Se podría decir que el efecto túnel<sup>32</sup> es uno de los responsables de que el universo y la vida sean como son.
4. Un sistema aislado solo puede estar en algunos estados energéticos. La energía de un sistema no se puede variar continuamente sino en “saltos” que llevan el sistema de un nivel energético a otro. En otras palabras, se dice que la energía está cuantizada (que cambia en forma discreta y no continua). Este hecho explica fenómenos tales como los espectros atómicos y las propiedades eléctricas de los sólidos.
  5. Un resultado de la mecánica cuántica muy importante que permite entender más fácilmente las propiedades termodinámicas de los sistemas macroscópicos es que *el volumen de un sistema afecta la diferencia relativa entre niveles energéticos a los que el sistema o las partículas pueden acceder*. A medida que el volumen se hace más grande la diferencia entre niveles energéticos disminuye.
  6. Dos partículas pueden comportarse como un único sistema a pesar de que estén separadas en el espacio y en el tiempo. A este fenómeno se le da el nombre de enlazamiento cuántico. La comunicación cuántica, resultado del comentado enlazamiento cuántico, tiene como finalidad crear fotones ligados y ponerlos en lugares diferentes, de manera que al alterar uno se altere el otro y esto funcione como señal que permita la transmisión de información a velocidades superiores a la velocidad de la luz.

Un experimento que muestra claramente el comportamiento cuántico<sup>33</sup> de la energía es el hecho de que un haz de luz pueda tener muchos caminos al pasar por un cristal. La figura 2.12 muestra un cristal de carbonato de calcio inmerso en aceite de oliva al cual se le hace incidir un láser verde. El aceite de oliva, que es un coloide, permite visualizar las distintas trayectorias del láser mediante el efecto Tyndall. La figura 2.12a muestra que el láser se puede descomponer en dos haces al pasar por el cristal de carbonato de calcio. Esto se debe a que hay dos tipos de fotones de la misma energía pero que difieren en una propiedad llamada espín, que es la que hace que tengan diferentes índices de refracción. Es importante anotar que la propiedad llamada espín tan solo se puede explicar mediante la teoría de la relatividad y la cuántica. Por otro lado, la figura 2.12b muestra que si se cambia el ángulo de incidencia del láser pueden observarse muchos más caminos del haz de luz producto de distintas reflexiones y refracciones. Si se supone que el fotón es una partícula, es posible preguntarse cómo es que él “decide” reflejarse, refractarse o tener un valor específico de espín

32 <https://www.youtube.com/watch?v=HIMmtolIQxU> (último acceso 15.06.2021)

33 <https://www.youtube.com/watch?v=jL-N8JVfzic> (último acceso 15.06.2021)

y no el otro. Como es posible ver, hay muchas posibilidades de distinta probabilidad para el resultado de un evento en particular, el choque de un fotón con la superficie del cristal, lo que se refleja en la diferencia de la intensidad de los distintos haces de luz. La mecánica cuántica permite calcular la probabilidad de todos estos eventos y explicar el hecho de que todas estas trayectorias se puedan observar al mismo tiempo. Esto es lo que se conoce como superposición de estados cuánticos.



**Figura 2.12.** Distintas trayectorias de un haz de luz que inciden sobre un cristal de carbonato de calcio. a) Fenómeno de birrefringencia. b) Distintas reflexiones y refracciones de un haz de luz al cambiar el ángulo de incidencia. Las monedas ayudan a posicionar de manera vertical el cristal de calcita

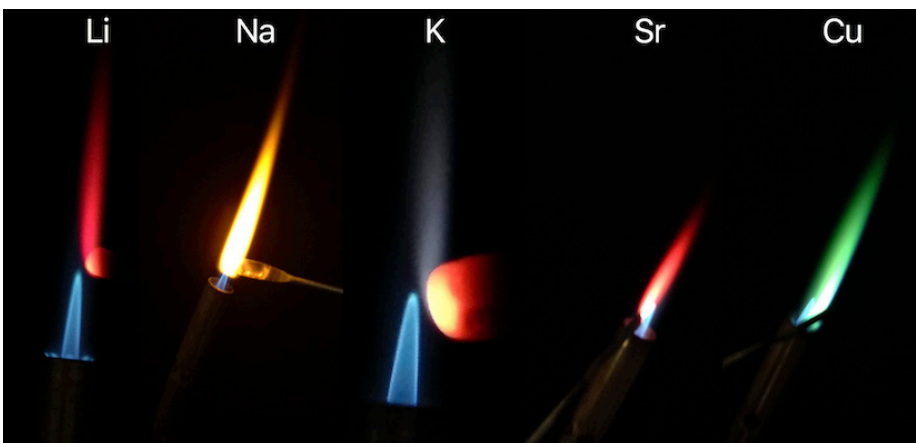
El hecho de que la energía esté cuantizada se puede visualizar mediante los espectros de emisión de los átomos. Con un CD se puede construir un espectroscopio casero,<sup>34</sup> ya que el actúa como rejilla de difracción. La figura 2.13b muestra el espectro que se obtiene de una luz fluorescente ahorradora de energía en la que se observa que la emisión de luz ocurre a longitudes de onda bien definidas o, en otras palabras, que el espectro de emisión es discreto. Por ejemplo, el par de líneas verdes es una característica de la emisión de átomos de mercurio.

Otro experimento sencillo que muestra que los espectros de emisión de los átomos son distintos consiste en calentar con una llama disoluciones de sales de distintos metales (por ejemplo, cloruros). La figura 2.14 muestra que cada átomo emite un color característico cuando es excitado con la llama ya que los niveles energéticos de los átomos dependen de la carga del núcleo, de las interacciones entre los electrones y de las interacciones entre ellos y el núcleo al interior de los átomos. El color amarillo característico del sodio se observa en las lámparas de sodio y cuando se derrama

agua con sal de cocina ( $\text{NaCl}$ ) sobre la estufa a gas. El calentamiento con llama de disoluciones de sales de metales se utiliza en el laboratorio para hacer análisis preliminares de muestras, si no se dispone de instrumentos modernos de análisis. Esta propiedad de los átomos también se utiliza para hacer juegos pirotécnicos de distintos colores, ya que basta con mezclar la pólvora con sales del elemento que emite el color deseado.



**Figura 2.13.** Un CD (a) se puede utilizar como rejilla de difracción para construir un espectroscopio casero que permite tomar espectros como el de un bombillo fluorescente ahorrador de energía, (b) obsérvese que el espectro de la lámpara fluorescente es discontinuo



**Figura 2.14.** Emisión de radiación electromagnética de átomos de distintos elementos excitados con una llama

Los fotones no se comportan como ondas o como partículas al mismo tiempo,<sup>35</sup> hay distintos experimentos en los que se aprecian las propiedades corpusculares u ondulatorias de los fotones. Esto quiere decir que el experimentador decide, al seleccionar el instrumento de medida, si los fotones se comportan como partículas o como ondas. Si se hace un experimento fotoeléctrico (con una celda solar, por ejemplo, figura 2.15a) es más conveniente tratar los fotones como partículas, pero si los fotones se hacen pasar por una rejilla de difracción en forma de cuadrícula forman un patrón de interferencia (figura 2.15b) que se describe mejor si se supone que los fotones son ondas.



**Figura 2.15.** Dualidad onda-partícula. Los fotones se comportan como: a) paquetes de energía cuando actúan sobre una celda solar, como se observa en el avión que mueve sus hélices mediante energía solar, o b) ondas cuando atraviesan una rejilla de difracción

## El átomo

Como ya se vio, el átomo es un sistema estable de partículas elementales conformado básicamente por los neutrones, protones y electrones. Existe una probabilidad significativa de encontrar los protones y neutrones en un espacio muy pequeño (con respecto al espacio en el que existe una probabilidad significativa de encontrar los electrones), a este espacio se le llama núcleo. La probabilidad de encontrar al electrón alrededor de un único núcleo tiene una simetría esférica (figura 2.16). Esto quiere decir que esta probabilidad es constante a una distancia dada del núcleo y es independiente de la dirección que se esté observando. Si bien las representaciones gráficas del átomo no son necesarias para obtener o racionalizar las

35 [https://www.youtube.com/watch?v=pznLFQV1QHc&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg&index=14](https://www.youtube.com/watch?v=pznLFQV1QHc&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg&index=14) (último acceso 15.06.2021)

propiedades de los átomos, una tendencia del ser humano es la de tratar de representar en dos o tres dimensiones modelos de los objetos de la naturaleza (territorios geográficos, anatomía humana, átomos, etc.). La figura 2.16 muestra una representación bidimensional de cómo se distribuye la probabilidad de encontrar al electrón alrededor del átomo de hidrógeno en su estado de mínima energía (izquierda) y en un estado excitado (derecha) [21, p. 213001]. En la figura 2.16 entre más puntos se acumulen por unidad de volumen, mayor será la densidad probabilidad de encontrar al electrón en esas regiones del espacio.

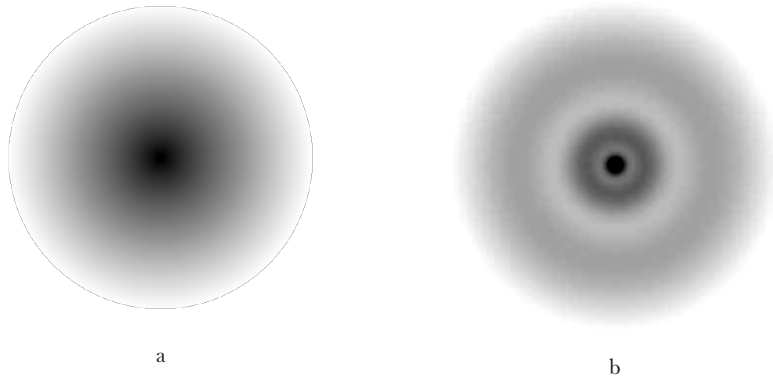


Figura 2.16. Representación de la distribución de densidad de carga negativa alrededor del átomo de hidrógeno. a) En el estado de mínima energía. b) En un estado excitado

Existen varias técnicas que permiten detectar átomos individuales adsorbidos sobre una superficie sólida, como la microscopía de efecto túnel,<sup>36</sup> la microscopía de fuerza atómica,<sup>37</sup> la microscopía electrónica de transmisión,<sup>38</sup> etc.

## Origen de los elementos químicos o nucleosíntesis

La hipótesis de Dalton de que los átomos son estables en el tiempo es falsa. Los núcleos atómicos, y por ende los átomos, se han sintetizado mediante varias rutas a lo largo de la historia del universo.

36 <https://www.youtube.com/watch?v=wNEqRq6NyUw> (último acceso 15.06.2021)

37 [https://www.youtube.com/watch?v=jnLRL\\_74BZs](https://www.youtube.com/watch?v=jnLRL_74BZs) (último acceso 15.06.2021)

38 <https://www.youtube.com/watch?v=yqLlgJaz1L0> (último acceso 15.06.2021)

A principios del siglo *xxi* la teoría más consistente que explica la evolución del universo parte del hecho de que este comenzó en una gran explosión (Big Bang) caracterizada por una rápida expansión del espacio (del espacio-tiempo para ser más precisos) en el cual estaba confinada una cantidad fija de energía. No se saben las causas de esta explosión ni las leyes físicas que describen esos primeros instantes del universo, pero sí se tienen evidencias experimentales y teorías que describen la evolución del universo a partir de este momento [24, p. 474].

Después del Big Bang la energía estaba básicamente en forma de radiación electromagnética y en forma de partículas fundamentales. Aproximadamente 15 minutos después del Big Bang, se sintetizaron los primeros elementos, que fueron hidrógeno, helio y litio. Estos elementos son los únicos que se pueden sintetizar en las condiciones iniciales del universo (temperatura, presión, cantidad de energía, concentración de las distintas partículas fundamentales, etc.). En resumen, los quarks se unieron para formar protones, los protones al colisionar con electrones de alta energía sintetizaron neutrones, la colisión de neutrones con protones sintetizó núcleos de deuterio y finalmente la colisión de dos núcleos de deuterio llevó a la producción de núcleos de helio. Otras reacciones similares finalmente llevaron a la síntesis de litio.

La rápida expansión del universo, que produjo una reducción drástica de la temperatura, y la inestabilidad de neutrones libres hizo que la síntesis de núcleos atómicos se detuviera. A partir de este momento transcurrieron aproximadamente 100 millones de años antes que las primeras estrellas se formaran debido a la atracción eléctrica de cúmulos de gases. La temperatura tiene que ser lo suficientemente baja como para que los gases empiecen a condensarse formando cúmulos líquidos mediante un proceso llamado nucleación, que es el proceso que ocurre cuando se forman gotas de agua a partir del vapor o un sólido a partir de un líquido. A medida que el cúmulo crece la atracción gravitacional empieza a tener un rol importante ya que tiende a comprimir la materia. Cuando el cúmulo de materia llega a una masa crítica en la que la gravedad es tan alta que favorece reacciones nucleares nace una estrella. La masa crítica para favorecer la reacción es muy alta. Es por esto que las primeras estrellas eran más masivas que nuestro sol. Una de las primeras reacciones nucleares es la síntesis de deuterio a partir de protio:



A medida que la estrella se calienta empiezan a ocurrir otras reacciones nucleares a mayor velocidad que llevan a la producción de átomos de carbono, que es un buen catalizador para la reacción de fusión de átomos de deuterio para producir helio. Cuando el hidrógeno se agota y la concentración de

núcleos de helio aumentan y empiezan a ocurrir otras reacciones nucleares que llevan a la síntesis de núcleos tan masivos como los de hierro. Cuando el combustible de la estrella se agota la temperatura de la estrella desciende y empieza a ocurrir un colapso gravitacional que favorece una liberación de energía potencial tan alta que calienta nuevamente la estrella tan súbitamente que ocasiona una explosión llamada supernova. En estas condiciones la emisión de rayos cósmicos es tan alta que otras rutas sintéticas de fusión y fisión nuclear llevan a la síntesis de más elementos de mayor y menor masa que la del hierro. Las enanas blancas y las estrellas de neutrones son también fuente de elementos de gran masa debido a la alta probabilidad de captura de neutrones por parte de núcleos de baja masa. Las reacciones de nucleosíntesis no se han estudiado completamente y aún existen muchos interrogantes al respecto, como el origen de los elementos entre el níquel y el zirconio. Todos estos procesos de nucleosíntesis tan solo han transformado, en átomos de mayor masa, el 2% de hidrógeno y helio que había originalmente en el universo.

## Electronegatividad

Los sistemas con los que trabajan los químicos, biólogos o geólogos son muy complejos como para describirlos únicamente mediante teorías deterministas. Por ejemplo, hasta el momento no existe una forma de describir el comportamiento humano a partir de las reacciones químicas, de los fenómenos físicos que ocurren en el cerebro o de ecuaciones fundamentales. Tampoco se tiene un algoritmo que permita calcular, a partir de principios fundamentales, las propiedades de las sustancias puras tales como puntos de fusión, índices de refracción, dureza, tensión superficial, etc. Debido a la complejidad inherente de los sistemas químicos los científicos han desarrollado modelos, clasificaciones y conceptos de forma inductiva (en los que se trata de encontrar patrones dentro de la basta información experimental disponible). La tabla periódica, la clasificación de las moléculas orgánicas en grupos funcionales, el “dogma de la biología molecular”, el concepto de acidez o el de electronegatividad son algunos ejemplos de esta forma de trabajar. La utilidad de estos modelos inductivos ha sido más que comprobada a lo largo de la historia, por tanto, es necesario que los científicos desarrollen las competencias necesarias para entender, modificar y proponer tantos modelos deductivos como inductivos.

El desarrollo del concepto de electronegatividad<sup>39</sup> ha sido uno de los intentos más duraderos y, hasta cierto grado, exitoso para tratar de reducir la reactividad química (o la tendencia a formar enlaces químicos entre los átomos) a un solo concepto o propiedad.

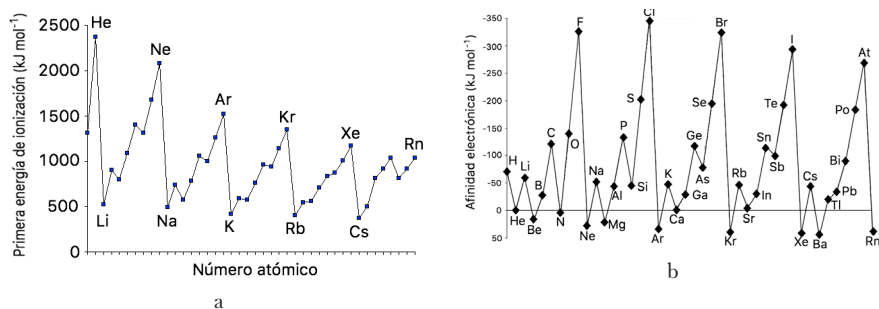
Algunos patrones de reactividad entre los elementos químicos son:

1. Los elementos del grupo 18, llamados gases nobles, son muy poco reactivos, o en otras palabras es muy poco probable que formen sustancias puras con otros elementos.
2. Es muy poco probable que los elementos de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica formen nuevas sustancias puras al ponerse en contacto entre ellos.
3. Los átomos del grupo 17, llamados elementos halógenos, tienden a formar moléculas diatómicas, como  $F_2$ ,  $Cl_2$  o  $Br_2$ .
4. El oxígeno forma sustancias puras con todos los elementos de la tabla periódica menos con los gases nobles. A estos compuestos se les llama óxidos.
5. Si se observa la tabla periódica se encuentra que los elementos del grupo 1 reaccionan violentamente (emiten una gran cantidad de energía) al entrar en contacto con los elementos del grupo 17 para formar compuestos iónicos (sustancias que al disolverse en agua forman iones) cuya proporción atómica siempre es 1:1.
6. Los átomos del grupo 16 y 17 tienden a reducirse fácilmente (ganar carga eléctrica negativa) y los átomos del grupo 1 y 2 tienden a oxidarse fácilmente (perder carga eléctrica negativa).

Viendo los hechos anteriores se puede inferir que la reactividad entre los átomos tiene que ver, por lo menos en parte, con la facilidad que tienen los átomos de ganar o perder carga eléctrica negativa. Podría pensarse que la definición más coherente de electronegatividad es la llamada electronegatividad de Mulliken-Jaffe, que fue propuesta por Robert S. Mulliken en 1934. En la escala Mulliken-Jaffe, se define la electronegatividad como el promedio aritmético entre la afinidad electrónica (la energía intercambiada con los alrededores cuando un átomo neutro adquiere un electrón más) y la primera energía de ionización (energía necesaria para retirar un electrón de un átomo neutro). Las unidades empleadas para esta escala son  $\text{kJ mol}^{-1}$ . La figura 2.17 muestra cómo varían estas energías para distintos átomos. En esta escala el átomo más electronegativo es el de Ne y el menos electronegativo es el de Fr.

De manera general, se podría decir que átomos con electronegatividades muy distintas tienden a reaccionar para formar compuestos iónicos (en los que ocurre un desplazamiento muy grande de carga negativa desde los





**Figura 2.17.** Primeras energías de ionización (a) y afinidades electrónicas de algunos átomos (b)

átomos de menor electronegatividad hacia los átomos de mayor electronegatividad). También se podría decir que los átomos menos electronegativos tienden a oxidarse y los de mayor electronegatividad tienden a reducirse. Por otro lado, los átomos de muy bajas electronegatividades no forman nuevas sustancias puras entre ellos (como entre los elementos Na, K, Ba, Ca, etc.) pero los de alta electronegatividad sí pueden hacerlo (por ejemplo, existen los compuestos  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{S}_8$ , etc.). Los químicos llaman enlace covalente a aquel formado por dos átomos de electronegatividades similares.

El hecho de que los gases nobles tengan energías de ionización tan altas y afinidades electrónicas tan bajas, hace que los átomos de estos elementos difícilmente puedan ser oxidados o reducidos al entrar en contacto con otros átomos, esto quiere decir que no intercambian carga negativa con otros átomos y, por ende, la probabilidad de formar enlaces químicos estables con otros átomos es muy baja.

Cuando se extiende el concepto de electronegatividad (válido únicamente para átomos neutros) a iones o moléculas se habla de la acidez de la molécula o del ion. De este modo, un ion o una molécula capaz de aceptar carga negativa (como el  $\text{H}^+$ ,  $\text{BH}_3$ , etc.) es catalogado como ácido, mientras que aquel que sea capaz de donar carga negativa (como el  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ , la anilina, las aminas, etc.) se cataloga como básico.

Para no confundir las reacciones ácido-base con la formación de todo enlace químico estable es importante anotar que las especies ácidas o básicas siempre están involucradas en equilibrios químicos en los que las constantes cinéticas de disociación y asociación deben ser altas. En este sentido siempre se deben reportar las constantes de equilibrio relacionadas con el proceso de disociación o asociación cuando se hable de un ácido o una base.

Cuando se analiza la reactividad teniendo en cuenta únicamente los criterios energéticos y las propiedades individuales de los átomos, se olvida que se trabaja con sistemas macroscópicos en la mayoría de los casos, esto quiere decir que se trabaja con un conjunto muy grande de partículas con distintas

energías a una temperatura dada, cuyas propiedades no se pueden predecir teniendo en cuenta las propiedades de una sola partícula. Básicamente con esta aproximación a la reactividad química se está haciendo caso omiso de la segunda ley de la termodinámica que es el único criterio absoluto e indiscutible para determinar si un proceso químico macroscópico es viable o no.

## Periodicidad de las propiedades de los átomos

Posiblemente el ícono más representativo de la química es la tabla periódica de los elementos. Esta tabla se basa en la hipótesis de trabajo que señala que las propiedades químicas y físicas de los elementos tienden a repetirse de manera sistemática si los elementos químicos se ordenan siguiendo algún criterio definido. A finales del siglo XIX varios científicos contribuyeron a desarrollar esta idea, pero fueron Julius Lothar Meyer y Dmitri Mendeléyev los científicos que finalmente postularon “la ley periódica de los elementos”. Mendeléyev fue más osado que Meyer al ordenar los elementos en grupos que tenían las mismas propiedades químicas, para ello tuvo que cambiar de posición algunos elementos, ubicando algunos que tenían la masa relativa más alta antes de uno con menor masa relativa (por ejemplo, el Co y Ni, o el Te y el I) y, lo que es más atrevido, dejó espacios vacíos en el ordenamiento, en los cuales él pensaba que deberían ir otros elementos aún no descubiertos. Mendeléyev incluso predijo propiedades físicas y químicas de esos elementos no descubiertos. Algunos de esos elementos fueron el galio (Ga), al que llamó eka-aluminio por estar situado debajo del aluminio; el germanio (Ge), al que llamó eka-silicio; el escandio (Sc) y el tecnecio (Tc).

En el afán de llenar espacios vacíos en su tabla, Mendeléyev, durante los 35 años que siguieron a la primera publicación de su tabla, predijo la existencia de muchos más elementos que nunca fueron encontrados, como el éter. Por otro lado, rechazó el hecho de que los átomos estuvieran compuestos por partículas subatómicas como los electrones y que el fenómeno de la radioactividad estuviera asociado a la transmutación de los elementos [25, p. 17]. Mendeléyev creía firmemente que los átomos eran entidades inmutables y que no estaban hechos de otras partículas más fundamentales.

Mendeléyev al priorizar las propiedades químicas sobre las masas atómicas también tuvo que corregir las valencias y masas atómicas del berilio y del uranio aceptadas durante la época, para de este modo hallar masas relativas que los posicionaran en la tabla en un lugar más adecuado de acuerdo con sus propiedades químicas, lo que a la postre resultó ser verdadero. Por otro lado, la ley periódica de Mendeléyev no era clara con respecto a los

elementos químicos que hacen parte del grupo de las tierras raras. Estos son un grupo de 17 elementos de la tabla periódica que comprenden a todos los 15 elementos lantánidos, al escandio y al itrio.

Si se entiende elemento químico como una sustancia pura, compuesta por el mismo tipo de átomos, es necesario preguntarse si la ley periódica se refiere a las propiedades de los elementos (sustancia macroscópica) o a las de los átomos. Para Mendeléyev la ley periódica estaba relacionada con las propiedades macroscópicas como punto de fusión, punto de ebullición, densidad, etc. En la actualidad la ley periódica se intenta explicar con las propiedades de los átomos como la energía de ionización, afinidades electrónicas, distribución de la densidad electrónica en el espacio, capacidad de polarización, etc.

Pero, ¿por qué los átomos de los elementos se organizan en grupos que tienen propiedades químicas muy parecidas? Si la ley periódica de los elementos se analiza a la luz de una teoría atómica necesariamente habría que concluir que los átomos deben tener alguna estructura interna que sea la responsable de las propiedades químicas de los elementos. Se podría decir que elementos conformados por átomos con estructuras internas similares tienen comportamientos químicos parecidos. Estas ideas, entre otras, fueron las que llevaron a J. J. Thomson a proponer su modelo atómico.

Si bien para Mendeléyev no fue clara la causa del ordenamiento periódico de los elementos, por experimentos posteriores se pudo concluir que los átomos que tuvieran el mismo número de protones (partículas de carga positiva confinadas en el núcleo atómico), independientemente del número de neutrones, tenían un comportamiento químico similar. Por otro lado, también se descubrió que las propiedades químicas de los átomos tienen mucha relación con la estructura o distribución de la carga negativa (electrones) alrededor de los núcleos atómicos (conformados por protones y neutrones).

¿Cuáles son las propiedades que tienen un patrón periódico cuando se analiza la disposición de los elementos en la tabla periódica? En la tabla periódica se tabulan propiedades tanto de los elementos químicos (por ejemplo, el punto de fusión, el punto de ebullición y la densidad) como de los átomos (por ejemplo, la energía de ionización y la afinidad electrónica). El patrón periódico de la tabla periódica se refleja más en las propiedades de los átomos que en la de los elementos químicos, es decir, que en las propiedades macroscópicas. La figura 2.17 muestra claramente un patrón periódico en los valores de la primera energía de ionización y afinidad electrónica en función del número atómico. Como la electronegatividad depende de las propiedades anteriores, esta también muestra un patrón periódico. Los átomos de los mismos grupos presentan propiedades químicas muy similares como estados de oxidación o capacidad de formar óxidos, ácidos o bases. Por otro lado, algunas propiedades de los elementos (sistemas macroscópicos conformado por el mismo tipo de átomos) también

presentan un patrón periódico, como el volumen molar, pero la mayoría de las propiedades físicas presentan un comportamiento complejo (caótico).

Muchos autores asumen que la periodicidad de las propiedades de los átomos en función del número atómico es una ley de la naturaleza y la llaman “la ley periódica de los elementos”. Si bien los patrones observados en la tabla periódica son una herramienta fundamental para analizar las propiedades químicas, la “ley periódica” no es una ley fundamental de la naturaleza, sino más bien el producto de la autoorganización de un sistema complejo. La periodicidad de la tabla periódica es como la periodicidad observada en las rayas de la piel de una cebrá o en la disposición de las dumas en un desierto. La interacción de muchas partículas sometidas a las leyes fundamentales de la mecánica cuántica, de la termodinámica y de la relatividad puede llevar a la manifestación de patrones periódicos como son la vida, el clima o la tabla periódica.

Los átomos tienden a disminuir su energía interna hasta el límite que permita las restricciones impuestas por las leyes de la mecánica cuántica. La característica fundamental de los átomos es que estos están compuestos por partículas fermiónicas (electrones y quarks). De acuerdo con la mecánica cuántica, la función de onda que describe una colección de fermiones debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas de partículas idénticas. En un modelo atómico llamado modelo de electrón libre, que no tiene en cuenta la interacción entre los electrones, sino únicamente la interacción entre los electrones y el núcleo, esta restricción implica que no puede haber más de dos electrones en un mismo nivel energético (principio de exclusión de Pauli). Por otro lado, la mecánica cuántica también predice que la simetría esférica de los átomos hace que haya un patrón en la degeneración de los niveles energéticos.<sup>40</sup>

Muchas de las leyes físicas de la naturaleza son producto de propiedades de simetría del universo en el que vivimos. De acuerdo con el teorema de Noether cada simetría tiene como consecuencia una ley de conservación. Por ejemplo, la ley de conservación de la energía y del momento lineal y angular son debidas al hecho de que el espacio-tiempo es homogéneo e isotópico. De este modo, es posible decir que cada simetría caracteriza una teoría. La conservación de la energía es una de las leyes de la termodinámica, la teoría cinético-molecular de la materia se basa en la conservación del momento lineal y las reacciones químicas y nucleares tan solo son posibles si se conserva la carga eléctrica.

*En resumen, la estructura de las moléculas y la estructura interna de los átomos son consecuencia tanto de la minimización de la energía interna como del momento angular de los átomos y moléculas. La periodicidad surge como una propiedad*

40 El nivel de degeneración de un estado energético se refiere al número de estados distintos posibles de un sistema que tienen la misma energía.

*emergente producto de las leyes fundamentales de la mecánica cuántica (especialmente de la antisimetría de la función de onda de sistemas compuestos por fermiones), de la simetría esférica de todos los átomos y de la minimización tanto de la energía como del momento angular del sistema.*

Finalmente, para explicar algunas propiedades de los elementos químicos hay que recurrir a la teoría de la relatividad. Por ejemplo, unas preguntas interesantes son: ¿por qué las propiedades del oro ( $Z=79$ ) y del mercurio ( $Z=80$ ) son tan distintas entre ellas y tan distintas de las de los otros metales?, ¿por qué el oro es dorado si la mayoría de los metales son plateados? Y ¿por qué el mercurio es líquido a temperatura ambiente y tiene una presión de vapor tan alta en comparación con la de los otros metales? Tanto el oro como el mercurio son tipos de átomos muy estables ya que al tener cargas nucleares tan altas, estructuras electrónicas muy estables y una baja capacidad de polarización hace que la formación de enlaces con otros elementos sea poco probable. Parte de estas propiedades se deben al hecho de que los electrones en estos átomos se mueven a velocidades cercanas al 60% de la velocidad de la luz y su masa aparente es más alta que su masa en reposo, lo que lleva a una mayor interacción del núcleo atómico con la nube electrónica y a la compactación de esta última.

Esta sección no pretende dar una explicación sencilla de la tabla periódica sino llamar la atención del lector sobre el tipo de conceptos que tiene que asimilar para poder tener un modelo consistente con las leyes de la naturaleza que “explique” las propiedades periódicas de los átomos en función del número atómico. Por otro lado, la complejidad de los sistemas químicos hace que los químicos tengan que aprender muchos modelos empíricos y recordar muchas propiedades de las sustancias para poder llevar a cabo de manera exitosa muchas reacciones químicas o comprender los fenómenos naturales relacionados con la química, como el metabolismo celular o la formación de minerales en la tierra.

## Enlace químico

Si los físicos pueden estudiar las interacciones gravitacionales entre las galaxias o las interacciones entre los quarks (debidas a fuerzas nucleares) sin la necesidad de decir que existe un enlace entre las galaxias o entre los quarks, ¿por qué los químicos sí recurren al concepto de enlace cuando hablan de las interacciones entre los átomos? Este es un ejemplo claro de lo que es el paradigma de la química. En este sentido se puede decir que el concepto de enlace químico ha sido muy útil para comunicar ideas y para hacer predicciones en el área de conocimiento llamada química durante los últimos dos siglos, y es por eso que los químicos lo usan. Pero el problema

es que los químicos no manejan un único concepto de enlace químico, sino muchos, que muchas veces se contradicen entre sí. Lo que demuestra una característica más de los químicos (personas que trabajan en el área de la química): que son humanos.

En este texto se asume que el enlace químico se forma entre dos núcleos atómicos adyacentes cuando la densidad de carga negativa en medio de los dos núcleos es mayor que la suma de las densidades de carga esperadas para los átomos aislados [26, p. 1141]. Si se ve la carga negativa no como partículas bien definidas sino como un “fluido” continuo en el espacio, pero distribuido de forma heterogénea, se podría decir que cuando se forma el enlace químico hay un desplazamiento de carga negativa, del fluido o nube negativa, hacia el espacio intermedio entre los dos núcleos atómicos que forman el enlace y ocurre una disminución de la energía potencial del sistema (figura 2.18a) [27, p. 771].

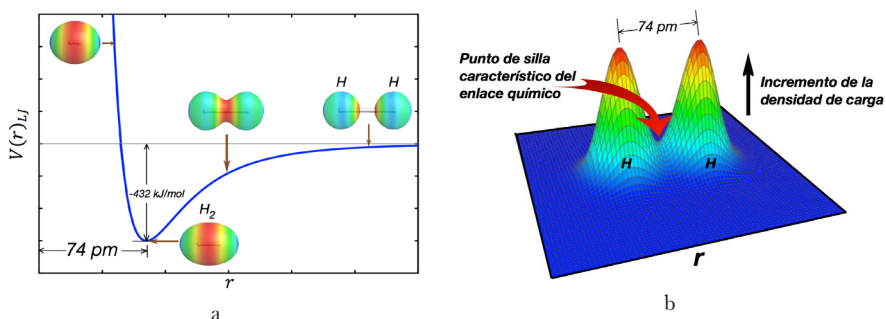
Otra propiedad del enlace químico es que este es característico de las moléculas como un todo y no de los átomos enlazados únicamente. Los enlaces químicos que se forman dentro de una molécula dependen del estado de mínima energía y momento angular de todo el sistema, es decir, de toda la molécula.

La energía “liberada”<sup>41</sup> cuando se forma el enlace químico se llama energía de enlace. Desde el punto de vista energético solo se puede formar un enlace si la energía potencial de la molécula formada es menor que la suma de la energía potencial de los átomos aislados. La figura 2.18b muestra un esquema de la distribución de la densidad de carga negativa (densidad de probabilidad de encontrar el electrón en un punto dado) alrededor de dos núcleos de hidrógeno cuando están formando un enlace químico en la molécula de H<sub>2</sub>. Como se puede ver, la distribución de la carga negativa no tiene una simetría esférica (que es aquella en la que el comportamiento de una propiedad en todas las direcciones es el mismo) como la de los átomos aislados (figura 2.16), sino que la densidad de carga se distribuye mayoritariamente a lo largo del eje que une los dos núcleos (figura 2.18b).

Una característica del enlace químico es la aparición de un punto de silla<sup>42</sup> en la función de distribución de la densidad de carga en un lugar intermedio del espacio que separa los dos núcleos atómicos que forman el enlace (figura 2.18b).

41 Aquella que es cedida a los alrededores por el sistema, en forma de calor o trabajo.

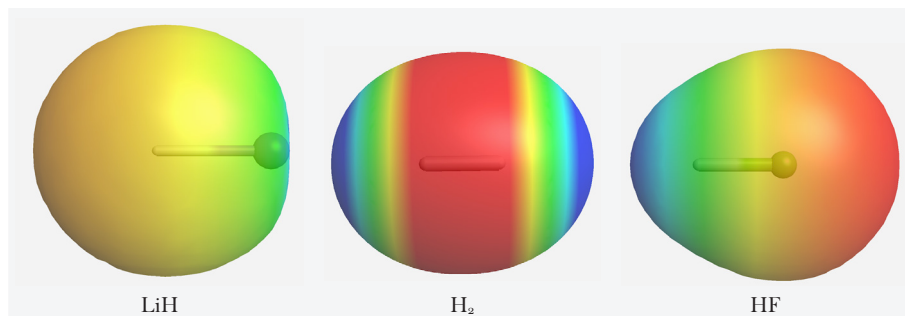
42 Un punto de silla o punto de ensilladura es aquel en el cual el gradiente de una función multivariable es cero, pero no se trata de un extremo local (máximo o mínimo). El nombre proviene del parecido de las superficies en torno a un punto de silla con la superficie de una silla de montar a caballo.



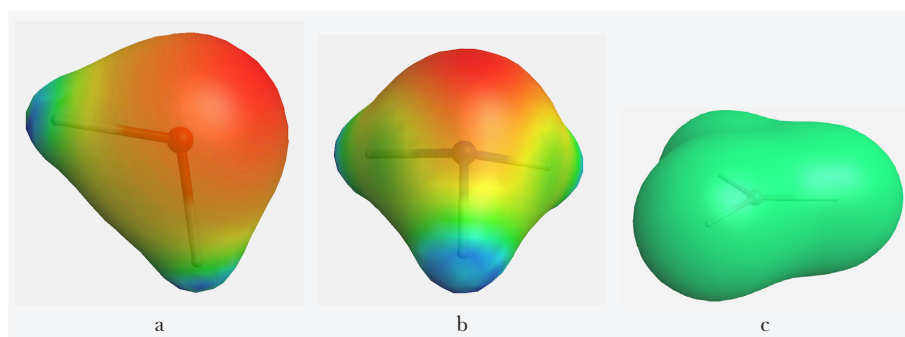
**Figura 2.18.** a) Variación de la energía potencial en función de la distancia entre dos átomos de hidrógeno y diagramas de potencial electrostático (el contorno es una zona de isodensidad de carga negativa y el color rojo denota zonas en las que la energía potencial de una carga positiva de prueba es mínima). b) Corte de la distribución de la densidad de carga en el plano que comprende los dos átomos de hidrógeno

La figura 2.19 muestra los mapas de potencial electrostático para varias moléculas.<sup>43</sup> Los mapas de potencial electrostático se construyen, primero, calculando la configuración de mínima energía del sistema; después, determinando la superficie cerrada del espacio que tiene un valor igual de densidad de carga y, finalmente, calculando la diferencia de energía potencial entre el sistema original y el sistema cuando se le adiciona una carga positiva en un punto determinado de la superficie calculada anteriormente. El color rojo indica zonas en las que hay exceso de carga negativa y el azul, aquellas en las que hay exceso de carga positiva. Los otros colores muestran propiedades intermedias.

Se puede ver cómo, cuando un átomo de hidrógeno forma un enlace con un átomo de litio, cuya electronegatividad es más baja que la del átomo de hidrógeno, este pierde carga y el hidrógeno gana carga negativa. Los químicos identifican este enlace como iónico y se dice que este es muy polar debido a que se forma un dipolo eléctrico (un sistema con zonas en el espacio en las que hay un exceso de carga negativa y con otras en las que hay un exceso de carga positiva). De igual manera la molécula de HF es altamente polar, por tanto, su enlace químico se cataloga como iónico. Por el contrario, la molécula de H<sub>2</sub> no es polar y, por tanto, su enlace se clasifica como covalente. Hay que tener en cuenta que los conceptos de enlace iónico o covalente no son conceptos absolutos y sería mejor hablar de un enlace más o menos polar que otro [28, p. 325].



**Figura 2.19.** Potencial electrostático para varias moléculas diatómicas<sup>44</sup>



**Figura 2.20.** Mapas de potencial electrostático de las moléculas de: a)  $\text{H}_2\text{O}$ , b)  $\text{NH}_3$  y c)  $\text{BH}_3$

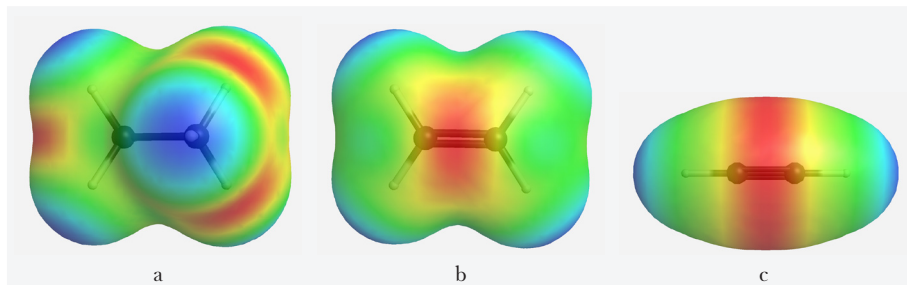
La figura 2.20 muestra la estructura de las moléculas de agua, amoníaco y borano. En ella se observa que el agua no es una molécula lineal, el amoníaco es una molécula piramidal y el borano es una molécula plana. Estas estructuras se forman ya que son las de mínima energía potencial y momento angular. Por otro lado, es importante observar que tanto sobre el oxígeno del agua como sobre el nitrógeno del amoníaco no se observa ninguna estructura relacionada con la formación de los “supuestos pares electrónicos” de los que se habla en la mayoría de libros de química.

La figura 2.21 muestra que los enlaces químicos entre dos átomos de carbono llevan a mayor acumulación de carga negativa en el enlace C-C en la medida que haya menor número de átomos de hidrógeno alrededor de ellos. Por otro lado, se observa que la distribución espacial de densidad de carga alrededor del eje que une los dos núcleos de carbono es muy distinta para estas tres moléculas: para el etino la densidad de carga negativa se distribuye simétricamente alrededor de este eje, para el eteno la densidad de carga se distribuye preferencialmente en el plano que forman todos los

<sup>44</sup> Todas las imágenes de potenciales electrostáticos de moléculas mostrados en este libro fueron hechas con la aplicación para ipad WebMO: <https://apps.apple.com/us/app/webmo-molecule-editor/id797898095>



núcleos atómicos y para el etano hay tres direcciones perpendiculares al eje de unión carbono-carbono, en el que hay un leve aumento de la densidad de carga con respecto a las otras direcciones. Observa que la estructura de mínima energía del etano es la alternada (si se ve la molécula en la dirección en la que los átomos de carbono están eclipsados, o alineados de tal manera que uno cubre al otro, los átomos de hidrógeno quedan dispuestos en los vértices de un hexágono).



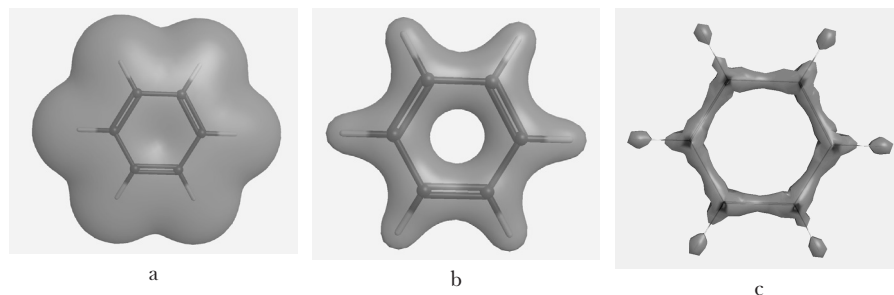
**Figura 2.21.** Mapas de potencial electrostático del (a) etano, (b) eteno y (c) etino. Los colores rojo y amarillo muestran zonas de mayor acumulación de carga negativa

Los químicos identifican tres tipos de enlace carbono-carbono, que son llamados sencillo, como el del etano; doble, como el del eteno, y triple, como el del etino. Esta clasificación *no está basada en cantidad*, por tanto, un enlace doble no significa que haya dos enlaces. A medida que el ordinal asociado al enlace es mayor (1, 2 o 3) la carga negativa que se acumula alrededor del eje de unión carbono-carbono es mayor, la distancia media entre los núcleos de carbono disminuye y la energía de enlace aumenta.

Para concluir, es importante recordar que dos átomos de carbono forman siempre *un solo* enlace, pero que este puede variar la energía de enlace y la distribución de la densidad de carga de acuerdo con el número total de enlaces que formen cada átomo de carbono con todos los núcleos adyacentes a él en la molécula. Si cada uno de ellos forma tres enlaces, el enlace entre los átomos de carbono será doble y si forman dos enlaces será triple.

Aunque esta clasificación de los enlaces C-C es útil para poder comunicarnos cuando se habla de la química del carbono, también tiene sus inconvenientes. Por ejemplo, si se analiza la distribución de densidad de carga negativa en la molécula de benceno (figura 2.22), se puede ver que todos los enlaces C-C son iguales y la densidad de carga se distribuye preferencialmente en el plano en el que están todos los núcleos de carbono. La tabla 2.4 muestra que el enlace C-C en el benceno tiene características “intermedias” entre un enlace sencillo y uno doble. Por tanto, se dice que para este caso el orden de enlace es  $1\frac{1}{2}$ . El orden de enlace es una escala

arbitraria que permite ordenar los enlaces químicos entre dos átomos dados de acuerdo con su energía de enlace.



**Figura 2.22.** Diagramas de isodensidad electrónica del benceno para distintos valores de densidad de carga adimensional: a) 0,001, b) 0,025 y c) 0,2

La figura 2.22 muestra cómo cambia el diagrama de contorno cuando se escoge un valor cada vez mayor de densidad de carga para hacer la superficie de isodensidad de carga. Se observa que la mayor densidad de carga está concentrada en un espacio muy pequeño alrededor de los núcleos de carbono e hidrógeno. En la figura 2.22b se puede observar la distribución de densidad de carga que se puede asociar a la formación de los enlaces químicos entre todos los átomos de la molécula. Si se escoge un valor muy pequeño para hacer la isosuperficie de densidad de carga se pierde cualquier información con respecto a la estructura de los enlaces químicos y la molécula se ve como una masa oblonga, sin una estructura particular (figura 2.22a).

El ser humano tiene las herramientas teóricas y experimentales para contrastar directamente los modelos moleculares propuestos de manera empírica desde hace más de 100 años. Por ejemplo, en los años 80 del siglo pasado se inventó la microscopía de fuerza atómica que permite determinar el orden de enlace (29, p. 1326) en una molécula ya que este está relacionado con la altura del punto de silla localizado en la mitad entre dos átomos.

**Tabla 2.4.** Propiedades del enlace carbono-carbono

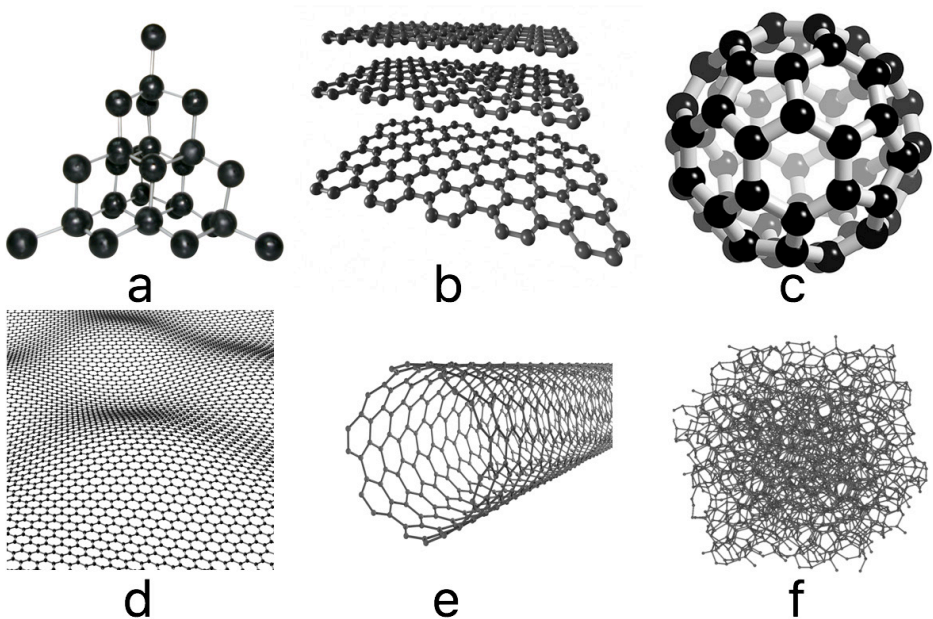
	C-C (simple)	C=C (doble)	C≡C (triple)	C≈C (benceno)
Orden de enlace	1	2	3	1½
Distancia de enlace (pm)	154	134	120	140
Energía de disociación de enlace (kJ/mol)	347-356	611-632	837	446

Es muy importante entender que para tener un modelo de la estructura de la materia acorde con el siglo XXI se necesita entender las leyes de la física (clásica, cuántica y relativista), los modelos matemáticos que se utilizan para describir estas teorías y el funcionamiento de los instrumentos científicos que se utilizan para obtener la información experimental. Cualquier otra aproximación al estudio de la materia que no tenga en cuenta los anteriores puntos será fragmentaria, anacrónica y en muchos casos inútil.

## Estructura molecular y propiedades de la materia

Las propiedades de los sistemas macroscópicos como las ópticas, mecánicas o eléctricas no se pueden predecir a partir del conocimiento de las propiedades de los átomos individuales que conforman el sistema.

Por ejemplo, los átomos de carbono pueden formar muchas estructuras cristalinas y moleculares (figura 2.23). Seguramente el lector habrá



**Figura 2.23.** Formas alotrópicas del carbono. a) Diamante. b) Grafito. c) C<sub>60</sub>. d) Grafeno. e) Nanotubos de carbono de pared simple. f) Carbón amorfo

escuchado que el diamante (figura 2.23a) es un alótropo<sup>45</sup> del carbono en el que los átomos de carbono están dispuestos en una variante de la estructura cristalina cúbica centrada en la cara denominada «red de diamante». El diamante es la segunda forma más estable de carbono, después del grafito (figura 2.23b). Este tiene las más altas dureza y conductividad térmica de todos los materiales conocidos por el hombre. Estas propiedades son las que hacen del diamante un material útil para construir herramientas de corte y de pulido. Pero el uso más común del diamante es como gema, debido a su estabilidad química y aspecto atractivo para el hombre. Por otro lado, el diamante dopado con boro es el electrodo más adecuado para hacer análisis electroquímicos. Una estructura similar al diamante es la BC8, que se obtiene cuando el diamante se somete a altas presiones y temperaturas.

El carbono también se puede organizar en estructuras tridimensionales cerradas (como burbujas) formadas por ciclos de 5 y de 6 átomos de carbono (figura 2.23c). A estas últimas estructuras se les da el nombre de fullerenos. A Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley se les concedió el Premio Nobel de Química en 1996, por su colaboración en el descubrimiento de esta clase de compuestos. La estructura de estos compuestos los hace muy útiles para ser usados como lubricantes ya que tienen alta estabilidad térmica y bajo coeficiente de fricción, pero una de las propiedades más importantes de estos compuestos es su capacidad para aceptar electrones (por ejemplo, el C<sub>60</sub> puede aceptar hasta 6 electrones). Esta propiedad los hace útiles para construir celdas solares, superconductores y electrocatalizadores.

El grafito está compuesto por láminas individuales llamadas grafeno. Las láminas de grafeno (figura 2.23d) están formadas por átomos de carbono dispuestos en un patrón regular hexagonal, en el que cada átomo de carbono está unido a otros tres. El Premio Nobel de Física de 2010 se le otorgó a Andréy Gueim y a Konstantín Novosiólov por sus revolucionarios descubrimientos acerca de este material. Particularmente el grafeno es el mejor conductor convencional (sin tener en cuenta a los superconductores) de electricidad conocido hasta la fecha y su resistencia mecánica es aproximadamente 200 veces más alta que la del acero. Debido a que es un material muy flexible se puede utilizar para hacer dispositivos electrónicos flexibles y livianos.

Cuando las láminas de grafeno se enrollan en sí mismas forman tubos llamados nanotubos de carbono (figura 2.23e). Estos materiales tienen propiedades similares a la del grafeno y, por tanto, encuentran aplicaciones en nanotecnología para hacer nanocables o como catalizadores de reacciones de transferencia de carga eléctrica.

45 La alotropía es la propiedad de algunos elementos químicos de organizarse en el espacio en distintas estructuras moleculares o cristalinas estables.

Cuando los átomos de carbono se unen para formar estructuras irregulares se dice que el carbón es amorfo (figura 2.23f). El carbón amorfo se ha utilizado a lo largo de la historia como combustible. Este es el alótropo más barato del carbono.

La disposición espacial de los átomos en estructuras moleculares (conformeros, rotámeros, enantiómeros, isómeros de cadena, isómeros funcionales, isómeros de posición, etc.), cristalinas, supramoleculares, cristales líquidos, cuasicristales, agregados proteicos, etc., es un factor determinante para las propiedades físicas y químicas del material final. De este modo, es importante analizar las correlaciones que hay entre estructura y propiedad, o estructura y reactividad, si se desea, por ejemplo, diseñar nuevos medicamentos, materiales, fertilizantes, cosméticos, protectores solares, etc.

## Alcance de los modelos empíricos de la estructura molecular

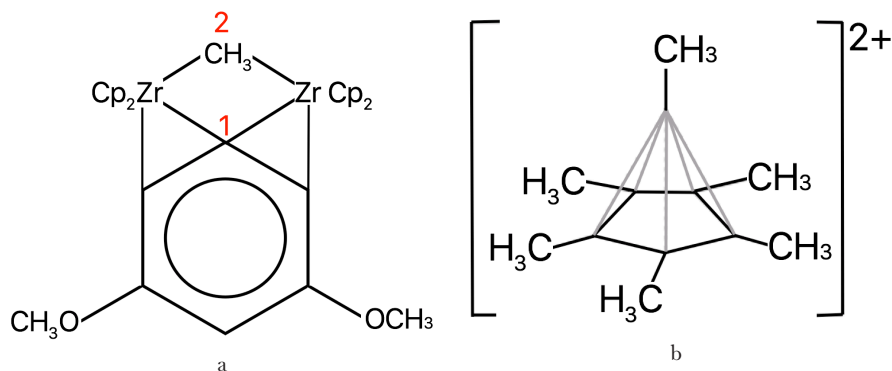
A lo largo de los últimos dos siglos los científicos han desarrollado varios modelos empíricos, o semiempíricos, y propuesto una serie de reglas —que definitivamente no son leyes de la naturaleza— para racionalizar la estructura y propiedades de la materia. Algunos ejemplos de estos modelos son:

- La teoría sobre estructura de los compuestos orgánicos basada en el concepto de valencia y desarrollada entre 1858 y 1861 por August Kekulé, Archibald Scott Couper y Alexander M. Butlerov. Esta teoría propone que existen enlaces sencillos, dobles y triples entre átomos de carbono.
- La estructura plana, en forma de anillos y “resonante” de los compuestos aromáticos propuesta en diferentes formas por August Laurent en 1854, Joseph Loschmidt en 1858 y August Kekule en 1865.
- El modelo tetraédrico del átomo de carbono tetracoordinado propuesto independientemente por Jacobus Henricus van't Hoff y Joseph Le Bel en 1874.
- El modelo de enlace de Gilbert N. Lewis de 1916.
- La teoría de orbitales moleculares desarrollada entre 1920 y 1930 por científicos como Robert Sanderson Mulliken, Friedrich Hund, y John Lennard-Jones.
- La teoría de orbitales moleculares híbridos propuesta por Linus Pauling en 1931.

- La teoría de la repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia propuesta independientemente por Ryutaro Tsuchida en 1939 y por Nevil Sidgwick y Herbert Powell en 1940.

Desafortunadamente, muchas de estas teorías no se preocupan por ser consistente con las leyes físicas ampliamente sometidas a contrastación experimental y no se presentan en los libros de texto como teorías empíricas, o en el mejor de los casos semiempíricas, sino como hechos bien comprobados.

Por ejemplo, el modelo de Lewis va en contra de las leyes de la electrodinámica resumidas en las ecuaciones de Maxwell. Todas las teorías basadas en el concepto de orbital sacan conclusiones aparentemente verdaderas a partir de aproximaciones arbitrarias utilizadas para lograr solucionar de forma aproximada algunas ecuaciones diferenciales relacionadas con la teoría cuántica. El modelo tetraédrico del carbono no es universalmente válido ya que hay compuestos en los que el carbono tetracoordinado es plano [30, p. 4787]. El concepto de resonancia va en contra de las leyes de la termodinámica, ya que plantea la existencia de dos potenciales químicos diferentes para el benceno que hasta donde se sabe es una sustancia pura. Finalmente, hasta la fecha no hay experimentos que permitan confirmar de manera directa e inequívoca la existencia de enlaces sigma o pi, orbitales o de pares electrónicos. En la figura 2.24 se muestran algunas estructuras de compuestos sintetizados recientemente que van en contra de todos los modelos anteriormente descritos.



**Figura 2.24.** a) Compuesto organometálico en el que el carbono 1 es tetracoordinado plano y el carbono 2 es pentavalente. b) Carbocatión en el que hay un átomo de carbono hexavalente

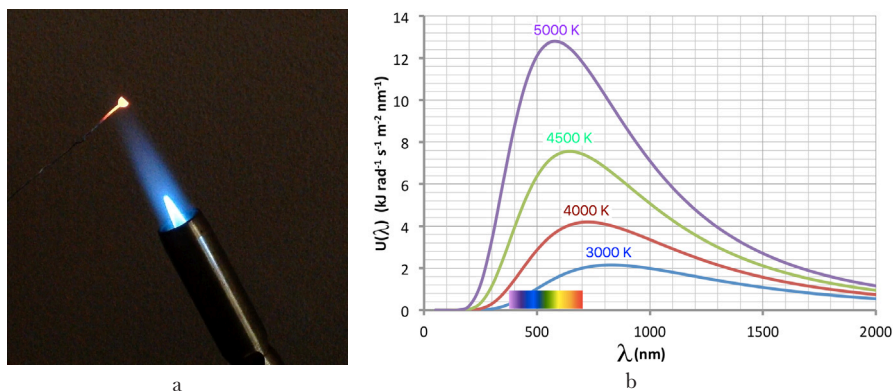
Si bien hay que reconocer que estas teorías tuvieron un gran impacto en el desarrollo del conocimiento científico, también hay que reconocer que son teorías falsas. Según Karl Popper, una teoría es falsa si se puede hacer una observación (un experimento) o desarrollar un argumento teórico sólido (basado en las leyes de la naturaleza) que esté en contradicción con la teoría en cuestión. Hay que recordar que, a partir de la mecánica cuántica, la dinámica molecular y la termodinámica se puede llegar a conclusiones más sólidas con respecto a la estructura molecular que las que se pueden obtener con los modelos empíricos, y que si bien estos modelos empíricos pueden ser útiles en algunos contextos también hay que identificar sus limitaciones.

## ¿Por qué se mueven los átomos?

Ya que uno de los axiomas fundamentales de la teoría cinético-molecular de la materia es que los átomos o moléculas están en perpetuo movimiento, para terminar este capítulo se intentará dar respuesta a la pregunta ¿por qué se mueven los átomos? Para comenzar, es necesario puntualizar algunos hechos experimentales:

- En un sistema aislado en equilibrio, la materia siempre está en equilibrio con la radiación electromagnética que la rodea (figura 2.25).
- A mayor temperatura la materia está en equilibrio con fotones de mayor energía (figura 2.25b).
- La naturaleza de la energía electromagnética en equilibrio con la materia depende únicamente de la temperatura, no de la composición de la materia, si solo se compara materia compuesta por átomos neutros (figura 2.25). Un vaso de agua, un trozo de acero o una naranja a la misma temperatura están en equilibrio con la misma radiación electromagnética. Este hecho es utilizado para construir cámaras térmicas. Los plasmas (figura 2.25, llama del soplete) y la radiación de ciclotrón tienen características distintas a la radiación del cuerpo negro (figura 2.25a, radiación emitida por el alambre de Pt).
- La cantidad de energía, en forma de fotones, en equilibrio con la materia aumenta a medida que aumenta la temperatura (figura 2.25b). Se podría decir que la energía “prefiere” estar en forma de fotones, o radiación electromagnética, a altas temperaturas y en forma de materia a bajas temperaturas.
- De acuerdo con la teoría de la relatividad el fotón tiene momento lineal. Esto quiere decir que al chocar el fotón con una partícula que tiene masa, esta es acelerada.

- De acuerdo con la mecánica cuántica la materia puede absorber o emitir fotones y de este modo aumentar o disminuir su energía. En el proceso de absorción o de emisión de un fotón por parte de una partícula se debe conservar la cantidad de movimiento total del sistema. Recuerde que dos leyes fundamentales de la naturaleza son la conservación de la cantidad de movimiento y de la energía en un sistema aislado.



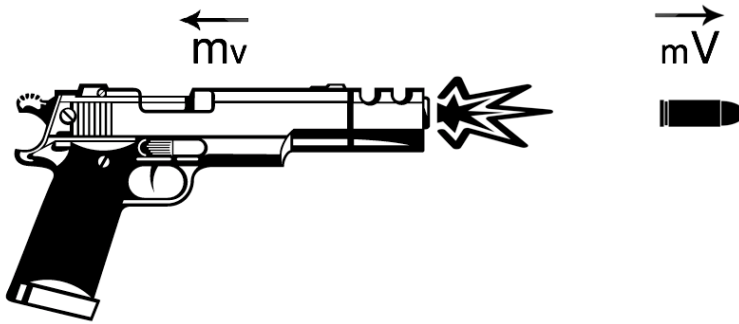
**Figura 2.25.** a) Imagen óptica de un alambre de platino en contacto con la llama de un soplete. b) Distribución de la densidad de energía en función de la longitud de onda y de la temperatura para cualquier objeto compuesto por átomos neutros en equilibrio térmico (radiación del cuerpo negro). Si se supone que la punta del alambre de platino está en equilibrio térmico con la llama que lo circunda, se observa que la emisión de cuerpo negro (la del platino) es distinta a la emisión de la llama (que es un plasma ionizado)

Supóngase que se tiene un recipiente rígido y adiabático que contiene átomos de argón. Si se pudiera alcanzar el cero kelvin, se observaría que los átomos de argón formarían un cristal, por tanto, los átomos de argón no tendrían energía traslacional. Por otro lado, en estas condiciones tampoco habría fotones en equilibrio con ellos. Al aumentar la temperatura, los átomos de argón empezarían a emitir fotones. Cuando se emite un fotón ocurre lo mismo que cuando se dispara un arma (figura 2.26), la cantidad de movimiento de la bala y del arma deben ser iguales en magnitud, pero de sentido contrario (ecuación 2.17). La bala se mueve más rápido ya que tiene menor masa.

$$m_{bala}\vec{v}_{bala} + m_{pistola}\vec{v}_{pistola} = 0$$

Ec. 2.17





**Figura 2.26.** Conservación del momento cuando es disparada un arma

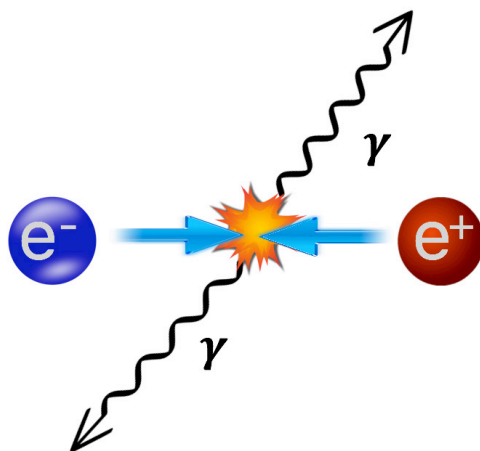
De la misma forma, cuando un átomo emite un fotón, el átomo va a sufrir un impulso en sentido contrario hasta obtener un momento igual en magnitud, pero en sentido contrario al del fotón. Es así como los átomos adquieren movimiento, o por lo menos esta explicación parece razonable de acuerdo con las teorías conocidas. A mayores temperaturas los fotones emitidos tienen mayor energía y momento, por tanto, los átomos van a adquirir mayor energía cinética y momento, o simplemente se van a mover más rápido. Se podría decir que el impacto permanente de los átomos con los fotones —y, por ende, la emisión y absorción de fotones— es lo que hace que los átomos se muevan, del mismo modo que el impacto de átomos o moléculas con micropartículas hace que estas se muevan en el llamado movimiento browniano.

Una de las aplicaciones más directas de la conservación del momento lineal cuando hay emisión de fotones es la tomografía por emisión de positrones. Esta técnica se utiliza para sacar imágenes tridimensionales de tejidos biológicos y se basa en el hecho de que cuando colisionan un electrón y un positrón se forman dos fotones gamma cuyo momento total es igual al momento inicial del electrón más el del positrón (figura 2.27). El tiempo de detección de los dos fotones en un detector es utilizado para localizar el punto de colisión y de este modo reconstruir una imagen tridimensional con un número muy grande de colisiones que ocurren en distintos puntos.

Como se puede ver, dar respuesta a la pregunta por qué se mueven los átomos lleva a hacernos más preguntas como, por ejemplo:

- ¿Por qué los cuerpos tienden a estar en equilibrio con la radiación electromagnética que los rodea?
- ¿Por qué los fotones tienen momento?
- ¿Qué es un fotón?

Los anteriores hechos muestran una característica importante del conocimiento científico: la ciencia no busca dar explicaciones absolutas de los hechos naturales sino encontrar correlaciones entre la mayor cantidad de observaciones, que a su vez deben llevar a plantear nuevas preguntas.



**Figura 2.27** Colisión entre un electrón y un positrón que lleva a la formación de dos rayos gamma

Se debe ser consciente de que no existe un mecanismo para demostrar la validez o veracidad de una teoría científica de una manera absoluta (ya que es poco probable que se tenga toda la información posible cuando se analiza un hecho experimental), pero sí se puede demostrar que una teoría es falsa (ya que tan solo se necesita encontrar un solo hecho relevante que la teoría no explique para declararla falsa). Finalmente, también hay que recordar que el hecho de que una teoría sea falsa no implica necesariamente que no sea útil para algún propósito.

## Preguntas y ejercicios

1. ¿Qué es la química?
2. ¿De qué está constituido el universo?
3. ¿Cuáles son los cuatro elementos químicos más abundantes que constituyen el universo?
4. ¿Cuáles son las partículas fundamentales que componen la materia y cuáles son sus propiedades?
5. ¿Cuáles son las fuerzas por las cuales las partículas fundamentales que componen la materia pueden interactuar y cuál es la propiedad que ocasiona cada fuerza?
6. ¿Cuál es la fuerza primordial responsable de la estabilidad de los átomos y de que ocurran reacciones químicas?
7. ¿Qué es el movimiento browniano?
8. ¿Qué es un átomo?

9. ¿Qué es un elemento?
10. En un fosforo o cerilla,<sup>46</sup> ¿cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor?
11. ¿Cómo se sintetiza amoniaco?
12. ¿Cómo se sintetiza el ácido sulfúrico?
13. Con respecto a la composición de sustancias puras, ¿qué dice la ley de proporciones definidas y la ley de proporciones múltiples?
14. Escriba los óxidos que puede formar el oxígeno con fósforo. Si estos óxidos se disuelven en agua, ¿forman ácidos o bases? Finalmente, haga el mismo análisis para el caso del bario.
15. ¿Para qué se utiliza el carbón en el proceso de producción de acero?
16. ¿Cuántos compuestos estables se pueden formar con átomos de oxígeno, bromo e hidrógeno juntos?
17. Para consultar. Utilizando la tabla de potenciales estándar de reducción, escriba la reacción catódica y anódica de dos baterías que en condiciones estándar produzcan más de 2,5 V.
18. La tabla siguiente muestra los parámetros de Van der Waals para el freón y para el neón. ¿Cuál de estos gases es más apropiado para ser utilizado en un refrigerador? Calcule la presión que ejerce dos moles de freón en un volumen de 49 litros a 350 K suponiendo que es un gas ideal o un gas vdW. Haga una curva de energía potencial en función de la distancia entre dos moléculas idénticas en la que se muestre esquemáticamente las diferencias entre en neón y el freón. ¿Cuál de estos compuestos tendrá mayor punto de ebullición? Para responder esta pregunta, consulte la ecuación de estado para un gas de Van der Waals y la relación de esta ecuación con la función de potencial de Lennard-Jones.<sup>47</sup>

	$a$ (dm <sup>6</sup> ·bar·mol <sup>-2</sup> )	$b$ (dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
Freón	10,78	0,0998
Neón	0,2135	0,01709

19. Si en un experimento de electrólisis del agua pasaron 0,5 A por un periodo de 5 minutos, ¿qué volumen de hidrógeno se produjo si las condiciones experimentales fueron temperatura, 20 °C, y presión, 1 bar?
20. Calcule el número de Avogadro a partir de un experimento de electrólisis del agua en el que se recogieron 50 cm<sup>3</sup> de hidrógeno

46 [https://www.youtube.com/watch?v=TJOFLEAUaA&list=PLu7yMlFyIGtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg&index=19](https://www.youtube.com/watch?v=TJOFLEAUaA&list=PLu7yMlFyIGtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg&index=19) (último acceso 15.06.2021)

47 <https://www.youtube.com/watch?v=zbetQ8yVfsc> (último acceso 15.06.2021)

a una presión de  $1 \times 10^5$  Pa y a una temperatura de 400 K. La corriente eléctrica fue de 0,5 A durante 500 s. Suponga que la carga eléctrica del electrón es igual a  $3/2 \times 10^{-19}$  C y que la constante de los gases es igual a  $9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Para hacer el cálculo tenga en cuenta la relación estequiométrica entre las moléculas de hidrógeno y la cantidad de electrones en la reacción química. Haga este ejercicio sin utilizar calculadora.

Recomendación: trabaje siempre con números fraccionarios y deje indicadas todas las operaciones para al final hacer las simplificaciones necesarias y dar el resultado en números decimales.

21. Seleccione la opción más apropiada para completar la frase. Thomson propuso que los electrones dentro del átomo están dispuestos en estructuras definidas. El anterior postulado lo propuso para explicar:
- La forma de los átomos.
  - Las propiedades periódicas de los elementos.
  - El enlace químico.
  - a y b.
  - b y c.
22. Observe la figura 2.11 y desarrolle las siguientes actividades:
- Indique dónde se forman los rayos catódicos.
  - Sobre el diagrama, indique la trayectoria que seguirían los electrones si estuvieran sujetos a una fuerza magnética mayor que la eléctrica.
  - Responda. ¿Qué parte del dispositivo experimental cambiaría para comprobar que los electrones están presentes en todos los elementos químicos?
23. Para consultar. Según el modelo atómico de Lewis explique coherente y rigurosamente:
- ¿Por qué ocurre el enlace químico?
  - ¿Cómo se desarrolló históricamente desde el siglo XIX hasta principios del siglo XX la idea de que los átomos tienen un número de electrones de valencia entre 1 y 8?  
Haga el diagrama de la estructura de Lewis para las moléculas  $\text{C}_3\text{H}_2$ ,  $\text{CON}_2\text{H}_4$ .
24. Seleccione la opción más apropiada para completar la frase. La radiación beta está constituida por:
- Fotones.
  - Electrones.
  - Núcleos de helio.
  - Betatrones.

25. Seleccione la opción más apropiada para completar la frase. El descubrimiento y el posterior trabajo con la radiactividad permitieron:
- Fortalecer el modelo atómico de Thomson.
  - Explicar la ley periódica de los elementos.
  - Comprobar que los átomos se pueden dividir en otros de menor peso.
  - Todas las anteriores.

Sustente su respuesta.

26. ¿Qué experimento haría para mostrar que la teoría cinético-molecular es un modelo apropiado para explicar los estados de la materia, los fenómenos de transporte de materia, como difusión y osmosis, y las propiedades de los gases?
27. ¿Qué son las radiaciones alfa, beta y gamma?
28. ¿Qué es el efecto fotoeléctrico?
29. Escriba las fórmulas moleculares y estructurales de los siguientes compuestos: benceno, glucosa, ácido nítrico, ácido acético, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, hidróxido de bario, hidróxido de manganeso, óxido ferroso, acetileno, “aspirina”, perclorato de sodio, hipoclorito de potasio, tiosulfato de sodio, nitrato de potasio, sulfato de magnesio, agua, nitrógeno molecular, peróxido de hidrógeno, dicromato de potasio y perclorato de potasio.
30. Defina los siguientes conceptos: electronegatividad, afinidad electrónica y energía de ionización.
31. ¿Qué es enlace químico?
32. ¿Qué es un enlace sencillo, doble o triple?
33. ¿Cómo está distribuida la carga negativa alrededor de un núcleo atómico?
34. Ingrese a la siguiente página web y estudie cómo se distribuye la densidad de carga en distintas moléculas: <http://168.176.239.58/cursos/ciencias/quimica-applet/molculas/mol.html>. Basado en la información de este applet, describa las propiedades del benceno como el tipo de enlace, las zonas en las que hay más densidad de carga negativa y los tipos de reacciones químicas que se pueden hacer con él.









## Objetivo de aprendizaje

Se espera que al finalizar este capítulo el estudiante comprenda los conceptos básicos de la termodinámica: energía, trabajo, calor, temperatura y entropía. Para ello, se parte de los principios de la termodinámica estadística.

## Introducción

La termodinámica (de las palabras griegas θερμη, que significa calor, y δυναμις, que significa fuerza) es la rama de las ciencias naturales que estudia las distintas manifestaciones de la energía,<sup>48</sup> las formas en las que esta es capaz de fluir y las leyes que rigen su “transformación”. Particularmente, a los químicos les interesa aplicar las leyes de la termodinámica a los sistemas compuestos por un gran número de átomos, moléculas o, en general, partículas (que pueden estar provistas de masa o ser carentes de ella).

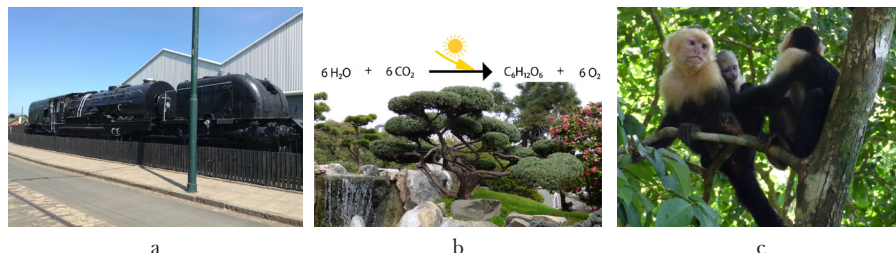
Entre las muchas aplicaciones de la termodinámica se encuentran:

- El estudio del intercambio de energía entre los sistemas.
- El establecimiento de criterios que definan la viabilidad de que un proceso dado ocurra al interior de un sistema.
- La identificación de las distintas formas de energía.
- El estudio del rendimiento de los procesos mediante los cuales una forma de energía se transforma en otra.
- La determinación de la viabilidad de las reacciones químicas.

---

48 [https://www.youtube.com/watch?v=txU9g-nZrgs&list=PLu7yMlFyIGtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg&index=4](https://www.youtube.com/watch?v=txU9g-nZrgs&list=PLu7yMlFyIGtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg&index=4)  
(último acceso 15.06.2021)

- La contribución a entender el origen y futuro del universo.
- La contribución a entender el origen de la vida.<sup>49</sup>



**Figura 3.1.** Algunas aplicaciones de la termodinámica: la termodinámica fue esencial en (a) la creación de las primeras máquinas térmicas que impulsaron la revolución industrial, (b) para entender procesos como la fotosíntesis y (c) el hecho de que la vida sea posible

Entender estos aspectos requiere, en la mayoría de los casos, que los individuos cambien sus paradigmas científicos, religiosos y culturales relacionados, por ejemplo, con el origen del universo y la vida o con cómo se comporta la naturaleza, en general. Entender los principios de la termodinámica ha permitido mejorar o desarrollar tecnologías muy importantes para la civilización moderna, tales como la síntesis química, el control de la corrosión, el diseño de baterías, la producción de biocombustibles y la construcción de maquinaria, centrales termoeléctricas e hidroeléctricas, paneles solares, máquinas térmicas, turbinas, sistemas de refrigeración, etc.

## Conceptos fundamentales de la termodinámica

### Propiedad

Una propiedad es cualquier característica de un sistema que pueda ser medida y cuyo valor sea independiente de la historia que haya experimentado el sistema antes del momento en el que se realiza dicha medida. Por su parte, una propiedad termodinámica, o *variable de estado*, es aquella que guarda relación con por lo menos una de las leyes de la termodinámica.

Por ejemplo, la viscosidad de un fluido no es una variable de estado ya que ella no es una característica de los sistemas en equilibrio, sino de los fluidos en movimiento sometidos a un gradiente de presión, y su valor sí depende, por lo menos en la mayoría de los casos, de la historia del fluido. Por otro lado, la temperatura sí es una variable de estado, ya que ella no depende de cómo o cuándo el sistema llegó al estado que se está estudiando.

Las propiedades pueden ser intensivas, cuando no dependen de la cantidad de partículas elementales presentes en el sistema (que pueden tener o no masa), o extensivas, cuando sí dependen de la cantidad de partículas presentes en el sistema (figura 3.2). Una propiedad intensiva se relaciona con al menos dos propiedades extensivas.

El hecho de que la temperatura sea una variable de estado intensiva se puede visualizar fácilmente si se despeja la temperatura de la ecuación de estado de un gas ideal:

$$T = \frac{pV}{Nk_B}$$

Ec. 3.1



**Figura 3.2.** Propiedades extensivas e intensivas. La energía (a) y la masa (b) son ejemplos de propiedades extensivas ya que dependen de la cantidad de partículas (cuantos de energía o partículas de materia), mientras que la temperatura (c, imagen térmica de la llama de una vela) es una propiedad intensiva ya que no depende de la cantidad de partículas presentes en el sistema

Ya que la presión, el volumen y la cantidad de sustancia (o el número de partículas del sistema) son variables de estado y  $k_B$  es una constante, entonces se puede concluir que la temperatura también es una variable de estado. Por otro lado, el producto  $pV$  y  $N$  son variables de estado extensivas. Por tanto, al dividir estas dos variables de estado se debe obtener una variable de estado intensiva, que es la temperatura multiplicada por una constante ( $k_B$ ).

## Energía

La energía es el constituyente fundamental del universo que da origen a todo lo que existe en él. Hasta el momento los científicos han clasificado la energía en seis tipos: energía cinética, energía potencial,<sup>50</sup> radiación electromagnética, masa (energía concentrada), materia oscura y energía oscura. En principio, todas estas formas de energía se pueden “transformar”, o mejor, manifestar, en cualquier otra forma de energía.

Todas las formas de energía tienen efectos gravitatorios.<sup>51</sup> Debido a que la gravedad es ocasionada por la curvatura del espacio-tiempo y a que cualquier forma de energía necesariamente debe fluir en este espacio, se concluye que todas las formas de energía presentan efectos gravitatorios. En este sentido la masa y la materia oscura presentan interacciones gravitacionales atractivas entre ellas, la energía oscura tiene interacciones gravitacionales repulsivas con la masa y la materia oscura. Un cuerpo másico que gane energía potencial o cinética también va a ganar inercia (masa inercial) y, finalmente, los fotones disminuyen su frecuencia y cambian de dirección (en el espacio tridimensional) al pasar por campos gravitacionales intensos.

### El concepto de campo

A mediados del siglo XIX la mecánica se había desarrollado de manera prolija, pero faltaban algunos aspectos por resolver, como entender la acción o fuerza gravitacional a distancia entre dos objetos. Inicialmente se sugirió que la transmisión del efecto que ocasionaba la fuerza fuese instantánea, a velocidad infinita, y que el medio por el cual se debía propagar debía tener las propiedades adecuadas para tal fin. A este medio, cuya existencia nunca se demostró, se le dio el nombre de éter. Los anteriores interrogantes también eran válidos con respecto a la fuerza a distancia entre cargas eléctricas, descrita por la ecuación de Charles Agustín Coulomb, o entre imanes.

Las líneas de fuerza magnética,<sup>52</sup> visualizadas mediante limaduras de hierro, se usaban en la época de Faraday (hacia 1820) para visualizar la interacción entre objetos ferromagnéticos. Faraday pensaba que las líneas de fuerza tenían existencia física independientemente de si se podían visualizar o no.<sup>53</sup> De este modo pensaba que toda interacción a distancia (ya sea gravitacional, magnética o eléctrica) debería ser mediada por las líneas de fuerza. Los argumentos físicos a favor de la existencia de las líneas de fuerza dados por Faraday fueron:

50 <https://www.youtube.com/watch?v=8a4D2xqHBF4> (último acceso 15.06.2021)

51 <https://www.youtube.com/watch?v=Xo232kyTsO0> (último acceso 15.06.2021)

52 <https://www.youtube.com/watch?v=V-M07N4a6-Y> (último acceso 15.06.2021)

53 <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/electromagnet/campo/CONCEPTO1.htm> (último acceso 15.06.2021)

- Las mismas líneas de fuerza magnética se obtienen mediante experimentos independientes.
- Si se mueve un conductor a lo largo de las líneas de fuerza no se produce ninguna corriente inducida, ya que el campo magnético es constante a lo largo de estas líneas.

En la física moderna, un campo de fuerza representa una magnitud física vectorial que se puede asociar a cada punto del espacio y que permite calcular las fuerzas de interacción entre dos cuerpos distantes. La acción a distancia se explica, entonces, mediante los efectos provocados por la entidad causante de la interacción (masa, carga, espín o color) sobre el espacio mismo que la rodea, permitiendo asignar a dicho espacio propiedades medibles llamadas campos.

El supuesto fundamental para describir interacciones entre partículas mediante el concepto de campo es que cada partícula produce a su alrededor un campo relacionado con cada una de las propiedades generadoras de fuerzas (masa, espín, carga o color). A su vez, este campo actúa sobre una segunda partícula para producir la interacción necesaria. La segunda partícula también produce su propio campo, el cual actúa sobre la primera, dando como resultado una acción mutua (una fuerza de interacción entre ellas). Un objeto dentro de un campo (eléctrico, magnético, gravitacional, etc.) tiene una energía asociada por este hecho llamada energía potencial.

### Energía en forma de materia

La masa en reposo se define como la cantidad de materia presente en un objeto cuya velocidad relativa al observador es cero. Masa es la propiedad de un objeto que le confiere inercia, es decir la tendencia a permanecer en reposo o en movimiento uniforme si no hay ninguna fuerza actuando sobre él. Si se desea cambiar este estado del objeto es necesario aplicar una fuerza que será más intensa en la medida que el objeto tenga más inercia, o masa.

La masa es una forma de energía [33] muy concentrada, o localizada. Es importante anotar que la masa no tiene volumen, o al menos el que se piensa que tiene desde el punto de vista macroscópico, y que la materia no se transforma en energía ya que en sí misma ya es energía. Por otro lado, si la masa se manifiesta por tener interacción gravitacional e inercia, tan solo es posible darse cuenta de que ella existe si existe otra masa con la que esté interaccionando gravitacionalmente a partir de la cual se pueda medir una aceleración. Esta es la razón por la cual siempre que se mide una masa se hace por comparación con un patrón utilizando una balanza.

## Energía cinética

Desde el punto de vista de la relatividad general la “masa relativista” ( $m_{relv}$ ) está relacionada con la masa en reposo ( $m_0$ ) según la ecuación:

$$m_{relv} = m_0 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right) \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde  $v$  es la velocidad del objeto en un marco de referencia inercial dado y  $c$  es la velocidad de la luz. Por otro lado, la energía total del objeto ( $E$ ) y la magnitud del momento ( $p$ ), según la teoría general de la relatividad, son iguales a:

$$E = m_{relv}c^2 = m_0 \left( \frac{c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right) \quad \text{Ec. 3.3}$$

$$p = m_{relv}v = m_0 \left( \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right) \quad \text{Ec. 3.4}$$

A partir de las dos ecuaciones anteriores es posible derivar la siguiente relación:

$$E^2 = m_{relv}^2c^4 - p^2c^2 + p^2c^2 \quad \text{Ec. 3.5}$$

$$E^2 = m_{relv}^2c^4 - m_{relv}^2v^2c^2 + p^2c^2 \quad \text{Ec. 3.6}$$

$$E^2 = m_0^2c^2 \left( \frac{c^2 - v^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right) + p^2c^2 \quad \text{Ec. 3.7}$$

$$E^2 = m_0^2c^4 + p^2c^2 \quad \text{Ec. 3.8}$$

Esta última ecuación muestra que la energía de un cuerpo en movimiento relativo a un observador se puede descomponer en dos términos, uno que depende de la masa en reposo y otro que depende la cantidad de movimiento ( $p$ ). Si se halla la derivada de la energía con respecto al momento a partir de la ecuación 3.8 se obtiene:

$$\frac{dE}{dp} = \frac{pc^2}{E} \quad \text{Ec. 3.9}$$

Esta última ecuación a bajas velocidades, según las ecuaciones 3.3 y 3.4, es aproximadamente igual a:

$$\frac{dE}{dp} \approx v \quad \text{Ec. 3.10}$$

$$\frac{dE}{dv} \approx m_0 v \quad \text{Ec. 3.11}$$

Integrando la ecuación anterior desde el punto en el que el cuerpo está en reposo hasta que adquiere una velocidad  $v$ , se obtiene que la energía debida al movimiento a bajas velocidades relativas del objeto ( $E_c$ ) es igual a:

$$E_c \approx \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{Ec. 3.12}$$

A partir de la mecánica clásica la derivación de la ecuación anterior parte del hecho de considerar un objeto sometido a una fuerza ( $f$ ) y, de este modo, a una aceleración. El trabajo hecho en acelerar el objeto ( $dw$ ) es igual a la energía cinética ganada por el objeto ( $dE_c$ ) de acuerdo con la siguiente igualdad:

$$dE_c = dw = f dx = m a dx = m \frac{dv}{dt} dx = m v dv \quad \text{Ec. 3.13}$$

Integrando esta última ecuación se llega a la ecuación 3.12.

En resumen, la energía cinética hace referencia a la energía asociada al movimiento y, por tanto, está relacionada con la velocidad ( $v$ ) y la masa ( $m$ ) del objeto de acuerdo con la ecuación 3.12, que es válida únicamente cuando la velocidad relativa del objeto es mucho menor que la velocidad de la luz.

Un cuerpo tiene energía cinética con respecto a un punto de referencia, u observador (individuo que percibe el objeto), a partir del cual se mide la velocidad relativa del objeto. Ya que la velocidad es relativa a un observador, la energía cinética también es relativa al observador.

*La teoría general de la relatividad muestra que los cuerpos ganan inercia (masa) cuando adquieren movimiento y por tanto su interacción gravitacional con otro cuerpo en reposo será más intensa.* Por otro lado, la masa de un sistema compuesto por partículas elementales no es la suma de las masas individuales ya que la masa del sistema depende de cómo se mueven las partículas (energía cinética) y de sus posiciones relativas (energía potencial) al interior del sistema. Como ejercicio busque las masas de los quarks, protones y neutrones y compárelas.

## Energía potencial

La energía potencial se asocia a la posición relativa entre dos cuerpos que están interactuando a través de alguna fuerza conservativa (nuclear, gravitacional o electromagnética). Para que un objeto tenga energía potencial este debe estar influenciado por un campo (de fuerza) generado por otro objeto. En física, un campo de fuerza es conservativo si el trabajo total realizado por el campo sobre una partícula que realiza un desplazamiento en una trayectoria cerrada (como la órbita de un planeta, por ejemplo) es nulo. Las fuerzas dependientes del tiempo o de la velocidad (por ejemplo, la fuerza de fricción o rozamiento) no son conservativas. Teniendo en cuenta los hechos anteriores se concluye que un cuerpo aislado no tiene energía potencial ni cinética.



**Figura 3.3.** La energía potencial depende de la posición relativa entre dos cuerpos. Este tipo de energía se puede transformar fácilmente en energía cinética. Por ejemplo, cuando un río cae por una cascada convierte energía potencial en energía cinética, y esta a su vez es capaz de hacer trabajo al erosionar las rocas

Si se hace trabajo sobre un objeto en dirección contraria a una fuerza conservativa que actúe sobre él se dice que este cuerpo gana energía potencial. Por ejemplo, cuando se levanta un cuerpo del piso de forma completamente vertical se tiene que hacer trabajo, pero el objeto no gana energía cinética sino potencial. En este caso, como en el caso de la energía cinética, la energía potencial ganada ( $dE_p$ ) será igual al trabajo hecho sobre el sistema:

$$dE_p = dw = f dx \quad \text{Ec.3.14}$$

La ecuación anterior aplicada a un campo gravitatorio es igual a:

$$dE_p = G \frac{m_1 m_2}{r^2} dr \quad \text{Ec.3.15}$$



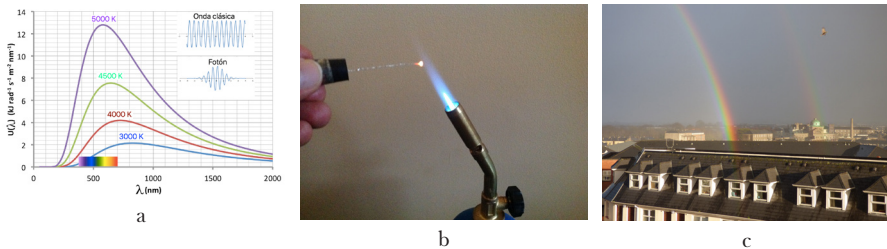
donde  $r$  es la distancia entre los cuerpos de masa  $m_1$  y  $m_2$ , y  $G$  es la constante de gravitación universal. Si se integra la ecuación anterior se obtiene que el cambio de energía potencial entre dos cuerpos para llevarlos de una distancia entre ellos de  $r_1$  a  $r_2$  es igual a:

$$\Delta E_p = -G \frac{m_1 m_2}{r_2} + G \frac{m_1 m_2}{r_1} \quad \text{Ec. 3.16}$$

### Energía en forma de fotones

Todos los cuerpos emiten y absorben energía en forma de radiación electromagnética (fotones) cuya intensidad es mayor a medida que la temperatura aumenta. A mayores temperaturas se emite radiación compuesta por fotones que, en promedio, tienen menor longitud de onda (figura 3.4).

Si el sistema está rodeado por paredes adiabáticas en algún momento este debe llegar al equilibrio térmico, que es el estado en el cual el cuerpo está en equilibrio con la radiación electromagnética que lo circunda y la velocidad de irradiación es la misma que la velocidad de absorción de energía electromagnética por parte de la materia que hace parte del sistema. A un sistema en estas condiciones de equilibrio térmico con la radiación electromagnética circundante y conformado únicamente por átomos neutros se le llama cuerpo negro (figura 3.4).



**Figura 3.4.** a) Espectro de la radiación del cuerpo negro en función de la temperatura. b) Imagen de un alambre de platino en contacto con la llama de un soplete. Obsérvese que el platino y la llama, que están en equilibrio térmico local, no emiten la misma radiación electromagnética. La emisión del platino (rojo-amarillo) corresponde a la emisión del cuerpo negro, la emisión menos intensa de la llama (azul claro) corresponde a la emisión térmica de un plasma (que es un gas ionizado) y a las emisiones de los átomos o moléculas presentes en el plasma cuando se relajan. c) El arcoíris es el espectro de la luz solar. Obsérvese que este espectro parece continuo y corresponde a la radiación del cuerpo negro

Max Plank propuso una teoría muy consistente para explicar la radiación del cuerpo negro basándose en la termodinámica y mecánica estadística de Boltzmann, los osciladores de Hertz y una nueva concepción de la energía.

Planck al tratar de calcular la entropía de la radiación electromagnética en equilibrio térmico con un cuerpo neutro supuso que la energía electromagnética que absorbe o emite un cuerpo está dada por el producto  $h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia de la radiación electromagnética, que solo había unos niveles energéticos posibles (o que los niveles energéticos estaban cuantizados) y que la separación de estos niveles en el espacio de energías era constante. Es decir, la emisión y absorción de energía ocurre a través de paquetes de energía bien definidos que fueron llamados más adelante “cuantos” o fotones.

Estos hechos fueron ratificados cuando Albert Einstein explicó el efecto fotoeléctrico. Él propuso que la generación de una corriente eléctrica mediante la extracción de electrones de una superficie metálica, al hacerle incidir radiación electromagnética, solo se podía realizar mediante la absorción por parte del sólido de paquetes de energía llamados fotones. Otro hecho a favor de esta nueva teoría fue la explicación dada por Niels Bohr sobre el espectro de emisión de átomos de hidrógeno, en la que él consideró que la energía de los electrones estaba cuantizada.

### Materia y energía oscura

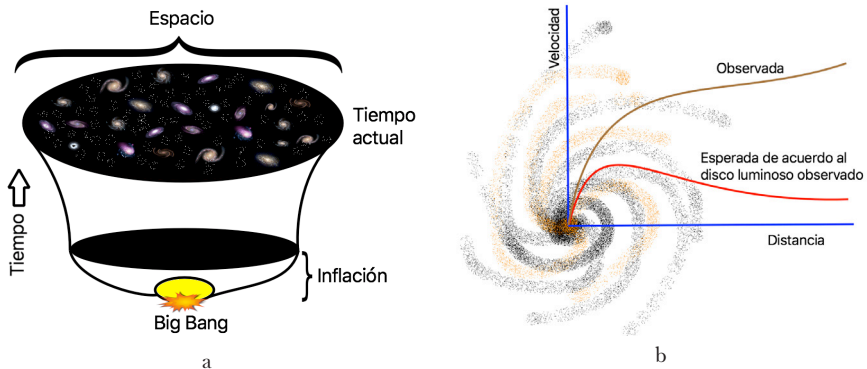
A inicios del siglo xx se inicia una gran revolución de la física, que dio nacimiento a nuevas teorías científicas como la teoría de la relatividad y la cuántica. Por otro lado, se hicieron grandes descubrimientos y desarrollos en campos tales como la física de partículas, la física de altas energías, el estudio de procesos físicos a bajas temperaturas, las telecomunicaciones, la radioactividad, etc.

Un hecho importante de principios de siglo xx fue que Albert Einstein propuso la teoría de la relatividad especial que establece, entre otras cosas, la equivalencia entre masa y energía y la existencia del espacio tetradimensional (espacio-tiempo) partiendo de dos postulados: la invariabilidad de las leyes físicas en sistemas inerciales y que la velocidad de la luz es constante e independiente a la velocidad de la fuente y del observador. Einstein planteó la equivalencia entre masa y energía mediante la famosa ecuación  $E = mc^2$ . En resumen, esta teoría dice que el espacio-tiempo determina cómo se mueve o fluye la materia (o, en general, la energía) y la materia (o la energía) determina como se curva el espacio-tiempo. La relatividad especial ayudó a entender el origen de la energía de la desintegración radioactiva, las reacciones nucleares y que la conservación de la masa en una reacción química es un caso especial del principio de conservación de la energía.

El concepto de energía es la idea más transversal y general que se puede usar para racionalizar todos los fenómenos de la naturaleza. Una prueba de ello es el estudio del origen del universo y su energía. Se asume que la

energía del universo estaba presente en el mismo origen de este, en el Big Bang, y que esta energía es constante (figura 3.5a).

De acuerdo con las evidencias experimentales, el universo se encuentra en expansión (figura 3.5a), lo que se pudo demostrar mediante el efecto Doppler, que mostró que las galaxias se están alejando entre sí. Inicialmente se pensó que, debido a las fuerzas gravitacionales presentes, la velocidad con la que se expande el universo debería disminuir en el tiempo, es decir, debería haber una desaceleración, pero al realizar mediciones recientes se encontró todo lo contrario. En vez de disminuir la tasa de expansión del universo cada vez se incrementa más. Es decir, en medio de todo el espacio existe “algo” que supera a las fuerzas de atracciones gravitacionales y hace que el universo se expanda. Ese algo fue llamado energía oscura (su nombre se debe a la dificultad de su detección y el poco conocimiento que se tiene sobre ella). Sorprendentemente se encontró que esta energía corresponde a entre el 65% y 70% de la energía total del universo [34, p. 1100].



**Figura 3.5.** a) Modelo de la expansión acelerada del universo. b) Velocidad tangencial de rotación de las estrellas alrededor de una galaxia

Adicionalmente, se encontró que las galaxias se encuentran distribuidas en ramilletes y que al medir la velocidad con la que giran las galaxias alrededor del centro del ramillete, o la velocidad a la que giran las estrellas alrededor del centro de la galaxia, se observó que es aproximadamente constante (figura 3.5b). Este hecho entra en contradicción con lo que se debería esperar a partir de las leyes de Newton de la gravitación. Según las leyes de Newton se espera que las partes más cercanas al eje de rotación roten con mayor velocidad que las partes más externas. Esto hace pensar que debe existir una gran cantidad de materia que no vemos pero que permite que esto ocurra. A esta materia se le llama materia oscura, ya que no emite radiación electromagnética, es decir, que es indetectable directamente, pero sabemos que debe existir por sus efectos en la materia “visible”. Se asume que el universo está conformado en un 30% de materia oscura y

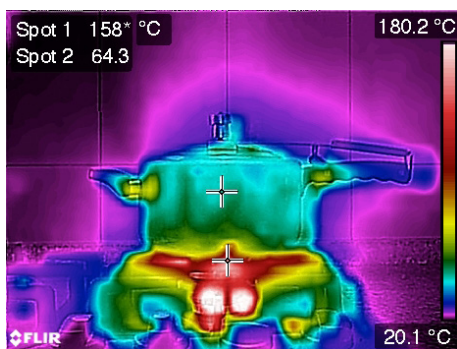
de tan solo entre un 3% y 5% de la materia ordinaria que conocemos (la compuesta por átomos), es decir que casi un 95% de la composición del universo es materia oscura y energía oscura.

## Sistema

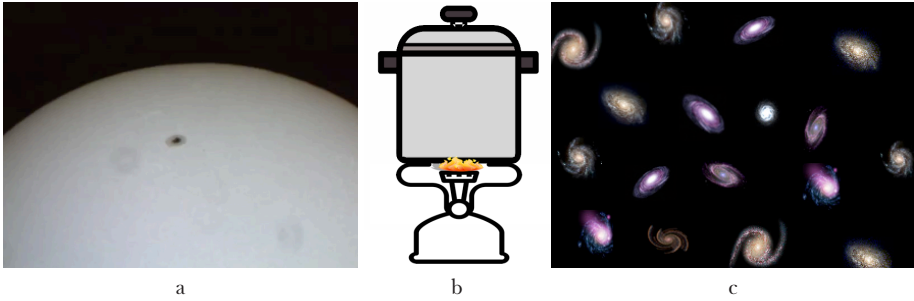
Sistema es todo lo que está encerrado en una porción bien definida y continua del espacio y que es objeto de estudio de un observador (figura 3.6). Existen básicamente tres tipos de sistemas (figura 3.7):

1. Sistemas abiertos, que son aquellos que pueden intercambiar energía en forma de materia con los alrededores.
2. Sistemas cerrados, que son aquellos que intercambian energía en forma de calor o trabajo, pero no intercambia materia con el medio.
3. Sistemas aislados, que son aquellos que no intercambian ninguna forma de energía con el medio.

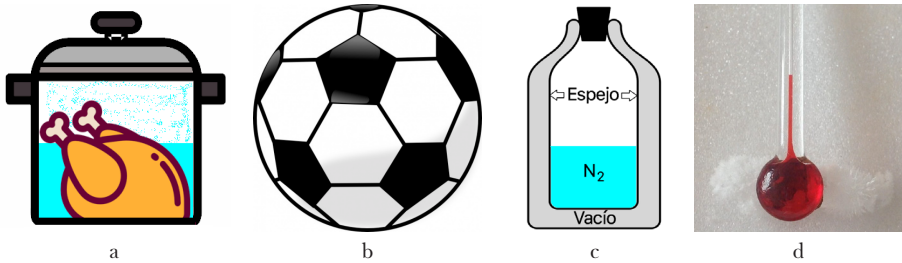
Los sistemas generalmente se encuentran separados del entorno por paredes que pueden ser clasificadas según su naturaleza como rígidas o móviles y como permeables e impermeables. Se pueden clasificar también según la interacción que permitan entre el sistema y el medio. Así, por ejemplo, una pared que impida el contacto directo entre dos sistemas y el flujo de energía en forma de calor entre ellos será una pared *adiabática*. En el caso contrario, en el que la pared permita el flujo de energía en forma de calor entre dos sistemas, se llama pared *diatérmica*. Ejemplos de diferentes tipos de paredes se pueden observar en la figura 3.8.



**Figura 3.6.** Una olla a presión es un ejemplo de un sistema y su entorno separados por una pared real. Se puede considerar la comida como el sistema y la olla como la pared diatérmica que separa el sistema de los alrededores, que hacen referencia a la región externa más cercana al sistema. En este caso, se tiene un sistema cerrado ya que se puede intercambiar energía en forma de calor, como lo muestra la imagen térmica, pero no se intercambia masa



**Figura 3.7.** a) El sol representa un típico sistema abierto, ya que intercambia energía en forma de materia (viento solar) y fotones con el medio ambiente. b) Una olla cerrada puede ser considerada un sistema cerrado, porque intercambia únicamente energía en forma de calor con el medio. c) Todo el universo es el único sistema perfectamente aislado, ya que no intercambia ninguna forma de energía con los alrededores. La existencia de los alrededores del universo aún no se ha comprobado y lo más probable es que no existan en las dimensiones relacionadas con el espacio-tiempo



**Figura 3.8.** Ejemplos de distintos tipos de paredes. a) Una olla sellada representa un sistema cerrado con paredes rígidas. b) La pared flexible del balón es una pared móvil ya que permite expansión sin pérdida de masa. c) Un dewar para nitrógeno líquido tiene una pared adiabática y rígida que impide el intercambio de energía en forma de calor o de trabajo con el medio. d) Un termómetro de alcohol tiene paredes diatérmicas rígidas que sí permiten el flujo de energía en forma de calor con el medio

## Estado de un sistema

El estado de un sistema es el conjunto de propiedades que lo caracterizan. Se dice que el sistema está en estado de equilibrio si no hay flujo neto de materia u otra forma energía a través de él y no hay cambios en sus propiedades en el tiempo. Más específicamente, un sistema está en *estado de equilibrio* si no hay gradientes de temperatura, presión o potencial químico al interior de él. El sistema puede encontrarse en un *estado estacionario* si las propiedades no cambian con el tiempo y hay un flujo de alguna forma de energía a través de él. Es decir, existen gradientes de algunas propiedades

como concentración, temperatura, momento, etc. Un *estado de no equilibrio* se presenta cuando cambian las propiedades en función del tiempo, este cambio se realiza siempre hacia un estado de equilibrio o un estado estacionario, como se verá más adelante.

## Fase

Una fase es un sistema termodinámico homogéneo. Esto quiere decir que una fase se caracteriza por tener una composición química y propiedades físicas uniformes. Las sustancias puras en un estado particular (sólido, líquido o gaseoso) y las disoluciones son ejemplos de fases.

## Proceso

Un proceso es un camino o trayectoria en el espacio de variables de estado para ir de un estado inicial del sistema a un estado final. Si cambia una variable de estado como la composición, presión, energía, etc., se dice que ha ocurrido un proceso.

Se dice que un proceso es *reversible* cuando el trabajo de ir de estado A al B y de nuevo regresar al A es cero o, en otras palabras, cuando la integral cíclica del trabajo en una trayectoria cerrada es cero.

Un proceso *irreversible* es aquel que no es reversible o en el que la integral de línea del trabajo en una trayectoria cerrada no es igual a cero.

## Calor específico a volumen constante

El calor específico a volumen constante es una propiedad intensiva que relaciona la cantidad de energía que se necesita para aumentar la temperatura un kelvin de una cantidad específica de materia (un gramo, una libra, un kilogramo, un mol, etc.) *cuando no hay cambios de volumen*. En este caso el intercambio de energía ocurre en forma de calor únicamente. Sus unidades son energía por unidad de masa (o cantidad de sustancia, mol) y temperatura ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Mediante esta propiedad y el cambio de temperatura se puede calcular el cambio de energía interna de un sistema debido a una variación de temperatura a volumen constante.

## Calor específico a presión constante

El calor específico a presión constante es una propiedad intensiva que relaciona la cantidad de energía que se necesita para aumentar la temperatura un kelvin de una cantidad específica de materia (un gramo, una libra, un kilogramo, un mol, etc.) *cuando la presión es constante*, pero puede haber cambio del volumen del sistema. En este caso el intercambio de energía ocurre tanto en forma de calor como de trabajo. Sus unidades son energía por unidad de masa (o cantidad de sustancia, mol) y temperatura ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Mediante esta propiedad y el cambio de temperatura se puede calcular el cambio de entalpía de un sistema debido a una variación de temperatura.

## Leyes de la termodinámica

### Ley cero de la termodinámica

La ley cero de la termodinámica en realidad no es una ley independiente de la primera y segunda ley de la termodinámica, pero en la literatura científica se suele hablar de ella, ya que se considera que es importante introducir el concepto de escala de temperatura antes de introducir los conceptos de energía y entropía. La verdad, esto no es necesario. A continuación, se va a hacer una introducción de esta “ley” más con un fin didáctico que científico.

La temperatura es una de las propiedades que los seres humanos medimos todos los días y que nos ayuda a tomar muchas decisiones como qué ropa vestir, si debemos detener el automóvil porque la temperatura del motor está muy alta, si debemos consultar a un médico porque la temperatura de nuestro cuerpo humano se ha elevado, etc., pero la mayoría de nosotros no sabemos lo que es la temperatura exactamente.

La temperatura, normalmente, se relaciona con la sensación de frío o calor que se percibe por el sentido del tacto; sin embargo, esto no es suficiente para realizar una cuantificación de ella, ya que el tacto no detecta temperatura, sino flujo de energía. Por eso, aunque estén a la misma temperatura, los metales dan una sensación de frío más intensa que la de la ropa. Por otro lado, se pueden identificar cambios en muchas propiedades de la materia por efecto del cambio la temperatura, como en el volumen, la presión o la resistencia eléctrica, pero estos hechos no dan mayor indicio de lo que es la temperatura.

Una observación común es que dos sistemas a diferente temperatura al ponerse en contacto tienden a igualar su temperatura. Con el tiempo los

dos sistemas alcanzarán un equilibrio térmico, que es el estado en el cual no hay una transferencia neta de energía en forma de calor entre dichos sistemas. Este hecho permite establecer la ley cero de la termodinámica.

La ley cero de la termodinámica establece que si dos sistemas, A y B, están en equilibrio térmico, y B está a su vez en equilibrio térmico con un tercer sistema C, entonces A y C se encuentran en equilibrio térmico entre sí. Esta ley establece que aquellos sistemas que estén a la misma temperatura forman una clase o conjunto, cuya característica es que si los elementos que la componen se ponen en contacto unos a otros no se observa transferencia de energía en forma de calor entre ellos.

Como la energía fluye en forma de calor de cuerpos con mayor temperatura a cuerpos con menor temperatura (¡por lo menos cuando se trabaja con temperaturas positivas en la escala kelvin!), esta ley permite ordenarlos. Por tanto, a partir de la ley cero se pueden definir los conceptos de termómetro y de escala de temperatura, mas no el significado de la temperatura. Por otro lado, esta ley permite saber si un sistema está en equilibrio térmico o no, pero no dice las razones por las cuales los sistemas de forma natural tienden al equilibrio térmico.

Una forma abreviada de establecer la ley cero de la termodinámica es decir que ella establece “que el equilibrio térmico es transitivo”.

En 1933, científicos de 31 naciones adoptaron una escala internacional de temperaturas basada en los kelvin (K). En esta escala hay una temperatura “nula” a la cual no se puede acceder ya que se violaría la segunda ley de la termodinámica. A esta temperatura se le asigna en valor de 0 K. En 1954, un acuerdo internacional adoptó el punto triple del agua<sup>54</sup> como referencia para la temperatura de 273,16 K. El punto triple del agua, al tener cero grados de libertad según “la regla de las fases”, es un sistema termodinámico que ocurre a una presión y temperatura bien definidas o invariantes. De este modo el kelvin, de acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades, se define como 1/273,16 partes de la temperatura del punto triple del agua.<sup>55</sup>

## Primera ley de la termodinámica

Para poder aplicar la primera ley de la termodinámica, que dice que la energía no se puede crear ni destruir, a la comprensión de los fenómenos naturales hay que entender los conceptos de energía interna, calor y trabajo. Por tanto, en las siguientes secciones se van a definir estos conceptos a la luz de la termodinámica estadística.

54 El punto triple del agua es el sistema en el que las tres fases del agua (vapor, líquido y sólido) están en equilibrio.

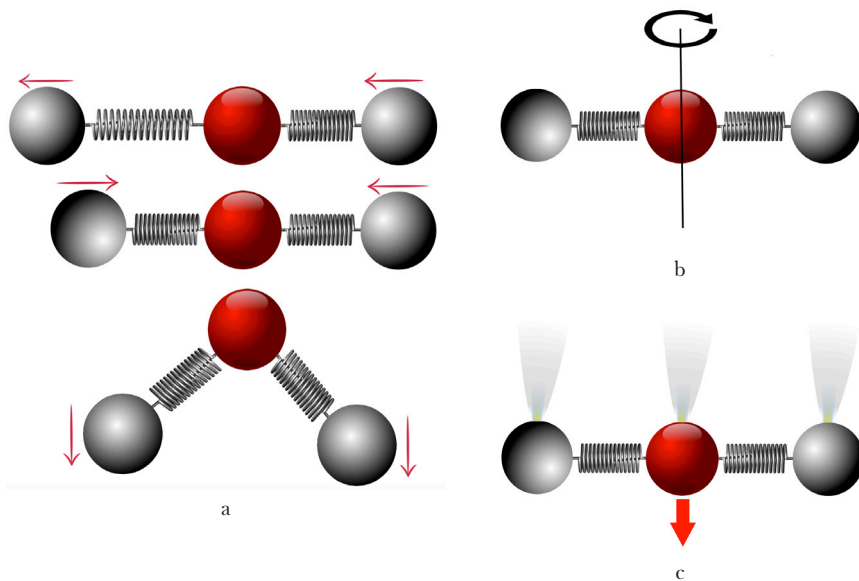
55 <http://www.inm.gov.co/images/Docs/2016/LaMagnitud-temperatura.pdf> (último acceso 15.06.2021)



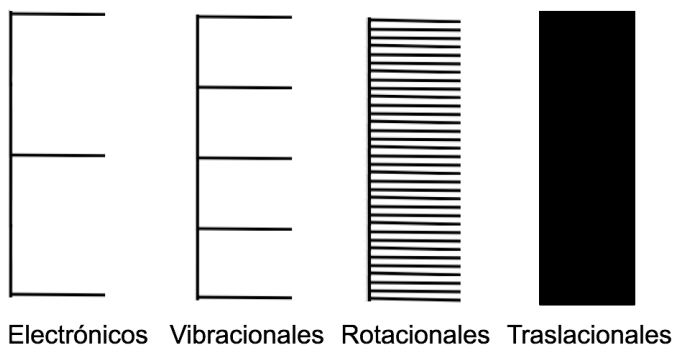
## Energía interna

Como ya se había dicho en el capítulo anterior, la mecánica cuántica establece que los sistemas solo pueden acceder a ciertos estados de energía. Si se supone que se tiene un gas ideal, entonces las moléculas del gas solo pueden tener unas energías determinadas. La energía interna ( $U$ ) de un sistema gaseoso compuesto por moléculas es igual a la suma de las energías de todas las moléculas,  $U = \sum E_i$ . A su vez la energía de cada molécula (figura 3.9) es igual a la suma de todas las posibles clases de energía que esta tenga, como la vibracional, la rotacional, la cinética (traslacional) y la electrónica (que es aquella debida al movimiento relativo y a la energía potencial de los núcleos y electrones al interior de las moléculas).

La separación entre los distintos niveles energéticos depende del tipo de energía involucrada (figura 3.10). La diferencia entre los niveles de energía va en aumento en el orden traslacionales < rotacionales < vibracionales < electrónicos.



**Figura 3.9.** Tipos de movimiento molecular: a) vibracional, b) rotacional y c) traslacional



**Figura 3.10.** Disposición relativa de los niveles energéticos de una molécula característicos para cada tipo de energía interna. El eje vertical corresponde a una escala de energía

La energía interna también se puede expresar como una sumatoria sobre niveles de energía:

$$U = \sum_i E_i n_i \quad \text{Ec. 3.17}$$

donde  $n_i$  son el número de partículas que tienen la energía  $E_i$ . Por otro lado, la energía interna total de un sistema se puede expresar como la sumatoria de todas las clases de energía que tenga el sistema:

$$U = U_{tras} + U_{rot} + U_{vib} + U_{elec} + U_{masa} + U_{hv} \dots \quad \text{Ec. 3.18}$$

La energía interna electrónica es la suma de la energía potencial y cinética de los electrones y núcleos al interior de las moléculas. Debido a que, en general, la diferencia entre niveles energéticos electrónicos es muy alta se asume que el único nivel poblado es el de mínima energía y que, a las temperaturas que normalmente se trabaja en el laboratorio, la contribución al calor específico del sistema por parte de este tipo de energía es nula. Finalmente, hay que tener en cuenta que la energía interna en forma de masa es prácticamente invariante durante los procesos químicos y que la energía en forma de radiación electromagnética se desprecia ya que, en general, es muy pequeña en comparación con las otras formas de energía. Por tanto, estas formas de energía usualmente no se tienen en cuenta para calcular el cambio de energía interna y no contribuyen al valor del calor específico del sistema.

En la descripción de energía interna del sistema no se tienen en cuenta las energías cinética y potencial del sistema, como un todo, respecto a un punto de referencia externo, ya que estas energías no afectan las variables de estado del sistema como  $T$ ,  $V$  y  $N$ . Un ingeniero sí debe tener en cuenta

estos tipos de energía cuando diseña, por ejemplo, una hidroeléctrica o un misil balístico.

Para un gas monoatómico ideal la energía interna rotacional se asume como cero ya que su momento de inercia es casi nulo. Esto quiere decir que la masa está concentrada en un espacio muy pequeño, que para efectos prácticos se asume como puntual. Un gas monoatómico ideal tampoco tiene energía vibracional ya que esta es producto de la variación de las distancias o ángulos de enlace en función del tiempo, y en un gas monoatómico ideal no hay enlaces químicos. De este modo, la energía interna para un gas monoatómico ideal es igual:

$$U(\text{gas monoatómico}) = U_{\text{tras}} + U_{\text{elec}} + U_{\text{masa}} \quad \text{Ec. 3.19}$$

La energía interna traslacional por mol para cualquier gas ideal es igual a:

$$U_{\text{tras, m}} = \frac{3}{2}RT \quad \text{Ec.3.20}$$

El calor específico por mol a volumen constante ( $C_{V,m}$ ), que es la derivada de la energía interna por mol a volumen constante en función de la temperatura, para un gas ideal es igual a:

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R \quad \text{Ec.3.21}$$

Para un gas diatómico ideal, como el  $N_2$ , a altas temperaturas la energía interna vibracional por mol es igual a  $RT$  y la energía interna rotacional por mol es igual a  $RT$ . La energía interna total para un gas diatómico ideal es igual a:

$$U(\text{gas diatómico}) = \frac{3}{2}RT + RT + RT + U_{\text{elec}} + U_{\text{masa}} \quad \text{Ec. 3.22}$$

y su calor específico a volumen constante es igual a:

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{3}{2}R + R + R = \frac{7}{2}R \quad \text{Ec. 3.23}$$

A temperatura ambiente la energía interna vibracional de la mayoría de gases diatómicos se puede asumir como constante, o independiente de la temperatura. Por tanto, su calor específico es igual a:

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \quad \text{Ec.3.24}$$

El calor específico experimental, a volumen constante, del  $N_2$  a  $25^\circ C$  es igual a  $20.8 J mol^{-1} K^{-1}$  valor que es muy similar al calculado por la ecuación anterior ( $20.785 J mol^{-1} K^{-1}$ )

La energía interna para un sólido ideal monoatómico es igual a:

$$U(\text{sólido ideal}) = U_{vib} + U_{elec} + U_{masa} \quad \text{Ec. 3.25}$$

A altas temperaturas la energía interna por mol para un sólido ideal es igual a:

$$U(\text{sólido ideal})_{mol} = 3RT + U_{elec} + U_{masa} \quad \text{Ec. 3.26}$$

y su  $C_{V,m}$  igual a  $3R$ . Este último resultado es el que permite calcular las masas atómicas relativas (MA) de los elementos metálicos a partir de la medida de sus calores específicos a volumen constante mediante el uso de la siguiente relación:

$$C_{V,m} \left( \frac{J}{mol.K} \right) = C_V \left( \frac{J}{g.K} \right) MA \left[ \frac{g}{mol} \right] = 3R \quad \text{Ec. 3.27}$$

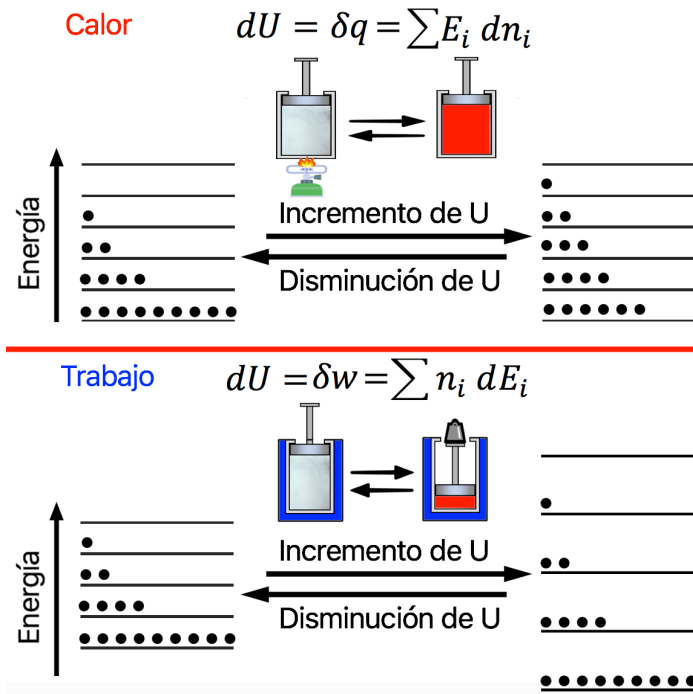
## Calor y trabajo

Un sistema aislado está sujeto a dos restricciones: la energía total del sistema y el número de partículas deben ser constantes. Por otro lado, un sistema cerrado puede cambiar su energía interna cuando se le transfiere energía en forma de calor y en forma de trabajo.

Si la posición de los niveles energéticos en el espacio de energías es constante,<sup>56</sup> se puede aumentar la población de los niveles energéticos altos a expensas de la disminución de la población de los niveles más bajos de energía y de este modo aumentar la energía total del sistema. *A esta forma de incrementar la energía de un sistema cerrado de paredes rígidas, o en otras palabras de volumen constante, se le llama calor* (figura 3.II).

Un sistema puede intercambiar energía en forma de calor con los alrededores si existe un gradiente de temperatura entre el sistema y los alrededores. También puede haber intercambio de energía en forma de calor cuando ocurren procesos irreversibles, como cuando hay fricción entre materiales o reacciones químicas. Esta forma de transferencia de energía puede llevar al cambio de la temperatura del sistema y posiblemente a observar un trabajo

<sup>56</sup> Esto quiere decir que el volumen es constante. Recuérdese que uno de los resultados de la mecánica cuántica es que cuando cambia el volumen de un gas cambia la separación relativa entre los niveles traslacionales y la degeneración de los niveles de energía. Cuando el volumen del gas aumenta, la separación entre los niveles energéticos disminuye.



**Figura 3.11.** Diferencia entre trabajo y calor desde el punto de vista de la termodinámica estadística

en el sistema (positivo o negativo). Si la energía transferida en forma de calor entra al sistema se dice que es positiva, de lo contrario será negativa.

Por otro lado, un sistema adiabático<sup>57</sup> de paredes móviles, puede aumentar su energía interna si la población de los niveles energéticos se mantiene constante, pero se aumenta la energía de los niveles. Esto se puede hacer reduciendo el volumen del sistema o, en otras palabras, haciendo trabajo sobre el sistema. A esta forma de intercambiar energía entre el sistema y los alrededores se le llama *trabajo* (figura 3.11).

En mecánica clásica, se dice que se realiza un trabajo<sup>58</sup> sobre un objeto cuando se le aplica una fuerza por un periodo de tiempo y el objeto aumenta su energía potencial o cinética. El trabajo realizado sobre el objeto se define como el producto punto entre la fuerza aplicada sobre el cuerpo y el vector desplazamiento (cuya magnitud corresponde a la distancia recorrida por el objeto debida a la aplicación de la fuerza). El trabajo es una magnitud física escalar que se representa con la letra *W* (del inglés *work*) y se expresa en unidades de energía, esto es en julios o joules (J) en el Sistema

57 Sistema que no intercambia energía en forma de calor.

58 <https://www.youtube.com/watch?v=P8JnJGQdT7w> (último acceso 15.06.2021)

Internacional de Unidades. Si se realiza trabajo sobre un objeto, debe ocurrir un aumento de la energía cinética o de la energía potencial de este, si actúan solo fuerzas conservativas. Si los procesos son irreversibles parte, o todo, del trabajo hecho sobre el sistema se disipa en forma de calor, como ocurre cuando hay fricción.

Las siguientes tres ecuaciones resumen los hechos anteriores:

$du =$ <p style="text-align: center;">Intercambio de energía entre el sistema y los alrededores que lleva a cambios en la población de niveles energéticos del sistema manteniendo la energía de estos fija.</p>	+	<p style="text-align: center;">Intercambio de energía entre el sistema y los alrededores que lleva a la modificación de las energías y la degeneración de los niveles energéticos del sistema manteniendo la población de los niveles fija.</p>
--	---	---

$$dU = \sum_i E_i dn_i + \sum_i n_i dE_i \quad \text{Ec. 3.28}$$

$$dU = \delta q + \delta w \quad \text{Ec. 3.29}$$

Esta última ecuación es conocida como la primera ley de la termodinámica y es equivalente a decir que la energía ni se crea ni se destruye, sino que tan solo se transforma en los sistemas aislados. También se puede decir que la primera ley de la termodinámica establece que el cambio de energía interna ( $dU$ ) de un sistema es igual a la suma de la energía que fluyó a través de las paredes del sistema en forma de calor ( $\delta q$ ) y de trabajo ( $\delta w$ ). En la ecuación 3.29 la letra  $d$  se utiliza para representar cambios de variables de estado del sistema y la letra  $\delta$  para representar cambios de funciones que dependen de la trayectoria para ir de un estado del sistema a otro.

¿Usted cree que esta ley de conservación de la energía ha sido válida en todo momento durante la evolución del universo?

Finalmente, es muy importante tener en cuenta que las formas de transferencia de energía llamadas trabajo y calor están relacionadas con la manera en la que el sistema y los alrededores intercambian energía y, por tanto, no son variables de estado, en el sentido de ser características únicas de un sistema en un tiempo dado. Trabajo y calor son características de cada una de las trayectorias posibles, o de los procesos, para ir de un estado a otro. De este modo, los sistemas no se caracterizan por *tener* o *almacenar* trabajo y calor.

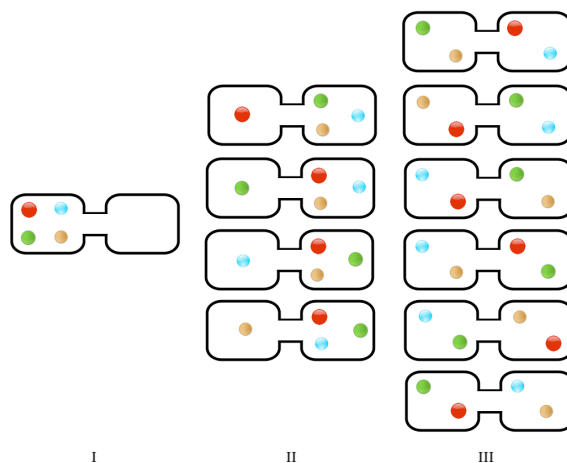
## Segunda ley de la termodinámica

La segunda ley de la termodinámica dice que los sistemas aislados tienden al estado más probable, que es el que tiene mayor número de microestados indistinguibles. En esta sección se define que es microestado, macroestado y entropía.

### *Niveles energéticos, microestados y macroestados*

Dentro del marco de la teoría cinético-molecular de la materia se puede tratar la materia como compuesta por un gran número de unidades fundamentales (partículas, átomos o moléculas) que se mueven de manera aleatoria por el espacio cuando están en algún estado distinto al sólido, debido a los choques permanentes entre ellas. Las moléculas pueden tener muchos estados energéticos posibles asociados ya sea a su velocidad, a las frecuencias de vibración o rotación y a distintas energías potenciales entre los átomos que las conforman. Un microestado de un sistema es la descripción detallada de la posición y estados energéticos de cada partícula que haga parte del sistema. Un macroestado es el conjunto de microestados equivalentes o indistinguibles macroscópicamente. Esto quiere decir que todos los microestados que conformen un macroestado deben tener la misma cantidad y naturaleza de partículas y la misma energía total.

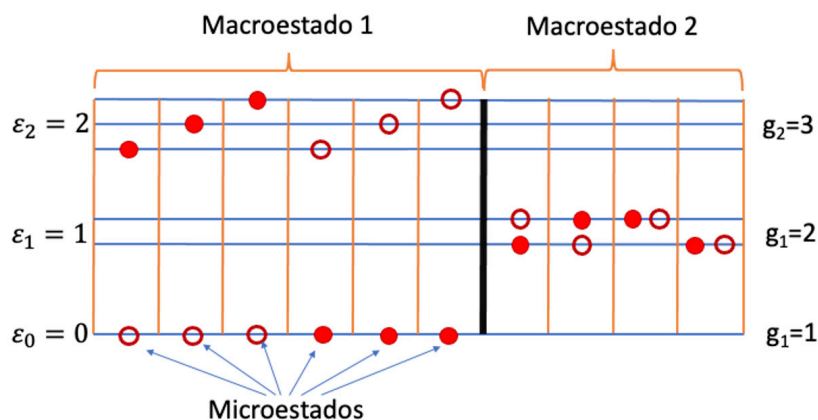
La figura 3.12 muestra todos los microestados en los que se pueden distribuir 4 partículas en 2 contenedores. Para este caso se puede decir que el número de microestados posibles es de 11. Por otro lado, si las partículas



**Figura 3.12.** Microestados posibles para la distribución de 4 partículas distintas en 2 contenedores idénticos comunicados entre sí. Los conjuntos denotados por números romanos hacen referencia a los macroestados

pertenecen a la misma clase habría microestados equivalentes, como los que están organizados en forma vertical. Para este sistema se puede decir que el macroestado más probable es el III ya que hay seis microestados equivalentes que conforman el conjunto identificado como macroestado III.

Por otro lado, las partículas se pueden organizar de distintas formas en los niveles energéticos disponibles. Por ejemplo, la figura 3.13 muestra las distintas configuraciones que pueden tener 2 partículas en 3 niveles energéticos manteniendo la restricción de que la energía total del sistema debe ser igual a 2. En este caso se supuso que el primer nivel no está degenerado, para el segundo nivel hay 2 estados equivalentes y para el tercero 3. Como se puede ver el macroestado I es más probable ya que hay 6 microestados asociados a este. El macroestado 2 tiene 4 estados equivalentes.



**Figura 3.13.** Posibles macroestados de un sistema compuesto por 2 partículas distribuidas en 3 niveles con distintos grados de degeneración ( $g_i$ ). Nótese que tanto el número de partículas ( $N=2$ ) como la energía total ( $E=2$ ) son constantes para todos los microestados

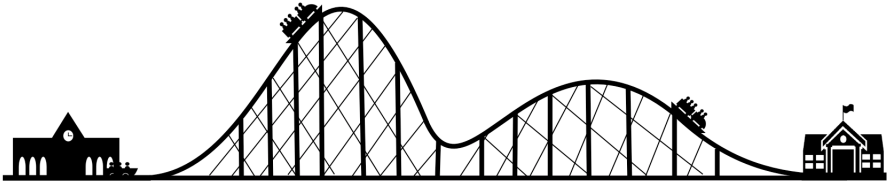
### *Los sistemas dinámicos tienden a su mínima energía potencial*

Los procesos naturales que no involucran cambios en la naturaleza de los enlaces químicos o en la distribución relativa entre las partículas que conforman el sistema (como una roca que cae de un punto alto) ocurren porque los sistemas tienden hacia estados de mínima energía potencial y a incrementar su energía cinética. Por ejemplo, en una montaña rusa, al inicio, hay que hacer trabajo para poder llevar el carro de pasajeros a la cima. Este proceso no ocurre a menos que se invierta energía o, en otras palabras, se haga trabajo sobre el sistema. Cuando el carro está en la cima,



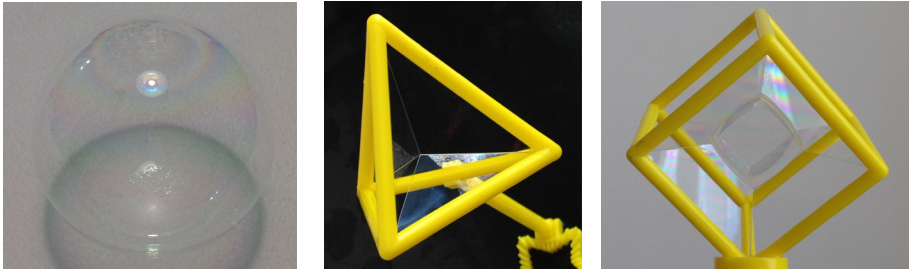
este naturalmente tiende a caer sin la interferencia de ningún agente externo ya que tiende a minimizar su energía potencial (que disminuirá a medida que la altura del carro con respecto al suelo disminuya).

En este punto, se recomienda que el lector trate de explicar por qué las alturas de las cimas de la montaña rusa son menores a medida que avanza el recorrido del carro, como aparece en la figura 3.14.



**Figura 3.14.** Estructura básica de una montaña rusa

Otro ejemplo de cómo los sistemas tienden a disminuir su energía potencial es cuando se forman películas de disoluciones jabonosas. En estas condiciones siempre tienden a formarse las estructuras que presenten una mínima área, ya que de este modo se disminuye la energía superficial, que es proporcional al área. Es muy difícil de predecir las estructuras que forman las películas de disoluciones jabonosas bajo alguna restricción geométrica ya que son muy complejas como se observa en la figura 3.15.



**Figura 3.15.** Ejemplos de las estructuras de películas de disoluciones jabonosas que se forman bajo ciertas restricciones geométricas

El hecho de que, en una interfaz o en las superficies, se almacene energía tiene muchas aplicaciones. Por ejemplo, cuando un automóvil choca es bueno que este se destruya en muchos pedazos pequeños, ya que la energía cinética del automóvil antes del choque se transforma en energía superficial almacenada en toda el área de los pedazos del automóvil formados después del choque y no se invierte en romper o fragmentar los tejidos biológicos del conductor.

## Entropía

La segunda ley de la termodinámica establece que *los sistemas aislados de manera natural tienden a ir de estados de mínima probabilidad a estados de máxima probabilidad*. El estado de un sistema más probable es aquel que tenga el mayor número de microestados equivalentes que lo represente ( $\Omega$ ).

También se podría decir que la segunda ley de la termodinámica establece que los sistemas aislados tienden hacia estados en los que haya más *incertidumbre* sobre la posición y energía de cada partícula que compone el sistema (ya sea partícula elemental, fotón, átomo, molécula o ion). Estados del sistema con mayor incertidumbre sobre las propiedades de las partículas que lo componen, por definición, tendrán mayor entropía [35, p. 1].

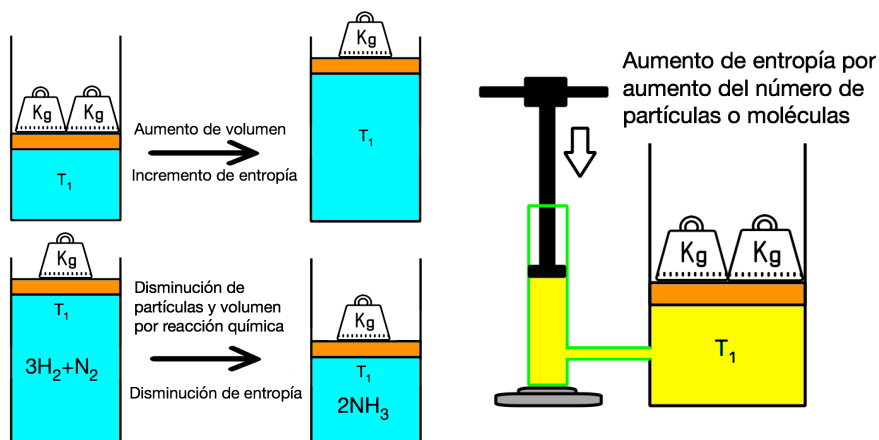
Se define la entropía ( $S$ ) como:

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{Ec. 3.30}$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. De este modo, la entropía de un sistema va a ser mayor en la medida que el número de microestados asociados a un macroestado del sistema sea mayor.

En la naturaleza hay varias formas de incrementar la entropía:

- La entropía aumenta si aumenta el volumen que las moléculas pueden ocupar. El número de configuraciones en el espacio, físico o de estados energéticos, de un número fijo de partículas aumenta a medida que aumenta el volumen del sistema (figura 3.16).



**Figura 3.16.** Ejemplo de algunas formas en las que la entropía de un sistema puede cambiar

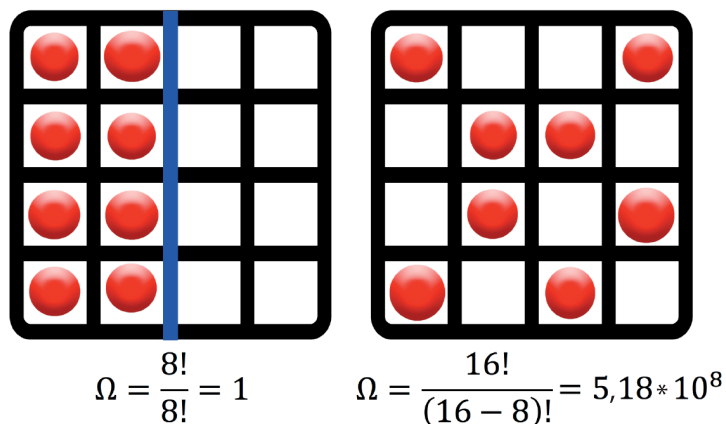
- Al aumentar el número de partículas (figura 3.16) habrá más posibilidades de organizar las partículas en el espacio o en los niveles de energía accesibles a ellas. De este modo, el número de microestados se incrementa. En otras palabras, se puede decir que a medida que haya más microestados que representen un estado macroscópico dado, mayor es la probabilidad de ser observado en la naturaleza.
- La entropía va a aumentar en la medida que aumente la energía total del sistema ya que las partículas van a poder acceder a mayores estados energéticos y, por tanto, aumentará el número de microestados asociados al macroestado más probable.

Si el sistema es aislado y el número de partículas y el volumen son constantes la entropía va a aumentar en la medida que:

- Haya más libertad de movimiento para las partículas o menos interacciones entre ellas. De este modo la entropía de un gas es mayor que la de un líquido, y esta última mayor que la de un sólido. Un gas tiene más niveles energéticos disponibles para almacenar energía que un sólido. Los gases pueden almacenar energía en forma de energía cinética, vibracional y rotacional. Por el contrario, un sólido tan solo puede almacenar energía en forma vibracional. En resumen, la energía se puede distribuir de muchas más formas en un gas que en un sólido o en un líquido.
- Haya más formas de almacenar energía, si el sistema está conformado por moléculas. Las partículas individuales tan solo pueden tener energía traslacional y potencial, pero moléculas diatómicas, además de las anteriores formas de energía, pueden tener energía vibracional y rotacional.

## Aumento de la entropía por la expansión de un gas

Para calcular la entropía debida al cambio de volumen, supóngase un modelo como el que se presenta en la figura 3.17. Se debe asumir que hay un número limitado de espacios en los que se pueden localizar las partículas, que en este caso son 16, y un número fijo de partículas, que en este caso son 8. Si solo se dispone de 8 espacios, tan solo hay una forma de disponer las partículas en el espacio y entonces  $\Omega=1$  (figura 3.17, izquierda). En este caso se tendría un sólido. Si las partículas se distribuyen en todo el espacio (16 lugares posibles) el número de configuraciones que se pueden hacer se incrementa notoriamente a  $16!/8!$ .



**Figura 3.17.** Posibles configuraciones en el espacio de 8 partículas en 8 lugares posibles (izquierda) o en 16 lugares posibles (derecha)

Para el cálculo de la entropía vamos a suponer que hay una cantidad de espacios disponibles igual  $\theta$ , y un número  $N$  de partículas equivalentes que se pueden disponer en esos espacios, el número total de arreglos distintos ( $\Omega$ ) que se pueden hacer es igual a:

$$\Omega = \theta(\theta - 1)(\theta - 2) \dots (\theta - N) = \frac{\theta!}{(\theta - N)!} \quad \text{Ec. 3.31}$$

Cuando aumenta el volumen disponible,  $\theta$  aumenta proporcionalmente. Por tanto, el cambio de entropía cuando se expande un gas isotérmicamente se puede calcular como:

$$\Delta S = K_B [\ln \Omega_f - \ln \Omega_i] \quad \text{Ec. 3.32}$$

$$\Delta S = K_B \left[ \ln \left( \frac{\theta_f!}{(\theta_f - N)!} \right) - \ln \left( \frac{\theta_i!}{(\theta_i - N)!} \right) \right] \quad \text{Ec. 3.33}$$

Si se utiliza la aproximación de Stirling  $\ln(m!) = m [\ln(m)] - m$ , se llega a la relación

$$\Delta S = K_B \left\{ \left[ \theta_f \ln \theta_f - \theta_f \ln(\theta_f - N) + N \ln(\theta_f - N) \right] - \left[ \theta_i \ln \theta_i - \theta_i \ln(\theta_i - N) + N \ln(\theta_i - N) \right] \right\} \quad \text{Ec. 3.34}$$

Si  $\theta \gg N$

$$\Delta S = K_B N [\ln \theta_f - \ln \theta_i] = K_B N \ln \left( \frac{\theta_f}{\theta_i} \right) \quad \text{Ec. 3.35}$$

Ya que  $\theta$  debe ser proporcional al volumen del recipiente que contiene el gas, y si se asume que se tiene un mol de partículas, la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$\Delta S = R \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{Ec.3.36}$$

donde  $R$  es la llamada constante de los gases. Esta ecuación muestra que, si se aumenta el volumen, cuando la energía interna del sistema es constante, aumenta la entropía de la misma forma.

## El concepto de temperatura

### Consideraciones generales

La palabra temperatura fue creada en el siglo  $xvi$  a partir de la palabra latina *temperare* (tener moderación, mezclar, templar). Se utilizaba para señalar la mezcla de dos líquidos (que generalmente era la mezcla de un líquido caliente y otro frío) que después no podían ser separados como el vino y el agua. El sufijo *-tur* o *-ura* se refiere al tiempo participio (que indica una acción pasada o inmediatamente pasada) de la acción de mezclar (temperado, mezclado, etc.) [36].

Es importante recordar que los seres humanos primero inventaron el termómetro antes de saber qué era lo que realmente medía este instrumento. Los primeros termómetros se desarrollaron a principios del siglo  $xvii$  y los primeros reportes consistentes con respecto al uso del termómetro fueron hechos por Galileo Galilei y su discípulo Gianfrancesco Sagredo alrededor de 1613-1615 [36].

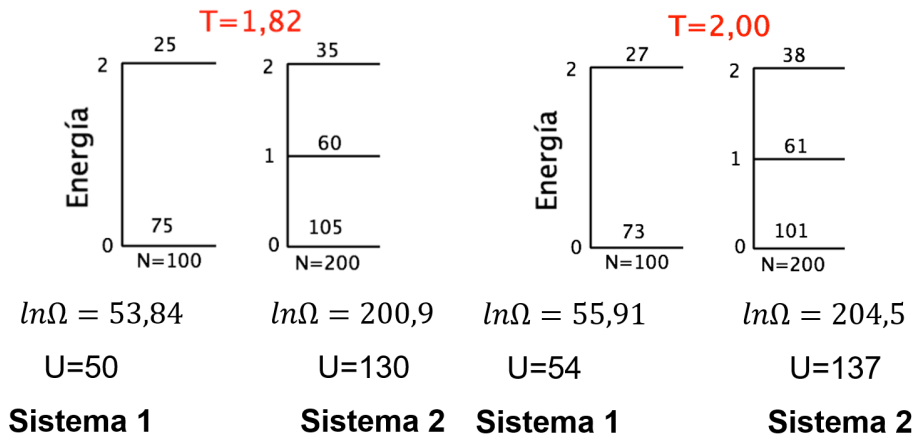
Las escalas de temperatura se hicieron universales cuando se encontraron sistemas que siempre daban una temperatura constante, como el punto de ebullición del agua, a una presión atmosférica dada, o el punto triple del agua.

Durante los siglos  $xviii$  y  $xix$  se conjeturó mucho con respecto al significado de la temperatura y el calor, pero para efectos prácticos la temperatura seguía siendo lo que medían los termómetros, sin que se pudiera explicar coherentemente qué era lo que se estaba midiendo. Una vez aceptada una escala de temperatura arbitraria (que actualmente es la escala de kelvin) y un instrumento universal para medir la temperatura<sup>59</sup> se pudo correlacionar esta propiedad con los conceptos de energía y entropía de una manera coherente.

59 Inicialmente el sistema internacional de unidades decidió que el termómetro de referencia fuera el termómetro de gases ideales que, por definición, cumple la ecuación de estado  $PV=nRT$ , pero en 1990 se decidió que el termómetro de referencia fuera el termistor de platino (Standard Platinum Resistance Thermometer) debido a que se pueden medir con este termómetro temperaturas desde 13,8 K (punto triple del hidrógeno) hasta 961,78 K (punto de fusión de la plata).

El concepto de temperatura lo utilizamos en muchas situaciones de la vida cotidiana pero muy pocos entienden el significado de esta propiedad. La mayoría de personas relacionan erróneamente la temperatura directamente como una medida de la cantidad de energía, calor o como una medida de la cantidad de movimiento (sin especificar a qué se refieren con esto).

Para empezar a abordar el concepto de temperatura supongamos que tenemos 2 sistemas distintos en equilibrio térmico conectados por una pared diatérmica. Un sistema consiste en 100 partículas que se pueden organizar únicamente en 2 niveles de energía y el otro sistema consiste en 200 partículas que se pueden organizar en 3 niveles de energía (figura 3.18).



**Figura 3.18.** Distribución de partículas en función de la temperatura para 2 sistemas compuestos por un número distinto de partículas (N). Nótese cómo varía la energía interna (U) y el logaritmo del número de microestados ( $\ln\Omega$ ) en función de la temperatura

Una ecuación que describe con buena aproximación la población de los distintos niveles de energía es la llamada función de distribución de Boltzmann (anexo 1) que establece que:

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{k_B T}\right) \tag{Ec.3.37}$$

Esta ecuación, escrita en forma adimensional y en forma relativa al número de partículas en el nivel de energía más bajo, es igual a:

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right) \tag{Ec.3.38}$$

Por simplicidad se trabajará en unidades adimensionales: se supone que la  $k_B$  (la constante de Boltzmann) es igual a 1 y las energías de los niveles energéticos toman valores enteros de 0, 1 y 2. Si se supone además que se tienen los sistemas a una temperatura de 1.82 o 2, se puede calcular el número de partículas en cada nivel a cada temperatura. Los resultados aparecen en la figura 3.18. Verifica que están bien hechos los cálculos.

Para calcular el número de microestados equivalentes a cada distribución se utiliza la ecuación:

$$\Omega = \frac{N!}{\prod N_i!} \quad \text{Ec. 3.39}$$

donde  $N$  es el número total de partículas en cada sistema y  $N_i$  es el número de partículas en cada nivel. Nótese que si bien los sistemas 1 y 2 están en equilibrio térmico no tienen la misma cantidad de energía total. El sistema 2 siempre va a tener más energía que el sistema 1, ya que tiene más partículas. Entonces la temperatura no tiene que ver con la cantidad de energía de un sistema. Si se calcula la energía promedio también se puede notar que es distinta para cada sistema. Por tanto, la temperatura tampoco tiene que ver con la energía interna promedio. Dos de los errores más comúnmente difundidos son decir que la temperatura tiene que ver con la energía cinética promedio del sistema o con el movimiento de las partículas. Si se tiene un sólido en equilibrio térmico con un gas seguramente la energía cinética promedio de las partículas (átomos o moléculas) gaseosas va a ser mayor que la energía cinética promedio de las partículas que hacen parte del sólido.

En la tabla 3.1 se encuentran los cambios de energía interna y entropía para cada sistema. Como es posible ver los dos sistemas están a la misma temperatura, pero tienen energías internas y entropías totales distintas. También los cambios de energía y entropía con la temperatura son distintos, pero si se divide el cambio de energía en el cambio de entropía ocasionado por el leve incremento de la temperatura se obtiene en los dos casos el mismo valor, que es la temperatura promedio.

El anterior ejercicio muestra que la temperatura está definida como:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V} \quad \text{Ec. 3.40}$$

**Tabla 3.1.** Propiedades termodinámicas de los sistemas de la figura 3.18

Sistema 1	Sistema 2
$\Delta U_1 = 4$ y $\Delta S = \Delta \ln \Omega_1 = 2,07$	$\Delta U_2 = 7$ y $\Delta S = \Delta \ln \Omega_2 = 3,6$
$T = \left(\frac{\Delta U}{\Delta S}\right)_{N,V} = \frac{\Delta U_1}{\Delta \ln \Omega_1} = 1,93$	$T = \left(\frac{\Delta U}{\Delta S}\right)_{N,V} = \frac{\Delta U_2}{\Delta \ln \Omega_2} = 1,94$

La temperatura está relacionada con el cambio de entropía y energía interna, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$dS = \frac{dU_{N,V}}{T} = \frac{dq}{T} = k_B d(\ln \Omega) \quad \text{Ec. 3.41}$$

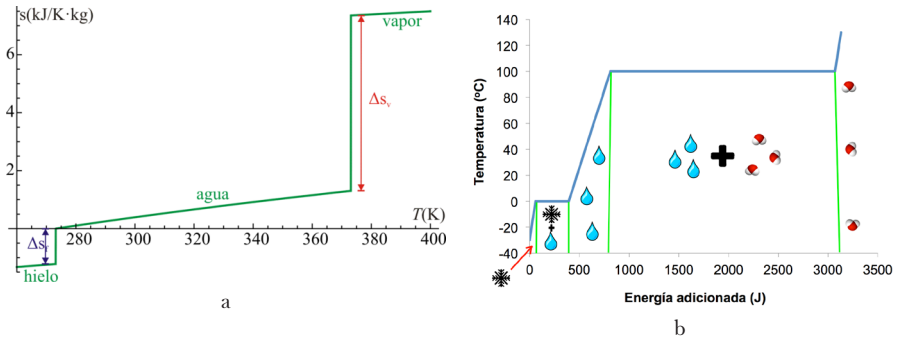
En palabras, *es posible decir que la temperatura está relacionada con el efecto que tiene un incremento de la energía interna de un sistema en su entropía, a volumen y composición constante.* La ecuación anterior muestra que si un sistema con un número infinito de niveles energéticos disponible aumenta su energía interna necesariamente tiene que aumentar su entropía.<sup>60</sup> Por otro lado, si un cambio de energía interna en el sistema ocasiona un pequeño cambio en la entropía, el sistema se encuentra a altas temperaturas.

Por ejemplo, cuando hay un cambio de fase, la energía interna del sistema cambia bastante, pero también hay grandes cambios de entropía (figura 3.19). Al ser el cambio de energía interna tan importante como el cambio de entropía en las transiciones de fase, ocurre un efecto de compensación en la razón entre los cambios en estas dos magnitudes y, por tanto, la temperatura permanece constante (figura 3.19a).

Otra forma de aproximarse al concepto de temperatura es a partir de la existencia del equilibrio térmico. Si todos los sistemas aislados tienden al equilibrio térmico debe ser porque existe una función termodinámica que se hace máxima o mínima en el punto de equilibrio. En la naturaleza para que ocurra algo debe haber un gradiente de alguna propiedad que ocasione el proceso y, cuando este desaparece, se llega a un punto crítico (un máximo, un mínimo o un punto de inflexión). Por otro lado, esta función termodinámica (que se llamará  $S$ ) debe ser función de la energía que es lo que se intercambia entre los sistemas para llegar al equilibrio térmico.

60 Hay que recordar que esto ocurre solo cuando se trabaja con la parte positiva de la escala kelvin.





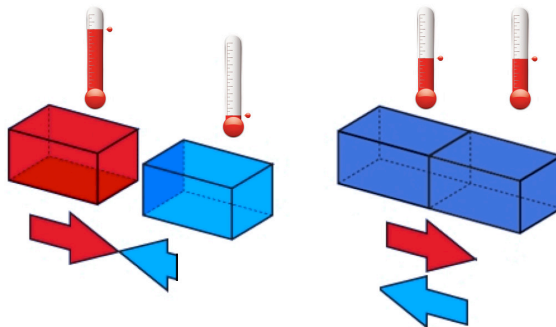
**Figura 3.19.** Variación de la entropía (a) y la energía (b), más precisamente entalpía, en función de la temperatura del agua. Nótese cómo tanto la entropía y la energía aumentan significativamente en los puntos de transición de estado

Para simplificar el razonamiento supóngase que se tiene un sistema como el mostrado en la figura 3.20. En este caso la función entropía va depender de la energía de los dos compartimientos,  $S(E_1, E_2)$ . Una variación infinitesimal de esta propiedad va a ser igual a:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S}{\partial E_2} dE_2 \tag{Ec. 3.42}$$

En el equilibrio se cumple que  $dS=0$ , ya que se está en un punto crítico. Si además se tiene en cuenta que  $dE_1 = -dE_2$  se llega a la igualdad:

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S}{\partial E_2} \tag{Ec. 3.43}$$



**Figura 3.20.** Sistema compuesto por dos elementos a distintas temperaturas (izquierda) que tiende al equilibrio térmico (derecha). Las flechas muestran las velocidades relativas a las que cada sistema cede energía al otro

Si la ley cero de la termodinámica dice que en el equilibrio térmico la temperatura de los dos elementos que conforman el sistema es la misma y la propiedad dada por la ecuación 3.43 también es igual para los dos compartimientos, se puede definir la temperatura de dos formas distintas:

$$T = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} \quad \text{Ec. 3.44}$$

y

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V} \quad \text{Ec. 3.45}$$

La elección que se haga para definir la temperatura es arbitraria y, para efectos de describir la naturaleza, irrelevante. Históricamente se escogió la definición dada por la ecuación 3.45. Si se escoge la ecuación 3.44, los cuerpos calientes estarían a temperaturas bajas con respecto a los fríos y la segunda ley de la termodinámica no sufriría ningún cambio. Recuerde que las conclusiones a las que se llega mediante el análisis de unos resultados experimentales a la luz de una teoría dada siempre dependen de los conceptos escogidos para describir la naturaleza, que siempre son arbitrarios. Una vez escogidos los conceptos, lo que no es arbitrario es la relación entre ellos. Nuevamente se llega a la conclusión de que para describir la naturaleza lo importante es la sintaxis entre las variables (o conceptos) escogidas y no la semántica.

## Termómetros

En principio es posible usar cualquier propiedad que cambie con la temperatura de manera reproducible como termómetro. Por ejemplo, los líquidos se dilatan con el aumento de la temperatura (figura 3.21a), propiedad que es la base de los termómetros de mercurio (ya prohibidos por la legislación internacional debido a la toxicidad asociada al mercurio [37]). Por otro lado, los cuerpos en equilibrio térmico además están en equilibrio con la radiación electromagnética que los circunda, cuyo espectro a la vez depende de la temperatura. Esta radiación es la que se llama radiación del cuerpo negro. Analizando esta radiación se puede determinar la temperatura del sistema. Este principio es el que utilizan las cámaras térmicas para medir la temperatura (figura 3.21b).

En dispositivos electrónicos se utilizan principalmente dos grupos de sensores para medir la temperatura: termopares y termorresistencias. Un termopar se compone de dos metales diferentes, unidos en un extremo (figura 3.21c). Cuando la unión de los dos metales se calienta o enfría, se produce una diferencia de potencial eléctrico que es aproximadamente

proporcional a la temperatura. Estos sensores son muy utilizados para medir temperaturas altas (hasta 1600 °C).

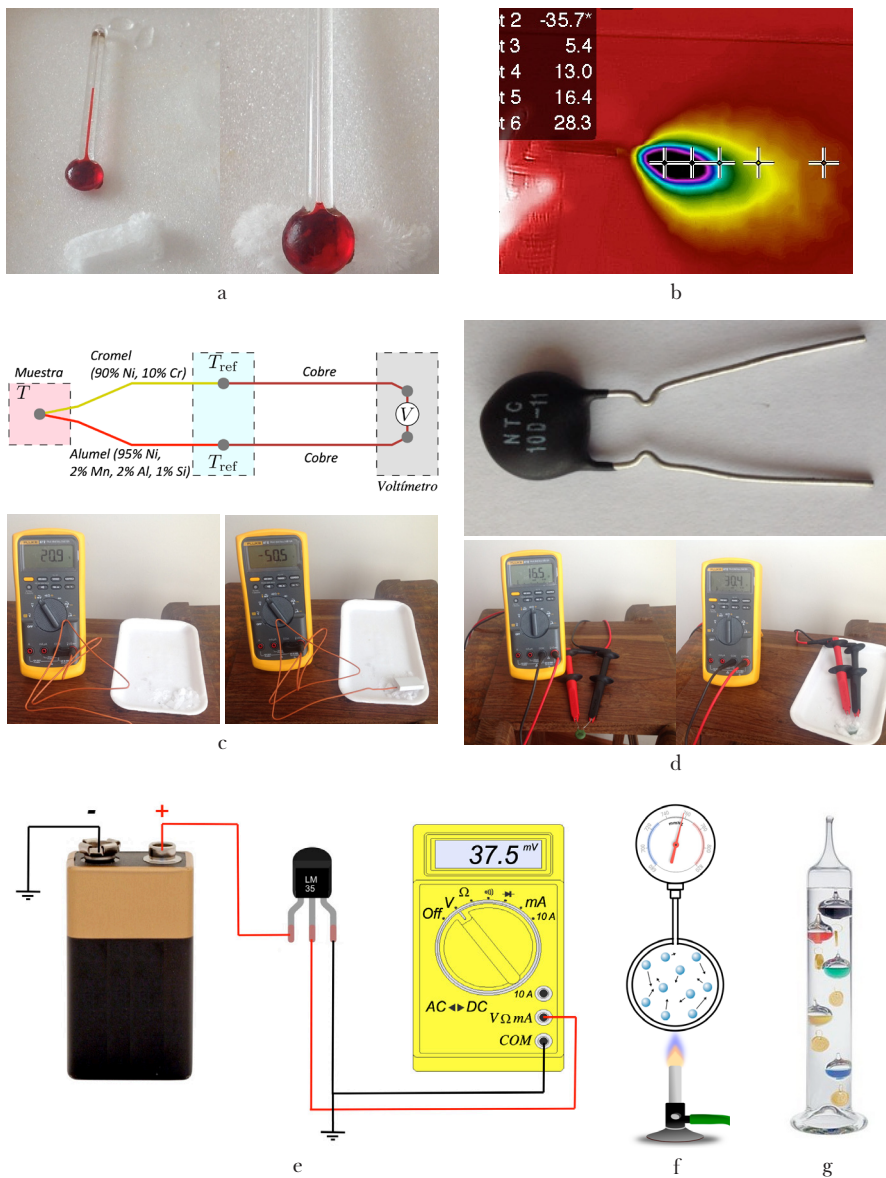
Las termorresistencias, o termistores, son sensores de temperatura cuyo elemento principal es una resistencia eléctrica que es muy sensible a los cambios de temperatura (figura 3.21d). Existen dos tipos de termorresistencias: aquellas cuya resistencia aumenta en función de la temperatura, también llamadas PTC (*Positive Temperature Coefficient*), y aquellas cuya resistencia disminuye al aumentar la temperatura, llamados NTC (*Negative Temperature Coefficient*). Los primeros termistores están hechos de metales nobles y los segundos están contruidos por semiconductores.

Las ventajas de los termistores frente a otros sensores de temperatura son su bajo costo y su amplio rango de medida (-200 °C a 600 °C). La desventaja principal de estos dispositivos es que la resistencia no depende de forma lineal con la temperatura, lo que dificulta la adquisición de datos, y son complicados de calibrar. Por otro lado, los termistores presentan el efecto del autocalentamiento por el paso de corriente, por lo que hay que tener cuidado con la diferencia de potencial aplicada y la corriente que se hace circular por el sensor para evitar falsos aumentos de temperatura.

Los sensores de circuito integrado se basan en las propiedades eléctricas de la interfaz entre un semiconductor tipo p y otro tipo n (figura 3.21e). Están formados por circuitos integrados sobre un chip, el cual presenta una salida lineal y proporcional a la temperatura. Existe una amplia variedad de circuitos integrados que se pueden utilizar para hacer sensores de temperatura. Estos se pueden agrupar en cuatro categorías principales: salida de voltaje, salida de corriente, salida de resistencia y salida digital. Los sensores con salida de voltaje más comunes son el LM35 (°C) y el LM34 (K) de National Semiconductor. Con salida de corriente uno de los más conocidos es el AD590, de AnalogDevices. Con salida digital son conocidos el LM56 y LM75 (también de National Semiconductor). Los de salida de resistencia son menos comunes y son fabricados por Phillips y Siemens.

El termómetro de gas de volumen constante consiste en una ampolla metálica que contiene un gas inerte, usualmente nitrógeno, al cual se le mide la presión (figura 3.21f). Según la ecuación de un gas ideal la presión es proporcional a la temperatura, a volumen y composición constante.

Finalmente, el termómetro de Galileo (figura 3.21g) es más un elemento decorativo que instrumento científico. Este termómetro está formado por un cilindro de vidrio que contiene un líquido transparente con un coeficiente de dilatación mayor que el del agua y un conjunto de ampollas de vidrio de distintas densidades globales sumergidas en él. Al aumentar la temperatura, la densidad de las ampollas se mantiene prácticamente constante, no así la del líquido, que disminuye apreciablemente. Este cambio de densidad altera la flotabilidad de las ampollas. La posición de la ampolla que presente flotabilidad neutra indica la temperatura.



**Figura 3.21.** Clases de termómetros: a) termómetros de dilatación; b) imagen térmica de un spray que se usa para limpiar contactos eléctricos, inicialmente a temperatura ambiente, sometido a expansión, y que impacta sobre un tablero (nótese la disminución de temperatura tan drástica al liberarse el gas); c) termocupla; d) termistores; e) circuitos integrados; f) termómetro de gases de volumen constante; g) termómetro de Galileo

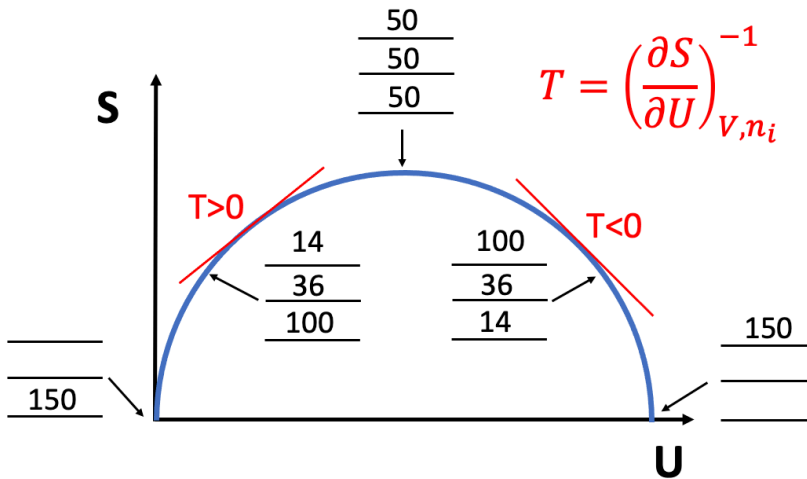
## Temperaturas inferiores a 0 K

Según el estado de la ciencia actual algunos sistemas exóticos pueden llegar a temperaturas inferiores a los 0 K [38, p. 52]. Desde los años cincuenta del siglo xx los físicos se dieron cuenta que sistemas con temperaturas inferiores a los 0 K eran posibles si se podía lograr que los niveles de mayor energía tuvieran una probabilidad más alta de ser poblados que los niveles inferiores (figura 3.22). Según la distribución de Maxwell-Boltzmann esto no es posible en estados en equilibrio para sistemas con un número muy grande de niveles energéticos accesibles para las partículas, pero sí se puede lograr en estados transitorios o metaestables en los que haya un número limitado de niveles de energía y una disponibilidad de energía muy alta.

$$\begin{array}{cc}
 \frac{14}{\frac{36}{100}} & \frac{100}{\frac{36}{14}} \\
 T > 0 & T < 0
 \end{array}
 \quad
 \frac{n_j}{n_i} = \exp\left(-\frac{(\epsilon_j - \epsilon_i)}{k_B T}\right)$$

**Figura 3.22.** Sistemas con temperaturas positivas y con temperaturas negativas

La figura 3.23 muestra esquemáticamente la relación entre entropía, energía y temperatura para un sistema con un número limitado de niveles de energía. En el lado izquierdo de la gráfica están los estados con temperatura positiva, que corresponden a aquellos en los que un incremento infinitesimal de energía interna lleva a un aumento infinitesimal de la entropía. En segundo lugar, los sistemas con temperaturas positivas se caracterizan por niveles de menor energía más poblados que los de mayor energía. Por el contrario, al lado derecho de la gráfica están los estados del sistema con temperatura negativa, que son aquellos en los que el aumento de la energía conlleva a una disminución de la entropía. Un sistema con una temperatura negativa en la escala de kelvin es más “caliente” que cualquier sistema con temperatura positiva. De este modo si un sistema con una temperatura negativa entra en contacto con un sistema con una temperatura positiva la energía en forma de calor fluirá desde el sistema con temperatura negativa hacia el sistema con temperatura positiva.



**Figura 3.23.** Relación entre entropía, energía y temperatura para un sistema con un número limitado de niveles de energía

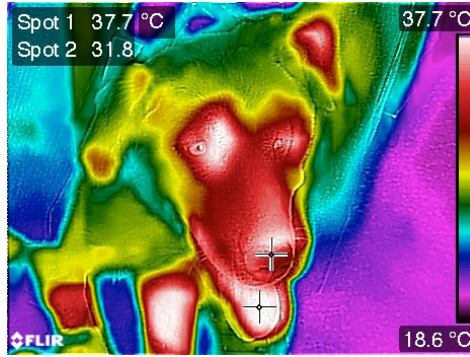
## Aplicaciones de la termodinámica

### Evaporación del agua y humedad

El proceso de evaporación es un ejemplo de cómo los sistemas tienden hacia estados más probables, a pesar del hecho de incrementar su energía a expensas de la energía de los alrededores. Cuando el medio ambiente es seco el agua va a tender a evaporarse ya que el agua gaseosa tiene un mayor número de microestados que representa este estado macroscópico en comparación con el número de microestados que representa el macroestado llamado agua líquida. Pero al evaporarse, la temperatura de los alrededores, y de la misma agua, debe disminuir ya que las moléculas deben de salir de los pozos de potencial que las confinan en el estado líquido para así pasar al estado gaseoso. Este paso requiere energía, que las moléculas toman de las otras moléculas que las circundan. De este modo, las moléculas al evaporarse no tienden a un mínimo de energía sino a un estado más probable, caracterizado por tener la máxima entropía.

Esta propiedad la aprovechan los caninos para mantener su cuerpo refrigerado. Por ejemplo, los perros al jadear (figura 3.24) favorecen la evaporación del agua de sus lenguas lo que ocasiona una disminución de la temperatura de esta. Al fluir la sangre por la lengua esta se va refrigerando.

Por otro lado, una taza de té se enfría más rápidamente si se permite que se evapore parte de su contenido en comparación a si la taza de té está tapada. Este proceso de refrigeración es muy efectivo debido a la alta entalpía de vaporización del agua líquida.

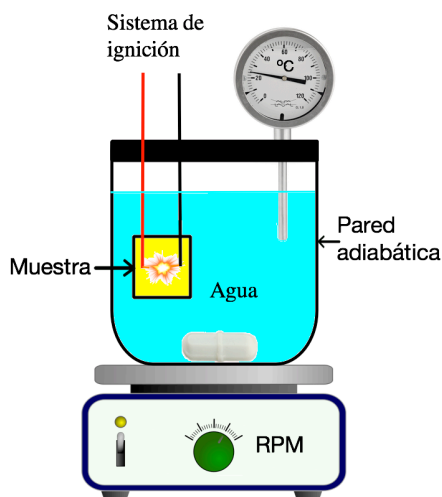


**Figura 3.24.** Los caninos regulan su temperatura corporal permitiendo la evaporación del agua de sus lenguas, lo que hace que la temperatura disminuya. Obsérvese que la temperatura de la lengua es más alta que la temperatura de la nariz del perro. Por eso el perro tiene que abrir la boca y jadear para permitir un intercambio de energía más rápido con los alrededores

## El calorímetro

El calorímetro es un instrumento científico que sirve para medir la cantidad de energía liberada o adsorbida en forma de calor durante un proceso natural, como las reacciones químicas, el cambio de la temperatura cuando dos o más sistemas alcanzan el equilibrio térmico o la emisión de energía en forma de calor de una resistencia por la cual pasa una corriente eléctrica.

Hay muchos tipos de calorímetros (como isotérmicos, adiabáticos, de flujo, etc.) pero el tipo de calorímetro más común es el adiabático (figura 3.25) que consiste en un envase cerrado de paredes adiabáticas y rígidas (que son aquellas que no permiten el flujo de energía a través de ellas) lleno con agua, un dispositivo para agitar y un termómetro. Si hay cambios de temperatura al interior del calorímetro estos serán ocasionados por el proceso que se pretende estudiar. Por ejemplo, si hay una reacción de combustión en un compartimiento cerrado de paredes rígidas y diatérmicas al interior del calorímetro, la energía liberada será absorbida por el agua circundante y por los materiales que componen el calorímetro. De este modo se producirá un aumento de la temperatura. Si se conoce la temperatura de equilibrio inicial y la final y la capacidad calorífica de todo el sistema (calorímetro más sistema de estudio) se puede calcular la energía liberada por la reacción de combustión.



**Figura 3.25.** Esquema básico de un calorímetro adiabático

Cuando la fuente de energía es un objeto caliente de temperatura conocida, se puede determinar el calor específico del objeto. También se pueden determinar los cambios de energía interna o de entalpía durante los procesos de transición de fase. El calor latente, o entalpía de transición de fase, es aquella forma de energía que se transfiere en forma de calor al sistema pero que no ocasiona cambio de la temperatura sino transiciones de estado, como de sólido a líquido o líquido a gas. Cuando la fuente de energía es una reacción química, como sucede al quemar un combustible, las sustancias reactivas se colocan en un envase metálico previamente pesado llamado bomba. Esta bomba se introduce en el calorímetro y la reacción se provoca por ignición con ayuda de una chispa eléctrica. La energía transferida durante la reacción química se llama entalpía de reacción.

## Ejercicios

### Ejercicio 1

Si se ponen en contacto 200 g de Fe ( $55.845 \text{ g mol}^{-1}$ ) a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  con 500 g de Al ( $26.982 \text{ g mol}^{-1}$ ) a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , ¿cuál es la temperatura de equilibrio si se supone que el volumen de los sólidos no cambia con la temperatura?

$$\Delta U_{Al} = -\Delta U_{Fe} \quad \text{Ec. 3.46}$$

$$500 \text{ g} \left( \frac{1 \text{ mol}}{26.982 \text{ g}} \right) 3 \left( 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right) (T_{eq} - 293.15 \text{ K}) =$$

$$-200 \text{ g} \left( \frac{1 \text{ mol}}{55.845 \text{ g}} \right) 3 \left( 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right) \quad \text{Ec. 3.47}$$



De la ecuación anterior se puede despejar la temperatura de equilibrio que es igual a 306.15 K.

### Ejercicio 2

Calcular el cambio de entropía del proceso descrito en el ejercicio 1. Para responder esta pregunta se realizan los siguientes pasos:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{Al} + \Delta S_{Fe} \quad \text{Ec. 3.48}$$

$$\Delta S_{Al} = \sum_{T_{inicial}}^{T_{eq}} \frac{dq}{T} = \sum_{T_{inicial}}^{T_{eq}} \frac{dU}{T} = \int_{293.15}^{306.15 K} 500 g \left( \frac{1 \text{ mol}}{26.982 g} \right) \left( 3 \times 8.314 \frac{J}{\text{mol.K}} \right) \frac{dT}{T} \quad \text{Ec. 3.49}$$

$$\Delta S_{Al} = 500 g \left( \frac{1 \text{ mol}}{26.982 g} \right) \left( 3 \times 8.314 \frac{J}{\text{mol.K}} \right) \ln \left( \frac{306.15 K}{293.15 K} \right) = 20.055 \frac{J}{K} \quad \text{Ec. 3.50}$$

$$\Delta S_{Fe} = 200 g \left( \frac{1 \text{ mol}}{55.845 g} \right) \left( 3 \times 8.314 \frac{J}{\text{mol.K}} \right) \ln \left( \frac{306.15 K}{373.15 K} \right) = -17.679 \frac{J}{K} \quad \text{Ec. 3.51}$$

$$\Delta S_{total} = 20.055 \frac{J}{K} - 17.679 \frac{J}{K} = 2.376 \frac{J}{K} \quad \text{Ec. 3.52}$$

Como vemos la transición de un estado en el que los metales están a diferentes temperaturas al estado de equilibrio térmico está relacionado con un aumento de la entropía del “universo”. Por tanto, *este proceso es viable de forma natural*. En otras palabras, se puede decir que el estado de equilibrio térmico es más probable que el estado en el cual las temperaturas de los metales son distintas.

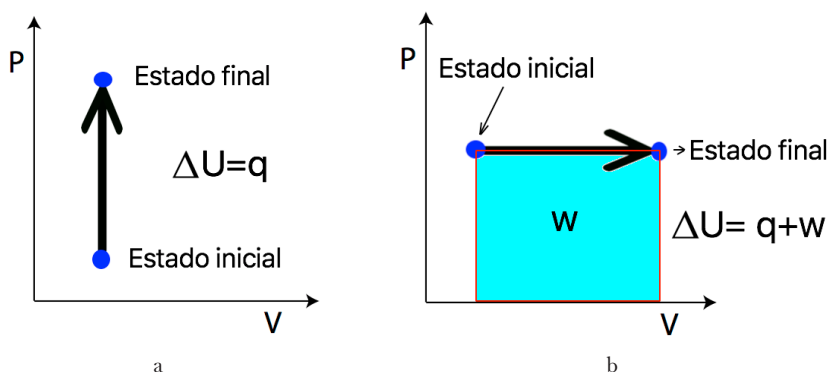
## Ciclos termodinámicos

Ya que muchos procesos como reacciones químicas, transiciones de estado y el funcionamiento de máquinas térmicas involucran cambios de presión y volumen del sistema, es importante estudiar cómo estos cambios están relacionados con las leyes de la termodinámica.

Para iniciar, analicemos algunas observaciones. Cuando se comprime un gas adiabáticamente (dentro de un sistema con paredes adiabáticas o de manera súbita cuando la transferencia de energía en forma de calor es muy lenta en comparación a la velocidad de compresión) el gas aumenta su temperatura. El aumento de la temperatura de la bomba de inflar durante el llenado de aire de los neumáticos de una bicicleta se debe, en parte, a este proceso, ya que parte del calentamiento también se debe al fenómeno

llamado fricción. Por otro lado, si el gas se expande adiabáticamente ocurre una disminución de la temperatura. Cuando una persona se aplica un desodorante en aerosol siente “frío” ya que la temperatura disminuye. Esta disminución de la temperatura se debe a la expansión de los gases y al cambio de estado del líquido al interior del recipiente a gas fuera de este. Recuerde que para que los líquidos se evaporen necesitan absorber energía.

Analicemos el proceso mediante el cual se aumenta la presión de un gas al interior de un sistema cerrado de paredes rígidas y diatérmicas (figura 3.26a). Para que aumente la presión de un gas a volumen constante debe ocurrir un aumento de la temperatura (analice la ecuación de estado de un gas). Por otro lado, esto solo puede ocurrir si se transfiere energía al sistema en forma de calor. Por tanto, todo el cambio de energía interna del sistema debe ser igual a la energía transferida en forma de calor, ya que el sistema no hace trabajo debido a que su volumen es constante.



**Figura 3.26.** a) Proceso isocórico, aumento de presión a volumen constante debido a un aumento de la Temperatura. b) Proceso isobárico, aumento del volumen de un sistema a presión constante. En este proceso también hay un aumento de la temperatura

Ahora suponga que tiene una resistencia eléctrica al interior de un sistema de paredes adiabáticas y móviles que contiene un gas en su interior. Si se calienta el gas mediante la resistencia eléctrica esta energía transferida en forma de calor se va a invertir en aumentar la energía interna del sistema (lo que se manifiesta en un aumento de la temperatura del sistema) y en realizar un trabajo ( $w$ ) sobre los alrededores, que es igual a la presión ( $p$ ) por el cambio de volumen ( $\Delta V$ ).

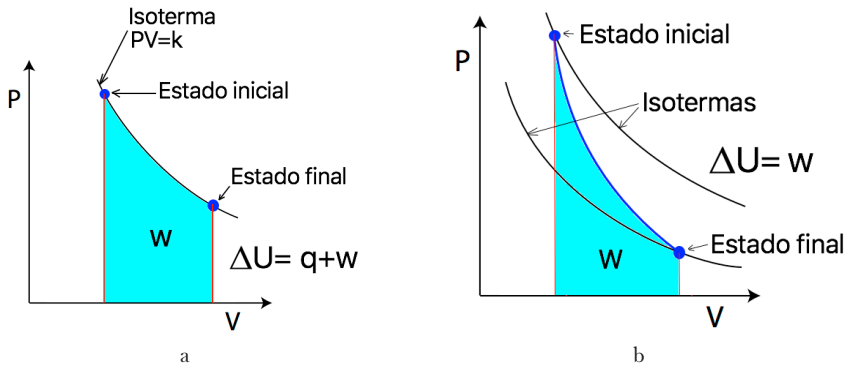
$$w = p\Delta V$$

Ec. 3.53

Como muestra la figura 3.26b, el trabajo realizado por un sistema en expansión a presión constante está bien definido, esto quiere decir que si se conocen el volumen final e inicial del sistema el trabajo realizado durante

este proceso tiene un único valor. Teniendo en cuenta la primera ley de la termodinámica, se concluye que la energía que fluyó en forma de calor ( $q$ ) durante este proceso también es única.

La figura 3.27 muestra una expansión de un gas isotérmicamente (izquierda) y adiabáticamente (derecha). Obsérvese que durante una expansión isotérmica se realiza más trabajo que durante una expansión adiabática y que el cambio de energía interna del sistema después de una expansión adiabática es igual al trabajo realizado por este, ya que a través del sistema no puede fluir energía en forma de calor.



**Figura 3.27.** Expansión isotérmica (a) y adiabática de un gas (b). Las hipérbolas en negro representan isotermas y aquellas que están más alejadas de los ejes representan temperaturas más altas

Las compresiones adiabáticas<sup>61</sup> llevan a un aumento de la temperatura como lo muestra la figura 3.27b. Este aumento de la temperatura se puede demostrar fácilmente mediante la inducción de una pequeña explosión de la nitrocelulosa a altas temperaturas en presencia de aire. Si se coloca un trozo de nitrocelulosa al interior de un cilindro hermético lleno de aire, y provisto de un pistón, y se comprime súbitamente el aire, ocurre un aumento de la temperatura que ocasiona la reacción de combustión y explosión de la nitrocelulosa con el oxígeno presente en el aire (figura 3.28). Este es el principio básico del funcionamiento de los motores diésel, ya que no necesitan las bugías para producir la chispa que inicia la combustión como ocurre en los motores convencionales de combustión interna.

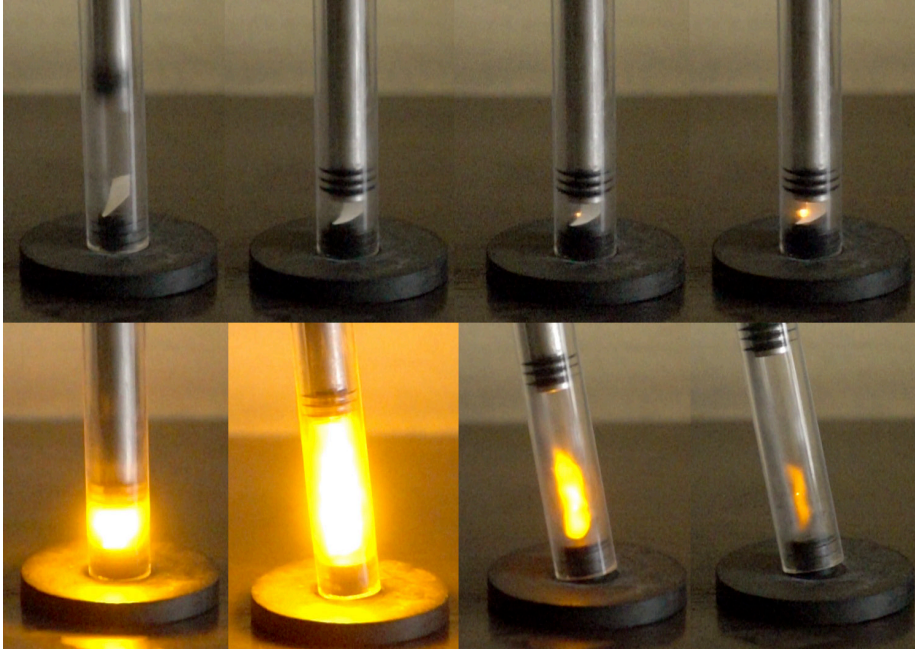
Los cambios de temperatura asociados a cambios de volumen de sistemas adiabáticos se pueden explicar a partir de las siguientes consideraciones. En primer lugar, durante procesos adiabáticos  $\delta q$  es igual a cero. Por tanto, los cambios de energía interna se deben solo al trabajo realizado por el sistema:

61 <https://www.youtube.com/watch?v=-kWF1go2J-Y> (último acceso 15.06.2021)

$$dU = -PdV = C_v dT \quad \text{Ec.3.54}$$

Si se supone que se tiene un gas ideal se puede reemplazar la presión en la ecuación anterior para obtener:

$$-\frac{nRT}{V} dV = C_v dT \quad \text{Ec.3.55}$$



**Figura 3.28.** Ignición de un trozo de nitrocelulosa al interior de un cilindro hermético lleno de aire, que tiene adaptado un pistón. Al comprimir el aire súbitamente se obtienen condiciones cercanas a una compresión adiabática por un lapso muy corto, en el cual no hay tiempo suficiente para disipar la energía en forma de calor. De este modo aumenta la temperatura y se produce la explosión de la nitrocelulosa

Si se asume que se tiene un mol de sustancia, se separan variables y se integra la ecuación anterior se obtiene:

$$-R \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} \frac{dV}{V_m} = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \quad \text{Ec. 3.56}$$

$$-R \ln \left( \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} \right) = C_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \quad \text{Ec. 3.57}$$

$$\left(\frac{V_{m,1}}{V_{m,2}}\right)^{R/C_v} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad \text{Ec.3.58}$$

La ecuación anterior muestra claramente que cuando el volumen aumenta la temperatura disminuye durante un proceso adiabático. En este punto, trata de responder la siguiente pregunta: ¿qué gas sufre cambios más abruptos de temperatura durante una compresión adiabática, un gas monoatómico o uno diatómico?

Los elastómeros<sup>62</sup> tienen un comportamiento similar al de los gases cuando son sometidos a estiramientos y contracciones adiabáticas. Cuando se toma el cuello de un globo de caucho (como los usados para las piñatas o fiestas) y se estira súbitamente se observa un incremento de la temperatura (figura 3.29a y 3.29b) de alrededor de 7 °C. Cuando se deja que la temperatura del elastómero estirado llegue al equilibrio con los alrededores y después se libera la tensión para que se contraiga, se observa una disminución de la temperatura de los mismos 7 °C (figura 3.29c y 3.29d). Se le recomienda al lector que haga este experimento en casa monitoreando la temperatura (o la sensación de frío o caliente) del elastómero con los labios.

Cuando se estira un elastómero en condiciones adiabáticas se pueden plantear las siguientes relaciones:

$$dU = dw = -fdx = C_v dT \quad \text{Ec. 3.59}$$

donde  $f$  es la fuerza. Si se supone que el elastómero sigue la ley de Hooke ( $f = -k(T)x$ ), es posible escribir la ecuación anterior como:

$$k(T)xdx = C_v dT \quad \text{Ec.3.60}$$

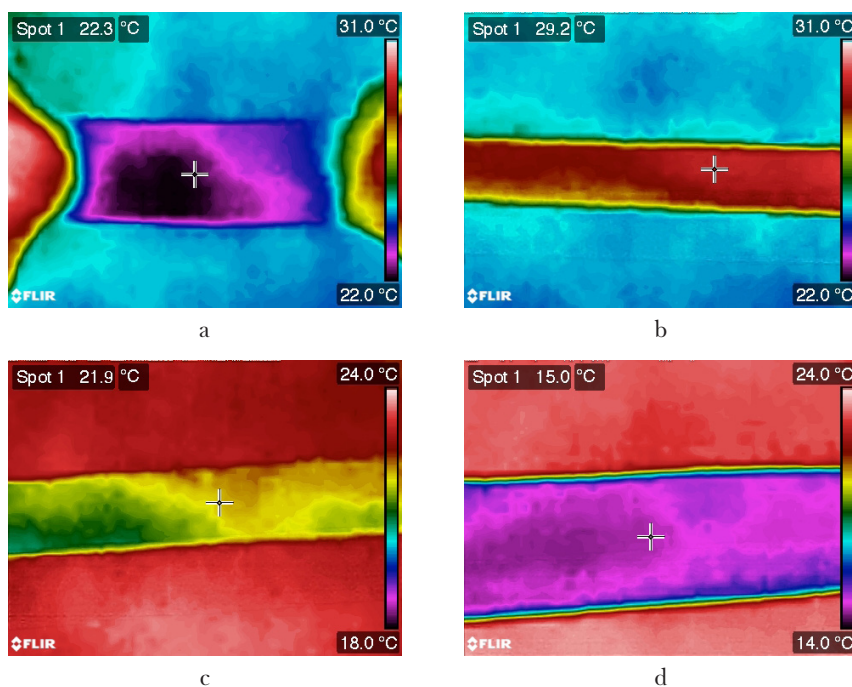
De la cual se deduce que:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{k(T)x}{C_v} > 0 \quad \text{Ec.3.61}$$

Lo que implica necesariamente que en condiciones adiabáticas un aumento de la longitud del elastómero conlleva a un aumento de la temperatura de este. Recuerde que todos los procesos adiabáticos son isentrópicos (la entropía no varía durante el proceso). Teniendo en cuenta la primera ley de la termodinámica y suponiendo que el proceso es reversible e isocórico (no hay cambio de volumen a lo largo del proceso), una elongación de un elastómero isotérmica debe cumplir la siguiente ecuación:

$$dU = dq + dw = TdS + k(T)xdx \quad \text{Ec. 3.62}$$

62 <https://www.youtube.com/watch?v=ovVO8NDdon4> (último acceso 15.06.2021)



**Figura 3.29.** Cambios de temperatura al expandir (a→b) y al contraer (c → d) súbitamente el cuello de un globo de piñata. El elastómero es la banda horizontal en la parte media de las imágenes térmicas. La temperatura en el punto marcado por + está en la parte superior izquierda de cada imagen

Teniendo en cuenta los razonamientos de los párrafos anteriores, una elongación isotérmica necesariamente debe implicar una transferencia de energía en forma de calor del elastómero a los alrededores y, por ende, debe ocurrir una disminución de la entropía de este. Si se supone que el cambio de energía interna durante la elongación isotérmica de un elastómero es igual a cero, del mismo modo que la expansión isotérmica de un gas, se obtiene la relación:

$$\frac{\partial S}{\partial x} = -\frac{k(T)x}{T} \quad \text{Ec. 3.63}$$

Desde el punto de vista microscópico la entropía disminuye con la longitud del elastómero a temperatura constante debido a que las cadenas poliméricas tienen menos microestados energéticos equivalentes cuando se encuentran estiradas, en comparación con lo que sucede cuando se encuentran enrolladas y entrecruzadas. Para explicar en más detalle las propiedades termodinámicas de un elastómero vamos a suponer que se tiene

un elastómero unidimensional compuesto por una sola molécula polimérica, compuesta, a su vez, por monómeros que pueden apuntar únicamente a la izquierda o a la derecha. En este caso la longitud total de del elastómero ( $L$ ) está dada por la ecuación:

$$L = (N_D - N_I)l = (2N_D - N)l \quad \text{Ec. 3.64}$$

donde  $N$  es el número total de monómeros,  $l$  es la longitud de un monómero y  $N_D$  y  $N_I$  son el número de monómeros que apuntan a la derecha y a la izquierda respectivamente. Aquí se asume que  $N_D > N_I$ , que para efectos prácticos describe la misma situación que para el caso donde  $N_D < N_I$ . Para este sistema el número de microestados equivalentes para una configuración dada está dado por la ecuación:

$$\Omega = \frac{N!}{N_D!N_I!} = \frac{N!}{N_D!(N-N_D)!} \quad \text{Ec. 3.65}$$

La ecuación anterior muestra que  $\Omega$ , y por tanto la entropía, va a ser máxima cuando  $N_D = N_I$  que es la situación cuando el polímero está más contraído.

Utilizando la ecuación de Stirling la entropía de este sistema está dada por:

$$S = k_B [N \ln N - N_D \ln N_D - (N - N_D) \ln(N - N_D)] \quad \text{Ec. 3.66}$$

A partir de la ecuación 3.64 se llega a:

$$\frac{dN_D}{dL} = \frac{1}{2l} \quad \text{Ec. 3.67}$$

Y la derivada de la entropía con respecto a  $L$  está dada por:

$$\frac{\partial S}{\partial L} = \frac{\partial S}{\partial N_D} \frac{dN_D}{dL} = \frac{1}{2l} \frac{\partial S}{\partial N_D} = \frac{k_B}{2l} \ln \left( \frac{N - N_D}{N_D} \right) < 0 \quad \text{Ec. 3.68}$$

Analizando esta última ecuación se puede concluir que la entropía disminuye con la longitud del polímero. Despejando  $N_D$  de la ecuación 3.64 y reemplazando esta ecuación en la ecuación anterior se obtiene:

$$N_D = \frac{1}{2} \left( \frac{L}{l} + N \right) \quad \text{Ec. 3.69}$$

$$\frac{\partial S}{\partial L} = \frac{k_B}{2l} \ln \left( \frac{Nl-L}{Nl+L} \right) = \frac{k_B}{2l} \ln \left( \frac{\frac{Nl-L}{Nl}}{\frac{Nl+L}{Nl}} \right) = \frac{k_B}{2l} \left[ \ln \left( 1 - \frac{L}{Nl} \right) - \ln \left( 1 + \frac{L}{Nl} \right) \right] \quad \text{Ec. 3.70}$$

si  $Nl \gg L$

$$\frac{\partial S}{\partial L} \approx \frac{k_B}{2l} \left[ \left( 1 - \frac{L}{Nl} \right) - \left( 1 + \frac{L}{Nl} \right) \right] \approx -\frac{k_B L}{lN} \quad \text{Ec. 3.71}$$

De nuevo es posible ver que la entropía disminuye con la longitud del polímero. Si se iguala la ecuación 3.71 con la 3.63 se obtiene:

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial L} \quad \text{Ec. 3.72}$$

$$\frac{k(T)L}{T} \approx \frac{k_B L}{l^2 N} \quad \text{Ec. 3.73}$$

$$k(T) \approx \frac{T k_B}{l^2 N} = \frac{T k_B}{l^2 N} \quad \text{Ec. 3.74}$$

La ecuación 3.74 muestra que la constante de Hooke ( $k(T)$ ) es proporcional a la temperatura. Por tanto, un elastómero sujeto a una tensión tenderá a contraerse con el aumento de la temperatura. ¡Este resultado parece contraintuitivo!

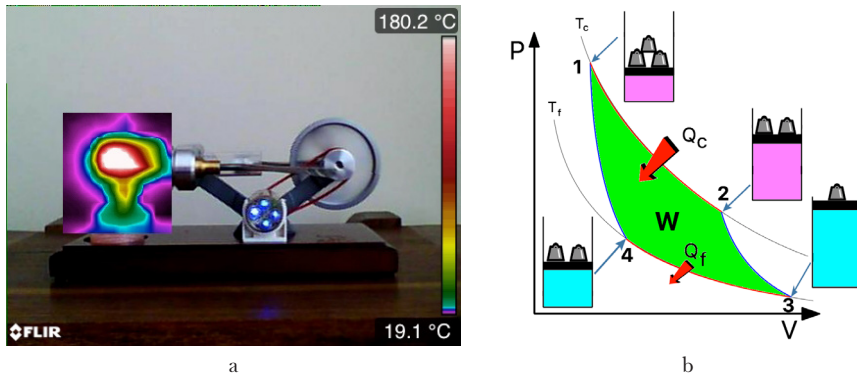
La compresión de un gas y la elongación de un elastómero en condiciones adiabáticas muestran que las transferencias de energía en forma de trabajo también pueden ocasionar cambios de temperatura de un sistema. Es común que muchas personas asocien erróneamente los cambios de temperatura únicamente con transferencias de energía en forma de calor.

Si se hace un ciclo de expansiones y compresiones solo isotérmicas o solo adiabáticas el trabajo total realizado en un ciclo es igual a 0, ya que el trabajo de expansión y compresión tienen la misma magnitud, pero son de signo opuesto. Para poder realizar trabajo durante un ciclo se deben combinar procesos adiabáticos con proceso isotérmicos. La figura 3.30a muestra una máquina térmica llamada motor de Stirling.<sup>63</sup> Al encenderse el mechero se calienta un pistón que hace trabajo al mover en círculos un volante que a la vez hace trabajo sobre un dínamo que produce la corriente eléctrica necesaria para hacer encender los led de la lámpara. El funcionamiento de este motor se puede explicar a partir del ciclo termodinámico llamado “ciclo de Carnot”, que es el ciclo más sencillo a partir del cual se puede realizar un trabajo neto y que a la vez describe el funcionamiento básico de una máquina térmica. Este ciclo está compuesto de cuatro pasos:

63 [https://www.youtube.com/watch?v=YUHruOsa5YM&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg&index=28](https://www.youtube.com/watch?v=YUHruOsa5YM&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg&index=28) (último acceso 15.06.2021)



1. Expansión isotérmica (proceso 1-2, figura 3.30b)
2. Expansión adiabática (proceso 2-3, figura 3.30b)
3. Compresión isotérmica (proceso 3-4, figura 3.30b)
4. Compresión adiabática (proceso 4-1, figura 3.30b)



**Figura 3.30.** a) Máquina térmica (motor de Stirling). b) Esquema del ciclo de Carnot que explica el funcionamiento básico de una máquina térmica

Durante la expansión isotérmica necesariamente debe fluir energía en forma de calor hacia el gas en expansión ( $Q_c$ ) para mantener la temperatura constante. Durante la compresión isotérmica debe salir energía del gas en forma de calor ( $Q_f$ ) para mantener la temperatura constante. Esto quiere decir que para que se pueda dar este ciclo debe fluir permanentemente energía en forma de calor a través del sistema proveniente de una fuente caliente y parte de esta energía debe ser drenada a un sumidero frío. La diferencia entre estas dos energías es la que se convierte en trabajo.

Aplicando la primera ley de la termodinámica se obtiene:

$$w = Q_c - Q_f \quad \text{Ec. 3.75}$$

La eficiencia de esta máquina ( $\eta$ ) se define como:

$$\eta = \frac{w}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \quad \text{Ec. 3.76}$$

Por otro lado, experimentalmente se encontró que la máxima eficiencia de la máquina térmica depende de las temperaturas de la fuente caliente y del sumidero frío de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{Ec. 3.77}$$

Si se igualan las dos ecuaciones anteriores se obtiene

$$\frac{Q_f}{T_f} = \frac{Q_c}{T_c} \quad \text{Ec. 3.78}$$

De lo cual se deduce que el cambio de la entropía del universo por ciclo es igual a cero.

$$\Delta S = \frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_c}{T_c} = 0 \quad \text{Ec. 3.79}$$

De la ecuación 3.77, se concluye que una máquina térmica tendrá un 100% de eficiencia si la temperatura del sumidero de energía es igual a cero kelvin. *Ya que el segundo principio de la termodinámica dice que ninguna máquina térmica puede operar con un 100% de eficiencia<sup>64</sup>, se concluye que ningún sistema puede tener una temperatura de 0 K.*

## Termoquímica

La termoquímica<sup>65</sup> es la aplicación de las leyes de la termodinámica para el estudio de las reacciones químicas. Para comenzar, supóngase que se produce una reacción química al interior de un sistema adiabático de paredes rígidas, como la reacción de combustión de una mezcla estequiométrica de oxígeno e hidrógeno molecular a 400 K la cual se inicia mediante una chispa al interior del sistema. La chispa hará que el oxígeno y el hidrógeno reaccionen para formar agua según la reacción:



Esta reacción ocasiona un aumento de la temperatura del sistema. ¿Trate de explicar por qué ocurre este aumento de la temperatura?

A partir de la primera ley de la termodinámica es claro que la energía interna total del sistema debe ser igual antes y después de la reacción, ya que el sistema es cerrado, adiabático y de paredes rígidas. De este modo se debe cumplir la siguiente ecuación:

64 Una de las primeras formulaciones de la segunda ley de la termodinámica se hizo utilizando como referencia las máquinas térmicas. En este sentido la segunda ley de la termodinámica establece que no se pueden construir máquinas térmicas que sean capaces de convertir en trabajo toda la energía transferida a ellas en forma de calor.

65 <https://www.youtube.com/watch?v=K1GLPA2lkZU> (último acceso 15.06.2021)

$$\Delta U = 0 = \Delta U_{tras} + \Delta U_{rot} + \Delta U_{vib} + \Delta U_{elec} \quad \text{Ec. 3.81}$$

Para que la suma de estos cuatro términos sea igual a cero algunos deben ser positivos y otros negativos. Si ocurre un aumento de temperatura al interior del sistema, se deberá al aumento de las energías internas, traslacional, rotacional y vibracional. Por tanto, la energía interna electrónica debe disminuir. Al cambio de  $\Delta U_{elec}$  se le llama energía de reacción, que para este caso es negativa. Esto quiere decir que parte de la energía electrónica se transforma en las otras tres formas de energía.

Ahora imagina esta misma reacción en un sistema de paredes móviles y diatérmicas rodeado por unos alrededores de dimensiones y masa muy grandes. Supóngase que la mezcla de los gases de  $H_2$  y  $O_2$  forman una burbuja sumergida al interior del mar, pero cercana a la superficie. Esto quiere decir que tanto la temperatura como la presión del sistema son las mismas antes y después de la reacción. En estas condiciones hay transferencia de energía tanto en forma de calor como de trabajo entre el sistema y los alrededores. Según la primera ley de la termodinámica se debe cumplir que el cambio de energía interna del sistema debe ser igual a:

$$\Delta U_{sistema} = q + w \quad \text{Ec. 3.82}$$

Ya que todo el proceso se dio a presión constante la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\Delta U_{sistema} = q_{sistema} - p\Delta V_{sistema} \quad \text{Ec. 3.83}$$

o

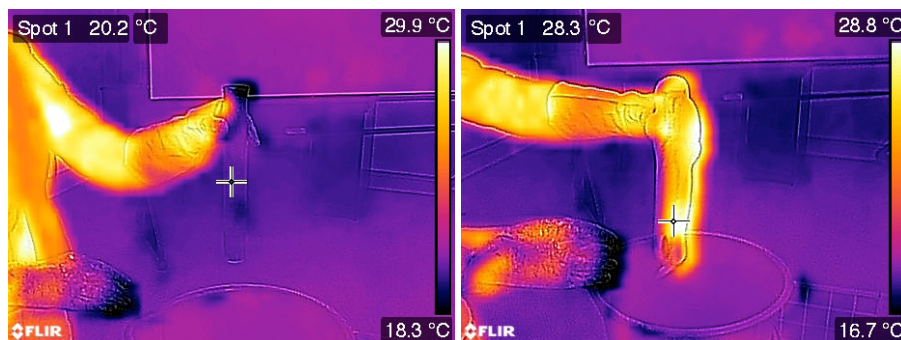
$$\Delta U_{sistema} + p\Delta V_{sistema} = q_{sistema} \quad \text{Ec. 3.84}$$

Ya que los términos de la izquierda de la ecuación anterior son funciones de estado, la energía transferida en forma de calor por el sistema pasa a ser una función de estado. A la función  $q_{sistema}$  se da el nombre de entalpía de reacción y se denota como  $\Delta H_{reacción}$ .

$$\Delta H_{reacción} = \Delta U_{sistema} + p\Delta V_{sistema} \quad \text{Ec. 3.85}$$

Por ejemplo, la entalpía de formación del agua líquida a partir de  $O_2$  e  $H_2$  a 1 bar y 298 K es igual a  $-285.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Cuando las entalpías de reacción son negativas (se libera energía a los alrededores) se dice que la reacción es exotérmica. Cuando el sistema absorbe energía de los alrededores durante la reacción química se dice que esta es endotérmica. La descomposición

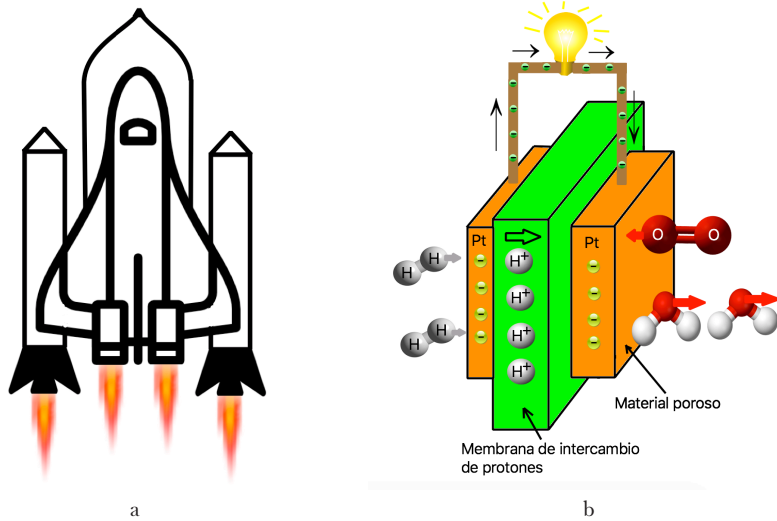
del peróxido de hidrógeno catalizada por la catalasa en una reacción exotérmica como se observa en la figura 3.31.



**Figura 3.31.** Imágenes térmicas de una probeta, sostenida por la mano, que contiene una disolución de peróxido de hidrógeno 30% y jabón para lavar platos: antes (izquierda) y después (derecha) de agregar una suspensión de levadura, que contiene grandes cantidades de catalasa. La catalasa es una enzima que cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno. Obsérvese el aumento de temperatura en la probeta

Ahora vamos a estudiar las aplicaciones tecnológicas del hecho de que cuando ocurre una reacción química exotérmica al interior de un sistema se puede transferir energía a los alrededores.<sup>66</sup> En primer lugar, hay que recordar que cualquier transferencia de energía entre dos sistemas se puede utilizar para realizar trabajo. Por ejemplo, si se hace reaccionar directamente el  $O_2$  con el  $H_2$  se libera gran cantidad de energía en forma de calor que se puede aprovechar en los cohetes de propulsión de una nave espacial para lanzarla al espacio exterior (figura 3.32a). Esta es una forma poco eficiente de aprovechar la energía para hacer trabajo, ya que la mayoría de energía se disipa en los alrededores en forma de calor y tan solo un 20% se utiliza en forma de trabajo para propulsar el cohete, pero es una forma muy útil de obtener una alta potencia (trabajo por unidad de tiempo) para así poder lograr en poco tiempo la velocidad de escape necesaria para contrarrestar la atracción gravitacional de la Tierra. En resumen, en un cohete la energía liberada por la reacción química se transfiere al cohete en forma de calor y una pequeña parte de este calor se transforma en trabajo.

66 [https://www.youtube.com/watch?v=XtgVWpTXvb0&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg&index=12](https://www.youtube.com/watch?v=XtgVWpTXvb0&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg&index=12) (último acceso 15.06.2021)  
[https://www.youtube.com/watch?v=xxORlaUUxSc&list=PLkNVwyLvX\\_THRhHFpC1mFejiMMUmLYWPh&index=11](https://www.youtube.com/watch?v=xxORlaUUxSc&list=PLkNVwyLvX_THRhHFpC1mFejiMMUmLYWPh&index=11) (último acceso 15.06.2021)



**Figura 3.32.** Formas de transferir la energía liberada por la reacción química entre el  $H_2$  y el  $O_2$ : se puede transferir preferencialmente en forma de calor como ocurre en un transbordador espacial (a) o transferir preferencialmente en forma de trabajo como ocurre en una celda de combustible (b)

Una forma más eficiente de producir trabajo a partir de la reacción entre el  $H_2$  y el  $O_2$  es producir la reacción en una celda de combustible,<sup>67</sup> que es un dispositivo electroquímico que hace que los dos gases reaccionen sin que estén en contacto físico entre ellos. Un esquema de una celda de combustión se observa en la figura 3.32b. En resumen, el hidrógeno es oxidado sobre un catalizador localizado en la superficie del ánodo y los electrones liberados son transportados por el circuito externo y son utilizados para hacer trabajo eléctrico (mover un motor eléctrico, encender un bombillo, etc.). Por otro lado, los iones hidronio formados se mueven a través de una membrana de intercambio de protones hacia el cátodo. Finalmente, en la superficie del catalizador que está en el cátodo convergen los electrones, los iones hidronio y el oxígeno gaseoso para formar agua. La energía liberada por esta reacción se transfiere preferencialmente en forma de trabajo eléctrico, aproximadamente un 60%, y la energía restante se transfiere a los alrededores en forma de calor. Una desventaja de estos dispositivos es que las reacciones químicas ocurren muy lentamente, lo que hace que no puedan generar potencias muy altas.

Ahora analicemos el cambio entrópico asociado a un sistema en el que ocurre una reacción química. La segunda ley de la termodinámica dice que un proceso es viable si aumenta la entropía del universo. Supóngase nuevamente que la reacción se lleva a cabo en una burbuja imaginaria sumergida

justamente debajo del nivel del mar. Es necesario recordar que la presión y la temperatura del sistema antes y después de la reacción es la misma. El cambio de entropía del universo en este caso es igual a:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{alrededores}} + \Delta S_{\text{sistema}} \quad \text{Ec. 3.86}$$

Ya que el cambio de entropía de los alrededores es igual a la energía adsorbida en forma de calor dividida por su temperatura. La energía adsorbida en forma de calor por los alrededores es la misma emitida por el sistema ( $-\Delta H_{\text{reacción}}$ ), de este modo la ecuación anterior queda igual a:

$$\Delta S_{\text{universo}} = -\frac{\Delta H_{\text{reacción}}}{T_{\text{ambiente}}} + \Delta S_{\text{reacción}} \quad \text{Ec. 3.87}$$

Suponiendo que la temperatura de trabajo es de 298 K y reemplazando los valores respectivos (sacados de las tablas de propiedades termodinámicas del agua) en la ecuación anterior se obtiene:

$$\Delta S_{\text{universo}} = -\frac{-285\,840\text{ J mol}^{-1}}{298\text{ K}} - 163.3\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \quad \text{Ec. 3.88}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = 795.89\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \quad \text{Ec. 3.89}$$

Como se puede ver el cambio entrópico del universo es positivo, como se espera para reacciones químicas que ocurren de forma natural. Si la ecuación 3.87 se multiplica por  $-T$  se obtiene:

$$-\Delta S_{\text{universo}} T_{\text{ambiente}} = \Delta H_{\text{reacción}} - \Delta S_{\text{reacción}} T_{\text{ambiente}} \quad \text{Ec. 3.90}$$

$$-\Delta S_{\text{universo}} T_{\text{ambiente}} = -237.2\text{ J mol}^{-1} \quad \text{Ec. 3.91}$$

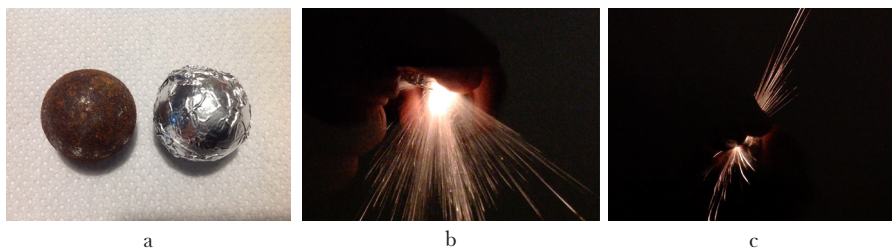
A esta última propiedad,  $-\Delta S_{\text{universo}} T_{\text{ambientes}}$ , se le da el nombre de energía libre de reacción y se identifica con el símbolo  $\Delta G_{\text{reacción}}$ . En este caso, este valor también recibe el nombre de energía libre estándar de formación, ya que fue calculado en las condiciones estándar (298 K y 1 bar), y se identifica con el símbolo  $\Delta G^\circ$ . *Obsérvese que cuando la energía libre de reacción a presión constante es negativa el proceso es viable (ocurre naturalmente), puesto que para que esto ocurra el cambio de entropía del universo debe ser positivo. Las reacciones químicas que están asociadas a cambios de energía libre negativos, a presión constante, se llaman exergónicas.*<sup>68</sup>

Si se trabaja a presión constante, el cambio de energía libre en un sistema se puede utilizar como criterio de si el proceso es viable o no. Los procesos que pueden ocurrir naturalmente serán aquellos asociados a la disminución de la energía libre del sistema. En general, el cambio de energía libre de Gibbs se define como:

$$dG = dH - TdS \quad \text{Ec.3.92}$$

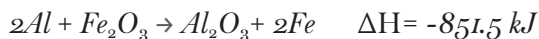
### Actividad en casa

Un experimento que se puede realizar en casa con elementos relativamente fáciles de conseguir es la aluminotermia (figura 3.33).<sup>69</sup> Para este experimento tome dos esferas de acero de un diámetro de media o una pulgada. Corroa las esferas de acero en una disolución de NaCl 1% durante 24 horas, después déjelas secar al aire por otras 24 horas y finalmente recúbralas con papel aluminio. Para ver la reacción impacte fuertemente una esfera contra la otra. Realice este experimento con precaución y lejos de posibles materiales que puedan entrar en ignición como combustibles o fibras textiles. Si bien este experimento no es muy peligroso use gafas de seguridad.



**Figura 3.33.** Aluminotermia. a) Esferas de acero oxidadas y recubiertas con papel aluminio. b y c) Ejemplos de chispas ocasionadas por el impacto de las esferas

La reacción que ocurre es:



Debido a que esta reacción es muy exotérmica, al impactar las esferas de acero oxidadas y recubiertas con papel aluminio se generan chispas muy intensas.

## Potencial químico

### Definición de potencial químico

En los procesos naturales es común que las partículas fluyan de una fase a otra o de un sistema a otro y que el número dado de un tipo de partículas (moléculas, átomos o iones) cambie por efecto de una reacción química. De este modo, es muy útil saber cómo varían las propiedades termodinámicas del sistema debido a cambios de composición.

Se define potencial químico de la especie  $i$  como el cambio en la energía interna del sistema ( $U$ ) ocasionado por el cambio del número de partículas de la especie  $i$  ( $n_i$ ), cuando la entropía ( $S$ ), el volumen del sistema ( $V$ ) y el número de las otras partículas ( $n_j$ ) permanecen constantes:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad \text{Ec. 3.93}$$

Si hay cambio de composición la energía interna se debe expresar como:

$$dU = \delta q + \delta w + \sum \mu_i dn_i \quad \text{Ec. 3.94}$$

Si solo hay trabajo de expansión a presión constante la ecuación anterior queda igual a:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad \text{Ec. 3.95}$$

La ecuación anterior dice que la energía interna de un sistema puede variar por cambios de volumen, entropía y composición.

Debido a que la energía interna tiene un componente de energía potencial las partículas van a tender hacia la fase, o el sistema, en la que haya menor energía potencial, en el caso de que no haya variación de entropía por el flujo de partículas. Lo que a su vez implica que las partículas van a fluir hacia el lado en el que se pueda minimizar su potencial químico.

Como las condiciones de trabajo más comunes son presión y temperatura constantes, y no volumen y entropía constantes, es importante definir potencial químico a temperatura y presión constantes.

Recordemos que la energía libre de Gibbs ( $G$ ) está definida como:

$$G = U + pV - TS \quad \text{Ec. 3.96}$$



En forma diferencial la ecuación anterior queda igual a:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad \text{Ec. 3.97}$$

Si se reemplaza  $dU$  en la ecuación anterior por la ecuación 3.95 se obtiene:

$$dG = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad \text{Ec. 3.98}$$

$$dG = \sum \mu_i dn_i + Vdp - SdT \quad \text{Ec. 3.99}$$

De la ecuación anterior se puede definir potencial químico como:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad \text{Ec. 3.100}$$

De nuevo, los procesos viables en la naturaleza, a presión constante, son aquellos en los que disminuye la energía libre (ver sección anterior), entonces las partículas se moverán o se transformarán de tal modo que el potencial químico disminuya. Finalmente, se debe tener en cuenta que el potencial químico se da en unidades de energía por mol.

## Variación del potencial químico con la presión y la concentración

Si no hay cambio de composición y temperatura, el potencial químico varía con la presión como lo hace la energía libre a composición y temperatura constante:

$$d\mu_i = \frac{\partial}{\partial p} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, n_i} \right] dp \quad \text{Ec. 3.101}$$

$$d\mu_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \right] dp \quad \text{Ec. 3.102}$$

Haciendo uso de la ecuación 3.99 se puede escribir:

$$d\mu_i = \frac{\partial}{\partial n_i} [V_{T, n_i}] dp = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_T dp = \frac{RT}{p} dp \quad \text{Ec. 3.103}$$

Integrando la última ecuación se obtiene:

$$\mu_{i,p_2} - \mu_{i,p_1} = RT \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \quad \text{Ec. 3.104}$$

Los potenciales químicos de las especies en estado gaseoso se reportan siempre con respecto a su potencial químico a 298,15 K y 100 kPa ( $p^0$ ), el cual se llama potencial químico estándar ( $\mu^0$ ). De este modo la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\mu_{i,gas} = \mu_{i,gas,p^0}^0 + RT \ln \left( \frac{p_i}{p^0} \right) \quad \text{Ec. 3.105}$$

Si hay una especie química en equilibrio que está presente tanto en disolución como en fase gaseosa se tiene que cumplir la siguiente relación (como se verá en la siguiente sección):

$$\mu_{i,dis} = \mu_{i,gas} \quad \text{Ec. 3.106}$$

Para calcular el potencial químico de una especie dada en disolución, pero que es volátil (esto es, que está presente también en fase gaseosa), se tiene que recurrir a un resultado experimental que se llama la ley de Raoult, que dice que la presión parcial de la especie  $i$  ( $p_i$ ) es igual a la fracción molar de esa especie en disolución ( $x_i$ ) multiplicada por la presión de vapor del componente puro ( $p_i^*$ ).

$$p_i = x_i p_i^* \quad \text{Ec. 3.107}$$

Las disoluciones que cumplan la ecuación anterior se llaman disoluciones ideales. Teniendo en cuenta las dos últimas ecuaciones el potencial químico de la especie  $i$  en disolución se puede escribir como:

$$\mu_{i,dis} = \mu_{i,gas,p^0}^0 + RT \ln \left( \frac{x_i p_i^*}{p^0} \right) \quad \text{Ec. 3.108}$$

A una temperatura constante  $p_i^*$  es constante y la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$\mu_{i,dis} = \mu_{i,gas,p^0}^0 + RT \ln \left( \frac{p_i^*}{p^0} \right) + RT \ln(x_i) \quad \text{Ec. 3.109}$$

$$\mu_{i,dis} = \mu_i^* + RT \ln(x_i) \quad \text{Ec. 3.110}$$

En la última ecuación todos los términos que son independientes de la composición de la disolución se agruparon en un término que se llama potencial químico estándar de la especie  $i$  pura en estado líquido ( $\mu_i^*$ ).

## Aplicaciones del concepto de potencial químico

### Propiedades termodinámicas de mezclas de disoluciones ideales

Por definición una disolución ideal se hace a partir de sustancias puras cuyas interacciones soluto-solvente son “idénticas” a las interacciones de las sustancias puras. Por ejemplo, mezclas entre  $n$ -hexano y ciclohexano se pueden considerar ideales. Debido al hecho anterior, al formar mezclas ideales no hay cambios de volumen, energía interna y, por ende, de entalpía. En este sentido una mezcla ideal cumple la siguiente ecuación, que es consecuencia de la ecuación 3.92:

$$\Delta G_{mez} = -T\Delta S_{mez} \quad \text{Ec. 3.111}$$

Si se mezclan dos gases ideales, cuyas cantidades de sustancia (o número de moles) son  $n_1$  y  $n_2$ , el cambio de energía libre debido al proceso de mezcla es igual a:

$$\Delta G = G_{final} - G_{inicial} \quad \text{Ec. 3.112}$$

$$\Delta G_{mez} = \sum_{i=1}^2 n_i \left[ \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{p_{i,final}}{p^0} \right) \right] - \sum_{i=1}^2 n_i \left[ \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{p_{i,inicial}}{p^0} \right) \right] \quad \text{Ec. 3.113}$$

$$\Delta G_{mez} = \sum_{i=1}^2 n_i RT \ln \left( \frac{p_{i,final}}{p_{i,inicial}} \right) \quad \text{Ec. 3.114}$$

Para el caso de la formación de una mezcla líquida ideal entre dos sustancias puras el cambio de energía libre es igual a:

$$\Delta G_{mez} = \sum_{i=1}^2 n_i [\mu_i^* + RT \ln(x_i)] - \sum_{i=1}^2 n_i \mu_i^* \quad \text{Ec. 3.115}$$

$$\Delta G_{mez} = \sum_{i=1}^2 n_i RT \ln(x_i) \quad \text{Ec. 3.116}$$

Y el cambio de entropía es igual a:

$$\Delta S_{mez} = -\sum_{i=1}^2 n_i R \ln(x_i) \quad \text{Ec. 3.117}$$

## Constantes de equilibrio

Supóngase que se tiene la reacción química:



donde las letras minúsculas corresponden a los coeficientes estequiométricos y las letras mayúsculas a las especies involucradas en la reacción química.

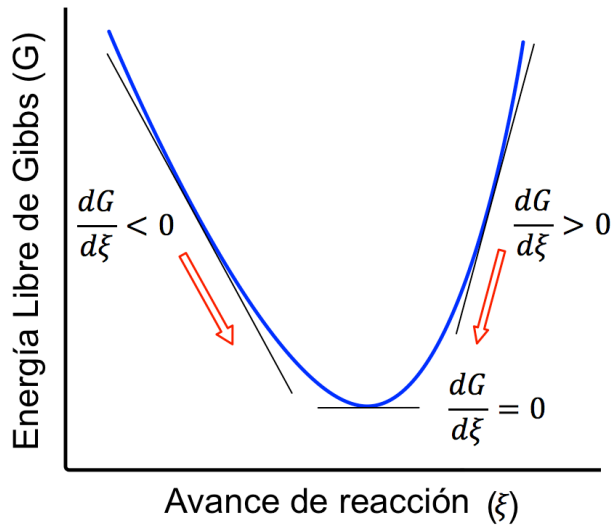
Un concepto fundamental de la química es el avance de reacción ( $\xi$ ), que se define de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \quad \text{Ec. 3.119}$$

donde  $n_i^0$  es la cantidad de sustancia de la especie  $i$  al inicio de la reacción y  $\nu_i$  es su coeficiente estequiométrico. El coeficiente estequiométrico de los productos es positivo y el de los reactivos es negativo. Esta convención resulta del hecho de que cuando la reacción avanza la cantidad de sustancia de los reactivos disminuye y la de los productos aumenta. De este modo el avance de reacción siempre será el mismo independientemente de qué especie se utilice para su cálculo. El avance de reacción es igual a cero cuando solo hay reactivos y es igual a  $n_i^0 / \nu_i$  cuando la reacción se ha dado en un 100% o cuando solo hay productos en el medio. El anterior análisis solo es válido cuando las distintas especies están en las proporciones estequiométricas. Diferenciando la ecuación anterior se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{dn_i}{d\xi} = \nu_i \quad \text{Ec. 3.120}$$

El equilibrio químico se caracteriza porque en ese punto la variación de la energía libre del sistema con respecto al avance de la reacción es igual a cero y corresponde a un mínimo local de la función de energía libre de Gibbs del sistema *vs.* avance de reacción (figura 3.34). En otras palabras, ya que los procesos naturales a presión constante son viables si la energía libre de Gibbs disminuye, se concluye que todo estado del sistema lejos del equilibrio va a tender hacia este. También hay que recordar que los estados de equilibrio son aquellos en los que la entropía del universo se hace máxima.



**Figura 3.34.** Variación típica de la energía libre de Gibbs de un sistema en el que hay reacción química en función del avance de la reacción

Si se supone que se está en el equilibrio, una variación infinitesimal del avance de la reacción no debe generar cambios en la energía libre de Gibbs del sistema. Plantéese, en primer lugar, a qué es igual una diferencia de energía libre del sistema en función de la variación de la composición debido a una reacción química:

$$\sum_{r=1}^R \frac{\partial G}{\partial n_r} dn_r + \sum_{p=1}^P \frac{\partial G}{\partial n_p} dn_p = dG \quad \text{Ec. 3.121}$$

$$\sum_{r=1}^R \mu_r dn_r + \sum_{p=1}^P \mu_p dn_p = dG \quad \text{Ec. 3.122}$$

donde el subíndice  $r$  denota un reactivo y el subíndice  $p$  un producto. Las letras R y P representan el número total de reactivos y productos, respectivamente. Si se diferencia a ambos lados de la ecuación anterior con respecto al avance de reacción se obtiene:

$$\sum_{r=1}^R \mu_r \frac{dn_r}{d\xi} + \sum_{p=1}^P \mu_p \frac{dn_p}{d\xi} = \frac{dG}{d\xi} \quad \text{Ec. 3.123}$$

En la ecuación anterior no se tiene en cuenta la variación del potencial químico con el avance de la reacción ya que este efecto es despreciable, debido a que los distintos términos tienden a cancelarse unos a otros. Lo que lleva a concluir que en el equilibrio se debe cumplir la siguiente relación:

$$\sum_{r=1}^R \mu_r \nu_r + \sum_{p=1}^P \mu_p \nu_p = \frac{dG}{d\xi} = 0 \quad \text{Ec. 3.124}$$

Esta última ecuación es la relación fundamental que caracteriza el equilibrio químico y, por tanto, es la que permitirá entender muchos procesos químicos. La ecuación anterior aplicada a la reacción química planteada da la siguiente relación:

$$-a\mu_a - b\mu_b + c\mu_c + d\mu_d = 0 \quad \text{Ec. 3.125}$$

$$a(\mu_A^* + RT \ln(x_A)) + b(\mu_B^* + RT \ln(x_B)) = c(\mu_C^* + RT \ln(x_C)) + d(\mu_D^* + RT \ln(x_D)) \quad \text{Ec. 3.126}$$

$$-(c\mu_C^* + d\mu_D^* - a\mu_A^* - b\mu_B^*) = RT \ln\left(\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}\right) \quad \text{Ec. 3.127}$$

Si se define

$$c\mu_C^* + d\mu_D^* - a\mu_A^* - b\mu_B^* = \Delta G^0 \quad \text{Ec. 3.128}$$

Se llega finalmente a:

$$-(\Delta G^0) = RT \ln\left(\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}\right) \quad \text{Ec. 3.129}$$

Debido a que  $\Delta G^0$  es una constante, ya que se calcula de valores que son constantes a una temperatura y presión estándar, se debe concluir que el término entre paréntesis de la derecha también debe ser constante a una temperatura dada. A este término se le llama constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ).

$$K_{eq} = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \quad \text{Ec. 3.130}$$

Si en este punto estás confundido con el simbolismo matemático recuerda que la termodinámica, y particularmente la definición de potencial químico, permite justificar el hecho de que exista el equilibrio químico (punto en el que la energía libre de Gibbs es mínima) y, por ende, las constantes de equilibrio. Para trabajar en química es fundamental entender el concepto de equilibrio químico, ya que se utiliza para hacer cálculos de pH, identificar analitos por la formación de complejos, hacer valoraciones redox o ácido-base o para optimizar y desarrollar procesos de separación y purificación (como cristalización, destilación, ósmosis inversa, cromatografía).

## Actividades adicionales

Por favor, vea los siguientes videos cuyas direcciones electrónicas están en los pies de página y que están relacionados con el efecto de concentración,<sup>70</sup> temperatura<sup>71</sup> y presión<sup>72</sup> en el equilibrio químico y para estudiar el equilibrio cromato-dicromato.<sup>73</sup>

## Relación entre entropía y el concepto de equilibrio

Como ya se ha discutido, la entropía de un sistema es función de la energía interna, el volumen y el número de partículas ( $S=S(U,V,N)$ ). De este modo, un cambio infinitesimal de entropía va a estar dado por:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum \frac{\mu_i}{T}dN_i \quad \text{Ec. 3.131}$$

Ahora considérese un sistema de paredes rígidas y adiabáticas, como el que se muestra en la figura 3.35, compuesto por dos sistemas separados por una pared diatérmica, móvil y permeable. Si al interior del sistema ocurre un proceso el cambio de entropía va a ser igual a:

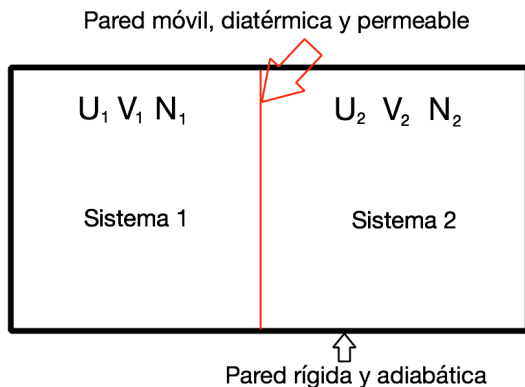
$$dS = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{p_1}{T_1}dV_1 - \sum \frac{\mu_{i,1}}{T_1}dN_{i,1} + \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{p_2}{T_2}dV_2 - \sum \frac{\mu_{i,2}}{T_2}dN_{i,2} \quad \text{Ec. 3.132}$$

70 <https://www.youtube.com/watch?v=H6yXozrx2qg>

71 <https://www.youtube.com/watch?v=DNZG1fesrX4>

72 <https://www.youtube.com/watch?v=pnU7ogsgUW8>

73 [https://www.youtube.com/watch?v=\\_jypU3FvS\\_o](https://www.youtube.com/watch?v=_jypU3FvS_o)



**Figura 3.35.** Esquema de dos sistemas que pueden intercambiar energía solo entre ellos

Ya que el sistema total tiene paredes rígidas y adiabáticas se debe cumplir que  $dU_1 = -dU_2$ ,  $dV_1 = -dV_2$  y  $dN_{i,1} = -dN_{i,2}$ . De este modo la ecuación 3.132 se reduce a:

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1 - \sum \left(\frac{\mu_{i,1}}{T_1} - \frac{\mu_{i,2}}{T_2}\right) dN_{i,1} \quad \text{Ec. 3.133}$$

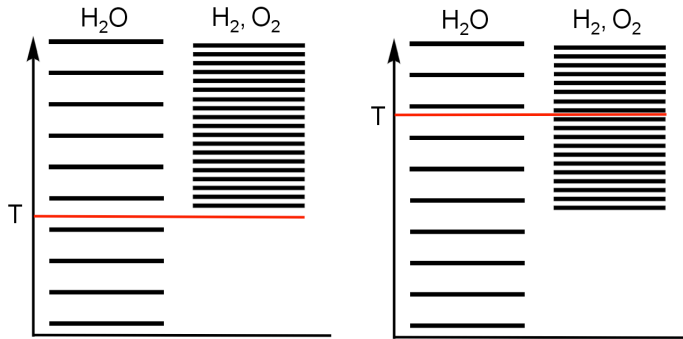
Los sistemas 1 y 2 van a estar en equilibrio cuando la entropía de todo el sistema llegue a su máximo, lo cual se cumple cuando  $dS=0$ . Esta condición de equilibrio se obtiene cuando hay equilibrio mecánico (no hay diferencia de presiones), equilibrio térmico (no hay diferencia de temperatura) y equilibrio químico (no hay diferencia de potenciales químicos). Se debe tener en cuenta que la condición de equilibrio exige homogeneidad en la presión, temperatura y potencial químico, pero esto no se debe interpretar como si el equilibrio exigiera concentraciones o densidades homogéneas. Se puede pensar en el equilibrio de fases, equilibrio químico o el proceso de ósmosis en los que, la composición y densidades de las distintas fases son distintas.

De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica los procesos viables de forma natural están acompañados con un incremento de la entropía. Analizando la ecuación 3.133, se puede concluir que la entropía va a aumentar si la energía en forma de calor fluye del sistema a mayor temperatura al sistema de menor temperatura, si la presión de los dos sistemas tiende a igualarse y si las especies fluyen de sistemas de mayor potencial químico a sistemas de menor potencial químico.



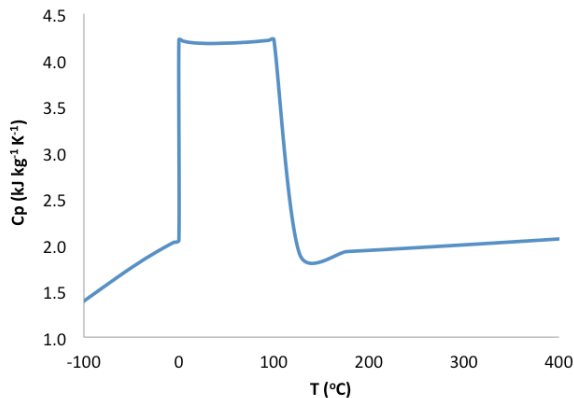
### Preguntas y ejercicios

1. Explique de manera profunda el concepto de temperatura usando los conceptos de energía interna y entropía.
2. ¿En un sistema puede haber cambio de entropía sin que haya cambio de  $T$ ? Si responde afirmativamente, dé un ejemplo.
3. De acuerdo con el siguiente diagrama de niveles de energía, ¿el agua es o no estable a altas temperaturas?



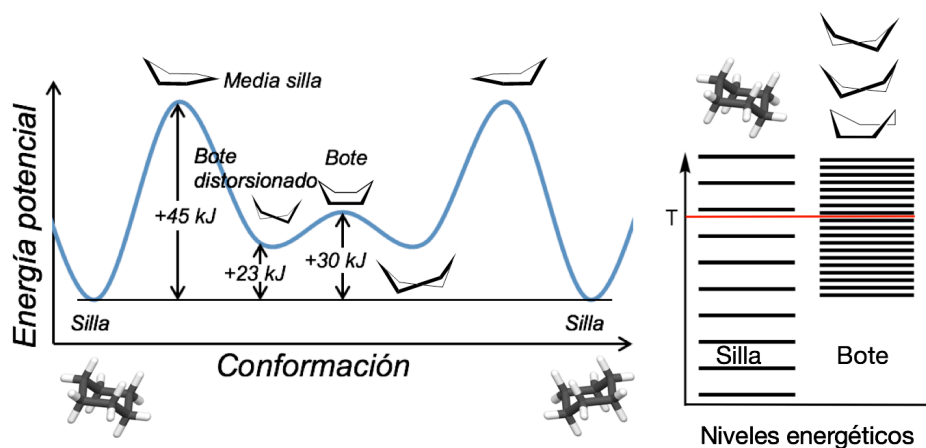
**Figura 36.** Esquema de los niveles energéticos para el agua y para la mezcla  $H_2$  y  $O_2$

4. ¿En un sistema puede haber intercambio de energía sin que haya cambio de  $T$ ? Si responde afirmativamente, dé un ejemplo.
5. ¿Puede ocurrir un cambio de  $T$  a volumen constante sin que haya cambio de entropía o energía interna?
6. El siguiente diagrama muestra como varía el calor específico a presión constante en función de la temperatura para el agua. ¿Cómo podría explicar que el calor específico del agua líquida sea mayor que para el agua sólida o en forma de vapor? A partir de este diagrama, ¿cómo puede calcular la energía interna del agua a una temperatura dada?



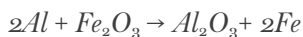
**Figura 37.** Calor específico a presión constante del agua en función de la temperatura

7. ¿Cuánta energía se necesita para evaporar 10 kg de agua? La entalpía de vaporización del agua es de  $40,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
8. ¿Cuánta energía se necesita para fundir una tonelada de hielo? La entalpía de fusión del agua es de  $6,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
9. ¿Cuál es el cambio de entropía al poner en contacto 3g de hielo a  $0^\circ \text{C}$  con 40 g de Al a  $80^\circ \text{C}$  en un calorímetro adiabático, y esperar a que lleguen al equilibrio térmico?
10. ¿Por qué el agua y el aceite no se mezclan? Utilice los conceptos de energía potencial, energía de enlace, solvatación, potencial químico y entropía para dar la respuesta.
11. Si las medidas de la radiación de fondo de microondas mostraron que el universo estaba en equilibrio térmico y a una temperatura uniforme, de unos  $3000 \text{ K}$ , aproximadamente  $370000$  años después del Big Bang, ¿por qué hoy en día hay zonas calientes y frías en el universo? Este hecho parece contradecir la noción de que el universo fluye hacia el equilibrio térmico.
12. De acuerdo con el siguiente diagrama de energía para las distintas configuraciones del ciclohexano, ¿qué estructura es más probable a bajas y a altas temperaturas?, ¿la estructura tipo silla o la estructura tipo bote?



**Figura 38.** Energía para las distintas configuraciones del ciclohexano

13. ¿Por qué la temperatura promedio del universo es cada vez más baja?
14. ¿La expansión del universo se puede asociar a una expansión adiabática? Si es así, la expansión del universo debería ser isoentrópica y la entropía del universo debería permanecer constante! ¿Qué opina?
15. ¿Haga un balance entrópico del planeta Tierra teniendo en cuenta la energía que llega a la Tierra y la que sale de esta? La radiación solar total incidente sobre la tierra es de  $173 \times 10^{15}$  W y el albedo de la tierra es en promedio de un 30%. La radiación absorbida es reemitida al espacio exterior en forma de radiación infrarroja. Alrededor del 1% de la energía solar que llega a la superficie de la Tierra (por unidad de área y tiempo) termina como productividad primaria neta (que es la tasa en la que la energía es almacenada como biomasa por las plantas y otros productores primarios, y que está a disposición de los consumidores del ecosistema).
16. Si se tiene un óxido de un elemento desconocido del cual se tiene la siguiente información:
- La capacidad calorífica del metal puro es de  $0,5 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .
  - La estructura cristalina del óxido desconocido es isomorfa de la estructura cristalina del  $\text{SiO}_2$ .
  - Calcule el peso molecular del óxido desconocido y diga de qué óxido se trata posiblemente.
17. ¿Cuál es la temperatura de equilibrio al mezclar 100 g de agua a  $60^\circ\text{C}$  con 50 g de benceno a  $20^\circ\text{C}$  en un recipiente adiabático? ¿Cuál es el cambio de entropía del proceso anterior?
18. A partir del concepto de potencial químico y avance de reacción deduzca a qué es igual la constante de equilibrio de una reacción química.
19. Si la mezcla de n-hexano y ciclohexano forman una mezcla ideal, calcule la entropía producida al mezclar 10 g de n-hexano con 5 gramos de ciclohexano a 300 K.
20. Calcule el cambio de entropía y entalpia de la siguiente reacción en condiciones estándar a partir de las entalpías de formación y entropías estándar:



## Anexo 1. Cálculo de la entropía para un sistema que siga la estadística Maxwell–Boltzmann

Llamaremos boltzones a las partículas que siguen la estadística Maxwell-Boltzmann. Si se tiene un número de  $N_j$  boltzones distinguibles que se pueden distribuir en un número de  $g_j$  niveles degenerados, el número total de arreglos o distribuciones ( $w_j$ ) que se pueden hacer es igual a:

$$w_j = g_j^{N_j} \quad \text{Ec. 3.134}$$

La situación anterior podría plantearse también de la siguiente forma: ¿de cuántas formas distintas pueden organizarse un número de objetos determinado ( $N_j$ ) en un número determinado de cajas ( $g_j$ ) que son tan grandes que pueden contener todos los objetos al mismo tiempo? La respuesta es  $w_j$ .

Si hay  $j$  niveles de energía el número total de arreglos de una distribución arbitraria de partículas distinguibles ( $w_a$ ) es igual a:

$$w_a = \prod_{j=1}^J w_j = \prod_{j=1}^J g_j^{N_j} \quad \text{Ec. 3.135}$$

Por otro lado, el número de posibles distribuciones de  $N$  partículas distinguibles en  $j$  niveles ( $w_b$ ) es igual a:

$$w_b = \frac{N!}{\prod_{j=1}^J N_j!} \quad \text{Ec. 3.136}$$

Finalmente, el número de microestados por macroestado para la estadística M-B ( $\Omega_{M-B}$ ) es igual a:

$$\Omega_{M-B} = w_a w_b = N! \prod_{j=1}^J \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \quad \text{Ec. 3.137}$$

$$\ln(\Omega_{M-B}) = \ln(N!) + \sum_{j=1}^J \ln(g_j^{N_j}) - \sum_{j=1}^J \ln(N_j!) \quad \text{Ec. 3.138}$$

Usando la aproximación de Stirling se obtiene:

$$\ln(\Omega_{M-B}) = N \ln(N) - N + \sum_{j=1}^J \ln(g_j^{N_j}) - \sum_{j=1}^J (N_j \ln(N_j) - N_j) \quad \text{Ec. 3.139}$$

$$\ln(\Omega_{M-B}) = N \ln(N) + \sum_{j=1}^J N_j \ln(g_j) - N_j \ln(N_j) \quad \text{Ec. 3.140}$$

Para encontrar la distribución más probable hay que maximizar la función anterior encontrando los valores de  $N_j$  apropiados. En este caso hay que tener en cuenta que hay dos restricciones que se deben cumplir para encontrar la distribución más probable: la energía ( $U$ ) y el número total de partículas ( $N$ ) del sistema deben ser constantes.

$$U = \sum_{j=1}^J E_j N_j \quad \text{Ec. 3.141}$$

$$N = \sum_{j=1}^J N_j \quad \text{Ec. 3.142}$$

Para maximizar la función  $\ln(\Omega_{M-B})$  sometida a las restricciones anteriores se debe, en primer lugar, calcular los gradientes de  $\ln(\Omega_{M-B})$ ,  $U$  y  $N$ .

$$\nabla \ln(\Omega_{M-B}) = \sum_{j=1}^J \frac{\partial}{\partial N_j} [\ln(\Omega_{M-B})] \mathbf{u}_j \quad \text{Ec. 3.143}$$

$$\nabla \ln(\Omega_{M-B}) = \sum_{j=1}^J (\ln g_j - \ln N_j - 1) \mathbf{u}_j \quad \text{Ec. 3.144}$$

$$\nabla U = \sum_{j=1}^J E_j \mathbf{u}_j \quad \text{Ec. 3.145}$$

$$\nabla N = \sum_{j=1}^J \mathbf{1} \mathbf{u}_j \quad \text{Ec. 3.146}$$

donde  $\mathbf{u}_j$  es un vector unitario en dirección de la coordenada  $j$ . Lagrange demostró que una función de varias variables es máxima bajo una o varias restricciones si el gradiente de la función original es igual a la suma de los gradientes de las funciones que actúan como restricción multiplicadas por algunas constantes. Para este caso,  $S$  es máxima cuando el gradiente de  $S$  es igual al gradiente de  $U$  por una constante más el gradiente de  $N$  por otra constante. El teorema de los multiplicadores

de Lagrange implica que en el punto máximo de la función  $\ln(\Omega_{M-B})$  se deben cumplir las siguientes relaciones.

$$\nabla \ln(\Omega_{M-B}) - \alpha' \nabla N - \beta \nabla U = 0 \quad \text{Ec. 3.147}$$

$$\ln g_j - \ln N_j - 1 - \alpha' - \beta E_j = 0 \quad \text{Ec. 3.148}$$

$$\ln g_j - \ln N_j - \alpha - \beta E_j = 0 \quad \text{Ec. 3.149}$$

donde  $\alpha'$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes. De la ecuación anterior se puede despejar  $N_j$ , para obtener:

$$\ln g_j - \alpha - \beta E_j = \ln N_j \quad \text{Ec. 3.150}$$

$$N_j = g_j \exp(-\alpha - \beta E_j) \quad \text{Ec. 3.151}$$

Si se hace la relación entre el número de partículas en el nivel  $j$  sobre el número de partículas en el nivel  $i$  se obtiene:

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp[-\beta(E_j - E_i)] \quad \text{Ec. 3.152}$$

La ecuación anterior se conoce como la función de distribución de Boltzmann. Si se reemplaza la ecuación 3.151 en la ecuación 3.140 se obtiene:

$$\ln(\Omega_{M-B}) = N \ln(N) + \sum_{j=1}^J N_j \ln(g_j) - N_j [\ln g_j - \alpha - \beta E_j] \quad \text{Ec. 3.153}$$

$$\ln(\Omega_{M-B}) = N \ln(N) + \sum_{j=1}^J N_j [\alpha + \beta E_j] \quad \text{Ec. 3.154}$$

$$\ln(\Omega_{M-B}) = N \ln(N) + \beta U + \alpha N \quad \text{Ec. 3.155}$$

Por tanto, la entropía total de este sistema es igual a:

$$S = k_B \ln(\Omega_{M-B}) = k_B [N \ln(N) + \beta U + \alpha N] \quad \text{Ec. 3.156}$$

A partir de esta ecuación queda claro que la entropía aumenta si el número de partículas y la energía interna del sistema aumentan.

La primera y la segunda ley de la termodinámica se pueden definir de manera independiente, sin que se necesite el concepto de energía para hablar de entropía o viceversa. Pero al aplicar estas leyes al estudio de cualquier sistema de la naturaleza se ve que sus magnitudes están correlacionadas por el parámetro  $\beta$ . De la ecuación 3.156 a volumen y composición constante se llega a la relación:

$$dS_{V,N} = k_B \beta dU_{V,N} = k_B \beta dq \quad \text{Ec. 3.157}$$

Ahora bien, para que la ecuación anterior este de acuerdo con la definición de entropía de Clausius ( $dS_{V,N} = dq/T$ ), o más específicamente con los postulados de la termodinámica clásica, se debe cumplir que:

$$k_B \beta = \frac{1}{T} \quad \text{Ec. 3.158}$$

Aquí hay que hacer énfasis en que la selección del parámetro  $\beta$  depende de cómo se defina la temperatura. Históricamente los seres humanos primero midieron la temperatura (que por definición era lo que median los termómetros), sin saber explicar qué era lo que estaban midiendo. Una vez aceptada arbitrariamente una escala de temperatura (la escala de kelvin) y un instrumento universal para medir la temperatura (que puede ser el termómetro de gases ideales, que ahora por definición cumple la ecuación de estado,  $PV = nRT$ , o la medida del espectro electromagnético de un sistema en equilibrio térmico) se llega a la ecuación 3.158, que además implica que la temperatura queda expresada como:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad \text{Ec. 3.159}$$

Se debe tener en cuenta que la definición de la temperatura es tan arbitraria como la definición de metro, masa o cualquier otra unidad de medida. Afortunadamente la selección de escala de temperatura que hizo la comunidad científica dio como resultado una relación simple entre esta propiedad, la entropía y la energía interna.

Recuérdese nuevamente que la ley cero de la termodinámica dice que tiene sentido físico hacer escalas de temperatura, o preocuparse por una propiedad llamada temperatura, ya que permite identificar si los sistemas están o no en equilibrio térmico y hacia dónde ocurre el flujo de energía en forma de calor. Los científicos, o por lo menos algunos de ellos, lograron entender qué era lo que media los termómetros cuando lograron definir claramente los conceptos de entropía y energía y descubrir la primera y la segunda ley de la termodinámica.

Otro aspecto importante, en este punto, es que la definición de entropía de Clausius es muy limitada ya que solo define el cambio entrópico debido al flujo de energía en forma calor a volumen constante, pero no tiene en cuenta el efecto del número de partículas, el cambio de volumen y el cambio de composición. Por otro lado, la definición de Boltzmann es universal y además permite el cálculo de la entropía total del sistema en cualquier circunstancia. Este hecho es más que suficiente para justificar el aprendizaje de la termodinámica desde el punto de vista estadístico y de la teoría cinético-molecular de la materia. Esta aproximación es mucho más clara y completa que a la que se llega a partir de la termodinámica fenomenológica o clásica.

## Anexo 2. Definición de entropía a partir de la probabilidad de que estén ocupados los niveles energéticos

A lo largo de este capítulo se dijo que la segunda ley de la termodinámica definía una direccionalidad del tiempo o de los procesos hacia estados del universo, o de sistemas aislados, más probables o que tuvieran mayor entropía. Pero no quedó claro en la definición matemática de entropía dónde aparecen las probabilidades. En este anexo se intentarán mostrar los argumentos físicos y matemáticos que permiten transformar la ecuación 3.156 dada en función de  $\Omega$  a una definición de entropía en función de las probabilidades de que estén ocupados los distintos niveles energéticos.

Para iniciar, se transformarán algunas ecuaciones conocidas y se harán algunas definiciones. Retomando la ecuación 3.151, esta se puede escribir como:

$$N_j = \exp(-\alpha) g_j \exp(-\beta E_j) \quad \text{Ec. 3.160}$$

De este modo, el número total de partículas se puede expresar como:

$$N = \sum_j N_j = \exp(-\alpha) \sum_j g_j \exp(-\beta E_j) \quad \text{Ec. 3.161}$$

Se define la función de partición molecular ( $z$ ) como:

$$z = \sum_j g_j \exp(-\beta E_j) \quad \text{Ec. 3.162}$$



La función de partición molecular permite calcular todas las propiedades termodinámicas de un sistema. Por tanto, es indispensable que se entienda cómo se calcula  $z$  y cómo mediante razonamientos físicos y matemáticos se pueden deducir todas las propiedades termodinámicas del sistema.

Utilizando la ecuación 3.162 se puede reescribir las ecuaciones 3.160 y 3.161 de la siguiente forma:

$$\exp(-\alpha) = \frac{N}{z} \quad \text{Ec. 3.163}$$

$$N_j = \frac{N}{z} g_j \exp(-\beta E_j) \quad \text{Ec. 3.164}$$

Por definición el número de partículas en un nivel debe ser igual al número total de partículas por la probabilidad de que ese nivel esté ocupado ( $p_j$ ). A partir de la ecuación 3.164 se deduce que esta probabilidad debe ser igual a:

$$p_j = \frac{N_j}{N} = \frac{g_j \exp(-\beta E_j)}{z} \quad \text{Ec. 3.165}$$

El número total de partículas y la energía interna, en función de  $p_j$ , son iguales a:

$$N = \sum_j N_j = \sum_j N p_j = N \sum_j p_j \quad \text{Ec. 3.166}$$

$$U = \sum_j E_j N_j = \sum_j E_j N p_j = N \sum_j E_j p_j \quad \text{Ec. 3.167}$$

Utilizando la ecuación 3.162 se puede comprobar la siguiente igualdad:

$$\frac{1}{z} \left( \frac{dz}{d\beta} \right) = -\frac{1}{z} \sum_j E_j g_j \exp(-\beta E_j) = -\sum_j E_j p_j \quad \text{Ec. 3.168}$$

Remplazando la ecuación 3.168 en 3.167 se puede expresar la energía interna en función de  $z$ .

$$U = -\frac{N}{z} \left( \frac{dz}{d\beta} \right) = -N \left( \frac{d(\ln z)}{d\beta} \right) \quad \text{Ec. 3.169}$$

Por otro lado, la entropía (ecuación 3.156) se puede expresar en función de la función de partición molecular ( $z$ ), utilizando las ecuaciones 3.163 y 3.169, de la siguiente forma:

$$S = k_B \left[ N \ln(N) - \frac{\beta N}{z} \left( \frac{dz}{d\beta} \right) + N(\ln z - \ln N) \right] \quad \text{Ec. 3.170}$$

$$S = k_B \left[ -\frac{\beta N}{z} \left( \frac{dz}{d\beta} \right) + N \ln z \right] \quad \text{Ec. 3.171}$$

A partir de la ecuación 3.167 la diferencial de energía interna ( $dU$ ) es igual a:

$$dU = N \left[ \sum_j E_j dp_j + \sum_j p_j dE_j \right] \quad \text{Ec. 3.172}$$

La primera sumatoria de la ecuación anterior da cuenta de la transferencia de energía en forma de calor y el segundo término de la transferencia de energía en forma de trabajo, como ya se había discutido en este capítulo.

Utilizando las ecuaciones 3.165 y 3.172 se puede definir la diferencial de entropía en función de las probabilidades de que los niveles energéticos estén ocupados

$$dS_{V,N} = k_B \beta dU_{V,N} = k_B \beta N \sum_j E_j dp_j \quad \text{Ec. 3.173}$$

Si se despeja  $E_j$  de la ecuación 3.165 se obtiene:

$$E_j = -\frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{z p_j}{g_j} \right) \quad \text{Ec. 3.174}$$

Reemplazando la ecuación anterior en la ecuación 3.173 se llega a la ecuación:

$$dS_{V,N} = -k_B N \sum_j \ln \left( \frac{z p_j}{g_j} \right) dp_j \quad \text{Ec. 3.175}$$

$$dS_{V,N} = -k_B N \left[ \sum_j \ln p_j dp_j + \ln \left( \frac{z}{g_j} \right) \sum_j dp_j \right] \quad \text{Ec. 3.176}$$

La última sumatoria de la ecuación anterior es igual a 0 ya que la suma de todas las probabilidades siempre debe ser igual a 1. Por tanto, la sumatoria de todas las diferenciales de probabilidad debe ser igual a 0. De este modo, la ecuación 3.176 se simplifica a:

$$dS_{V,N} = -k_B N \sum_j \ln p_j dp_j \quad \text{Ec. 3.177}$$

La ecuación anterior muestra que efectivamente la entropía se puede expresar en función de las probabilidades de que estén ocupados los distintos niveles energéticos. Otra forma equivalente de escribir la ecuación 3.177 es:

$$S_{V,N} = -k_B N \sum_j p_j \ln p_j \quad \text{Ec. 3.178}$$

ya que la diferencial de la ecuación anterior es:

$$dS_{V,N} = -k_B N [\sum_j \ln p_j dp_j + \sum_j p_j dp_j] = -k_B N \sum_j \ln p_j dp_j \quad \text{Ec. 3.179}$$

Para entender el razonamiento subyacente en las últimas tres ecuaciones es importante recordar que las probabilidades  $p_j$  *no son variables independientes* y que todas ellas deben sumar 1. Por tanto, no es correcto derivar la ecuación 3.178 de la 3.177 por integración simple.

La ecuación 3.178 muestra una nueva forma de ver el concepto de entropía en función de probabilidades de que niveles energéticos estén ocupados. De este modo si hay un solo nivel ocupado su probabilidad de ser ocupado va a ser 1 y, por tanto, la entropía va a ser 0, que es lo que ocurre a 0 K. Por otro lado, la entropía va a ser máxima cuando las probabilidades de ocupar los distintos niveles energéticos sean iguales, que es lo que ocurre a una temperatura infinita.

## Anexo 3. Tabla de datos termodinámicos del agua y de los elementos que la conforman

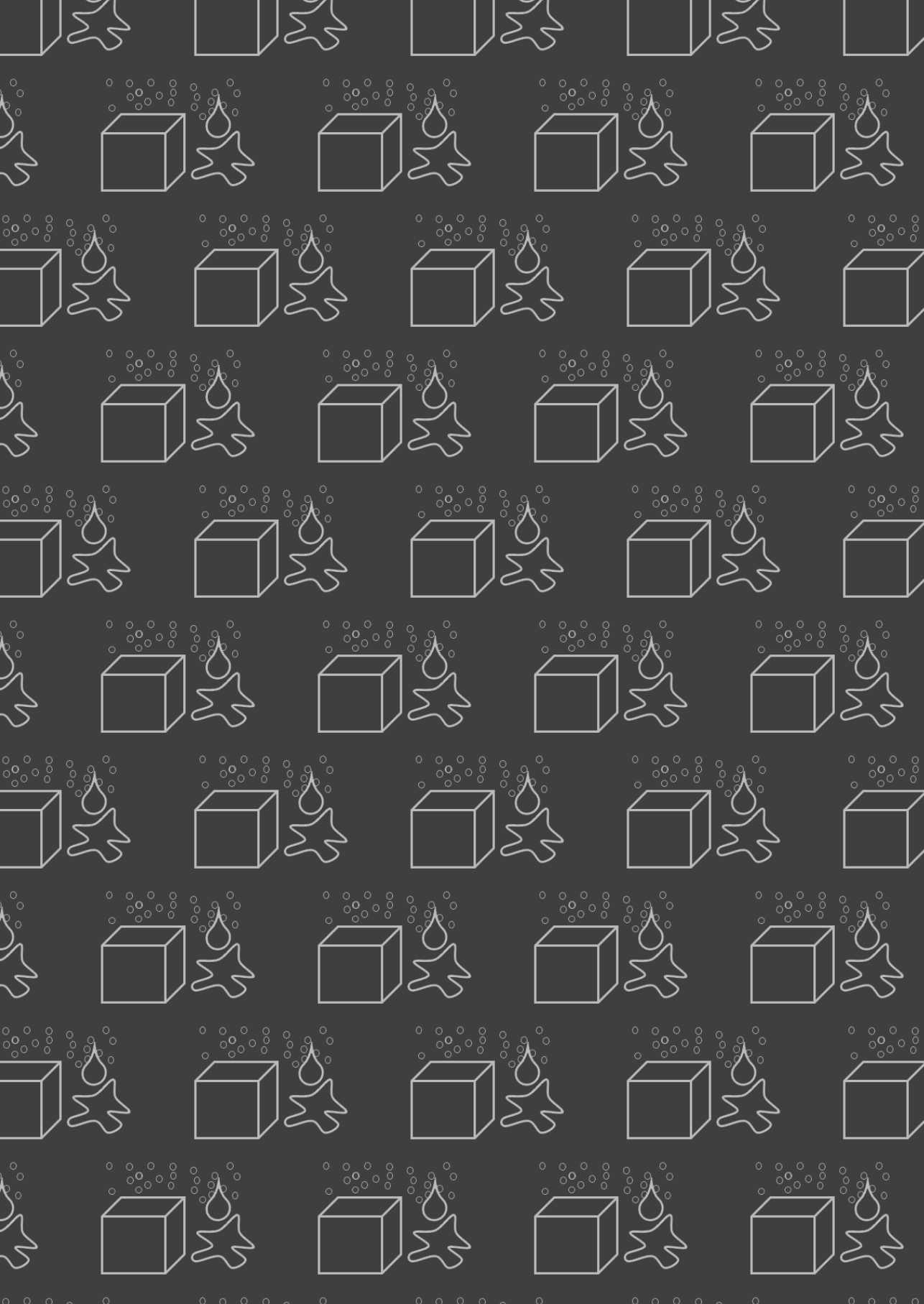
Especie	Nombre	Entalpía "ΔH°" (kJ/mol)	Entropía "S°" (J/mol*K)	Energía libre de Gibbs "ΔG°" (kJ/mol)
H <sub>2</sub> O (l)	Agua líquida	-285,83	69,95	-237,15
H <sub>2</sub> O (g)	Vapor de agua	-241,83	188,84	-228,59
H <sub>2</sub> (g)	Gas hidrógeno	0	130,7	0
O <sub>2</sub> (g)	Gas oxígeno	0	205,07	0





Capítulo *cuatro*

# Introducción a los estados de la materia



## Objetivos de aprendizaje

Al terminar de leer y estudiar el presente capítulo se espera que el lector entienda las causas por las cuales la materia se presenta en distintos estados de agregación. Este capítulo hace énfasis en las propiedades básicas de los líquidos y trata de explicarlas en el marco de la teoría cinético-molecular de la materia y la termodinámica.

## Consideraciones preliminares con respecto a los estados de la materia y la transición entre ellos

Hay muchos conceptos, como “estado de la materia” y “temperatura”, que cotidianamente se utilizan de una manera rutinaria y aparentemente efectiva, pero cuando las personas tratan de definirlos de la manera más objetiva posible se enfrentan varios problemas teóricos y experimentales. En los capítulos de estructura atómica e introducción a la termodinámica ya se hizo una introducción preliminar de estos conceptos y ahora se ahondará un poco más en ellos.

Existen muchos estados de agregación de la materia que básicamente se distinguen por la capacidad que tienen los átomos o moléculas para desplazarse libremente al interior del espacio en el que se distribuye la materia. Los estados más comunes son el sólido, líquido y gaseoso. Desde el punto de vista macroscópico un sólido tiene una forma y ocupa un volumen

definido, un líquido tiene un volumen, pero no una forma definida y un gas se distribuye uniformemente en todo el espacio del recipiente que lo contiene. A los sólidos y líquidos se les llama estados condensados y a los líquidos y gases se les llama fluidos. Recuérdese que la materia convencional se distingue por emitir la llamada “radiación del cuerpo negro”, por estar compuesta por partículas fermiónicas y por un incremento de la energía cinética traslacional cuando se pasa de sólido a líquido o de líquido a gas.

Otros estados de la materia son:

- El plasma,<sup>74</sup> que es un gas de iones a altas temperaturas que emite una radiación electromagnética distinta a la del cuerpo negro.
- Los superfluidos, que son “líquidos” cuya viscosidad es igual a “cero”.
- Los condensados Bose-Einstein,<sup>75</sup> que se distinguen por estar compuestos por bosones.

Para ser más claros en adelante no se hablará de los estados de la materia sino de las fases presentes en un sistema y sus propiedades. Como ya se definió en el capítulo de termodinámica, una fase es un sistema, o subsistema, termodinámico homogéneo. Esto quiere decir que una fase se caracteriza por tener una composición química y propiedades físicas uniformes. Las sustancias puras en un estado particular (sólido, líquido o gaseoso) y las disoluciones son ejemplos de fases.

Las transiciones de estado son de muchas clases como el proceso de fusión de un sólido, la condensación de una mezcla de gases o una transformación eutéctica, en la que la composición del sólido y del líquido en equilibrio es la misma. Por otro lado, los materiales sólidos pueden tener transformaciones entre dos fases sólidas, entre las fases ferromagnéticas o paramagnéticas, o entre las fases aislantes y superconductoras.<sup>76</sup> Algunos gases pueden transformarse en condensados Bose-Einstein, o ciertos líquidos se transforman en superfluidos<sup>77</sup> a temperaturas cercanas al cero absoluto.

Una manera práctica para definir los estados de agregación de sustancias puras, o las fases de ella, es decir que ellos se caracterizan por tener una ecuación de estado. De este modo, hay funciones de estado para ciertos sistemas ideales como las que se muestran en la tabla 4.1. Una ecuación de estado en termodinámica es una relación matemática entre variables de estado (como temperatura, presión, volumen, energía interna, etc.) para un sistema compuesto por una sustancia pura que está en una sola fase o estado de la materia.

74 <https://www.youtube.com/watch?v=DMBfebQI3Us> (último acceso 15.06.2021)

75 [https://www.youtube.com/watch?v=\\_RyaGkyqFGY](https://www.youtube.com/watch?v=_RyaGkyqFGY) (último acceso 15.06.2021)

76 <https://www.youtube.com/watch?v=t9JF8LAicxA> (último acceso 15.06.2021)

77 <https://www.youtube.com/watch?v=9FudzqfpLLs> (último acceso 15.06.2021)

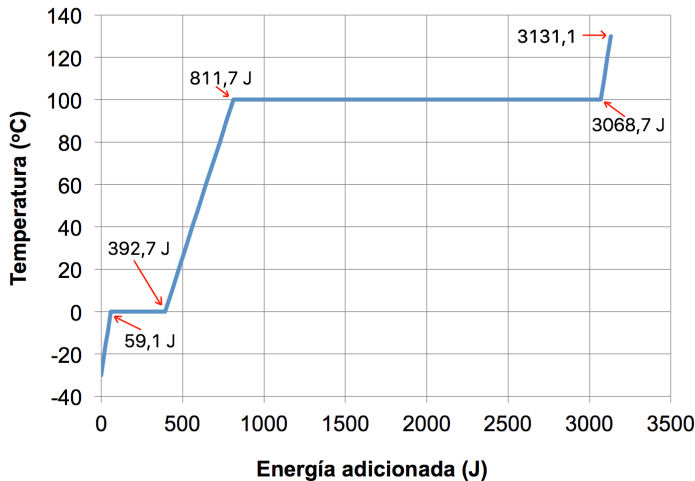


Obsérvese que en todas las ecuaciones de estado aparece la constante R. ¿A qué crees que se debe este hecho?

**Tabla 4.1.** Ecuaciones de estado para algunos sistemas ideales

Sistema	Ecuación de estado
Gas ideal	$PV=nRT$
Gas de van der Waals	$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$
Sólido	$C_{v,m} = 3R$
Función de estado para fluidos no polares [39, p. 484]	$\frac{P}{\rho RT} = 1 - \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\rho}{RT}\right) \int_0^\infty \frac{du(r)}{dr} g(r)r^3 dr$

Experimentalmente se ha observado que existen transiciones de fase de primer orden, que se caracterizan por cambios abruptos de la entropía y de la energía interna del sistema (figura 4.1). Se define una transición de fase de primer orden ideal como aquella en la cual la primera derivada de un potencial termodinámico en función de la temperatura es discontinua en el punto de transición de fase. En las transiciones de fase de orden superior no se cumple la condición anterior o, en otras palabras, las derivadas de orden superior a uno de los potenciales termodinámicos son discontinuas.



**Figura 4.1.** Esquema ideal de cómo varía la temperatura en función de la energía dada a un gramo de agua, inicialmente sólido a -30 °C, a medida que se le transfiere energía en forma de calor. La presión externa se supone constante y equivalente a 1 bar

Matemáticamente las transiciones de fase de primer orden se caracterizan porque las derivadas:

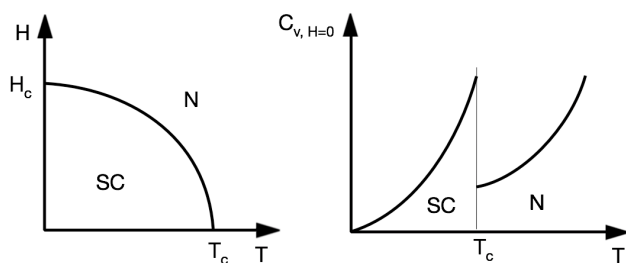
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad y \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad \text{Ec. 4.1}$$

son discontinuas y, por tanto, existe una entalpía de transición de fase (figuras 4.1 y 4.6).

En las transiciones de fase de segundo orden las funciones  $S(T, P)$  y  $V(T, P)$  son continuas en el punto de transición de fase y, por tanto, no existen entalpías de transición de fase. En este caso las fases se distinguen en el punto de transición por cambios en propiedades relacionadas con la segunda derivada de un potencial termodinámico ( $C_p$ , por ejemplo), como ocurre en la transición de estado entre la fase normal (conductora) a la fase superconductor de un superconductor tipo I en ausencia de un campo magnético externo (figura 4.2):

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) \quad \text{Ec. 4.2}$$

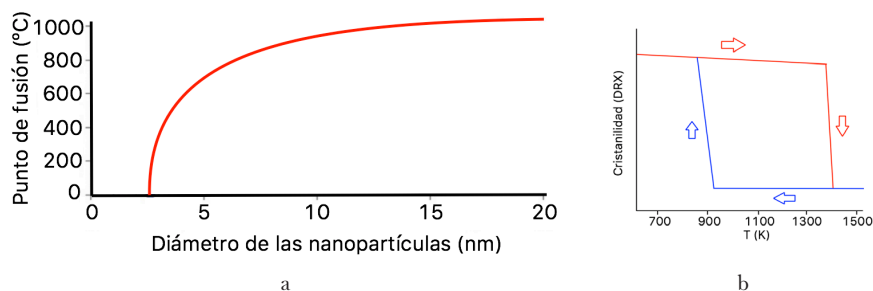
La figura 4.1 muestra un esquema de cómo idealmente debería variar la temperatura en función de la energía dada a un gramo de agua inicialmente a  $-30^\circ\text{C}$ . Obsérvese cómo en el punto de fusión y de ebullición la temperatura permanece constante y que la energía que se le debe suministrar al sistema para que ocurra la ebullición ( $40,65 \text{ kJ mol}^{-1}$  o  $2257 \text{ J g}^{-1}$ ) es mucho mayor que la necesaria para la fusión ( $6,02 \text{ kJ mol}^{-1}$  o  $333,55 \text{ J g}^{-1}$ ).



**Figura 4.2.** La transición de estado de la fase conductora (N) a la fase superconductor (SC) de un superconductor tipo I en ausencia de un campo magnético externo ( $H=0$ ) es un ejemplo de transición de estado de segundo orden. Obsérvese el cambio discontinuo de  $C_v$  en función de la temperatura

El comportamiento ideal de la figura 4.1 no es real ya que la temperatura de fusión de los sólidos depende del tamaño de las partículas del sólido [40, p. 3081; 41, p. 481]. Esto quiere decir que el punto de fusión no es característico de un material sino de la estructura y tamaño de los

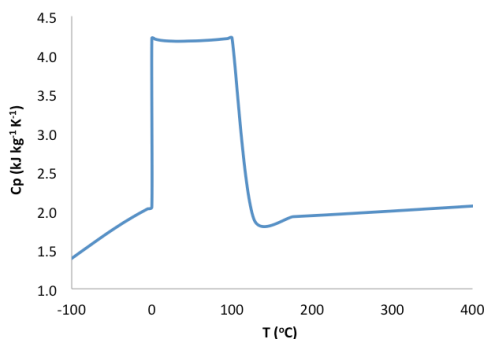
crisales del sólido (figura 4.3a). Por otro lado, el punto de fusión depende de la cinética de nucleación del sistema de estudio [42, p. 155701]. De este modo siempre se observa una histéresis entre las curvas de enfriamiento, en función del tiempo, y las curvas de calentamiento (figura 4.3b). Por tanto, el punto de fusión que usualmente se reporta corresponde a la temperatura de equilibrio entre dos fases de una misma sustancia que están en las proporciones en masa adecuadas para que los efectos de nucleación, tamaño y morfología (porosidad, tamaño de grano y rugosidad) sean despreciables.



**Figura 4.3.** a) Relación entre las temperaturas de fusión y el radio de las partículas de oro [40, p. 3081; 41, p. 481]. b) Fusión y solidificación de partículas de germanio dispersas en SiO<sub>2</sub> que muestran la histéresis entre el punto de fusión y el de solidificación [42, p. 155701]

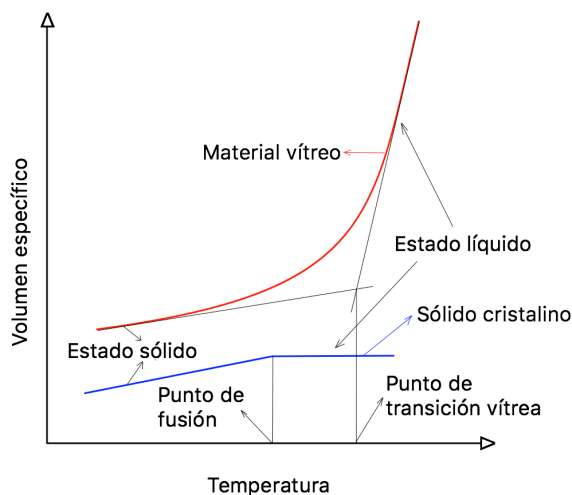
Fuente: elaboración propia con datos de [40, p. 3081; 41, p. 481; 42, p. 155701].

La figura 4.4 muestra que el calor específico del agua a presión constante cambia abruptamente en las temperaturas de transición de estado, lo que, en principio, está de acuerdo con la definición de transición de fase de primer orden. En este punto cabe preguntar si realmente los potenciales termodinámicos son discontinuos en función de la temperatura cuando ocurre una transición de fase. Si es así, ¿cuál es el origen de estas discontinuidades? Por otro lado, es necesario preguntarse, ¿cómo se sabe que las transiciones de fase ocurren a temperatura constante?



**Figura 4.4.** Calor específico a presión constante del agua a diferentes temperaturas

La figura 4.5 muestra que las transiciones de estado en un material vítreo no ocurren de manera abrupta sino de manera gradual a medida que la temperatura cambia. Esto se debe a que el vidrio es una mezcla compleja de distintos óxidos, en los que las fases presentes no son solo sustancias puras sino también soluciones sólidas. Es necesario recordar que solo sustancias puras tienen transiciones de estado de primer orden.



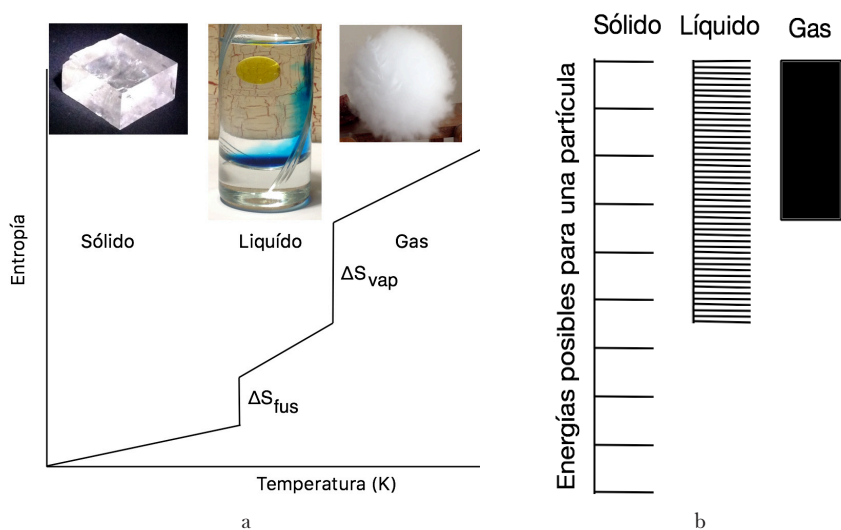
**Figura 4.5.** Volumen específico en función de la temperatura para el caso de un sólido cristalino y para el caso de un material vítreo (que no es una sustancia pura)

Teniendo en cuenta que la temperatura mide una propiedad promedio de un conjunto de partículas se deberían esperar fluctuaciones a medida que se tiene un menor número de partículas o termómetros más precisos. Es necesario ser consciente de que la temperatura es una propiedad que, en general, no se puede medir con mucha precisión. Los termómetros más precisos tienen un error de una centésima de K, lo cual no parece muy preciso. El punto triple del agua más preciso reportado es de 273,16 K [43, p. 515], lo cual muestra que la temperatura no se puede medir con más de alrededor de cinco cifras significativas. Entonces cuando se dice que las transiciones de estado de las sustancias puras ocurren a temperatura constante, ¿qué se está asegurando? ¿Se está diciendo que se tienen evidencias teóricas para afirmar que las transiciones de estado ocurren en puntos bien definidos de temperatura, o se está diciendo que los instrumentos de los que se dispone para medir la temperatura no son lo suficientemente sensibles como para detectar los cambios de temperatura continuos que ocurren durante las transiciones de estado?

Por debajo del punto de fusión del hielo el agua en la superficie del hielo es “líquida” [44, p. 41; 45, p. 7813] y por encima del punto de fusión en

el agua permanecen agregados cristalinicos que tienen la estructura del agua sólida. Por tanto, las transiciones de estado no son absolutas, los sistemas antes o después de una transición de fase no están 100% en una fase.

La figura 4.6 muestra que hay cambios de entropía muy grandes en los puntos de transición de fase de primer orden. Cada fase o estado de la materia se caracteriza por unos grados de libertad, que corresponden a las distintas formas de almacenar energía por parte del sistema y a las distintas formas en las que se pueden distribuir las partículas en el espacio. Si se pasa de un sólido a un líquido aparecen nuevas formas de almacenar energía, como son la traslacional y la rotacional que están asociadas a niveles energéticos mucho más apiñados que los niveles vibracionales de los sólidos. El paso de líquido a gas también está asociado a un cambio drástico de volumen, lo cual lleva a un aumento de la entropía ya que al aumentar el volumen los niveles energéticos se apiñan haciendo que el número de microestados que representan el estado macroscópico aumente.



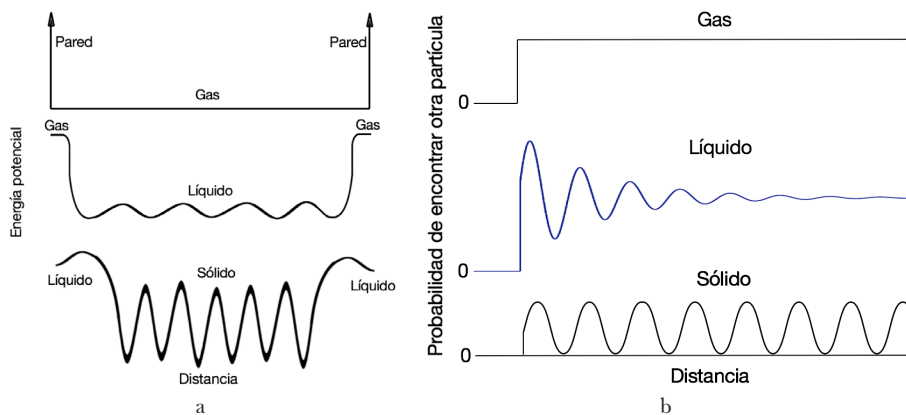
**Figura 4.6.** a) Variación de la entropía en una sustancia pura en función de la temperatura. b) Separación y posición relativa de los niveles energéticos que puede tener una partícula (átomo, molécula, ion etc.) que haga parte de un líquido, un sólido o un gas

*La diferencia tan drástica en los grados de libertad y en el apiñamiento de los niveles energéticos es lo que hace que desde el punto de vista macroscópico se dé la impresión de que la temperatura es constante durante las transiciones de fase, cuando no necesariamente tiene que ser así.*

La figura 4.7 muestra que una característica distintiva de cada estado de la materia es la variación de la energía potencial promedio y la probabilidad de encontrar una partícula en función de la posición con respecto

a una partícula de referencia. En resumen, en un sólido ideal, los núcleos atómicos no se mueven de un lugar a otro lejano (aunque sí tengan un movimiento vibracional) ya que las barreras de energía potencial que tienen que superar para moverse de un lugar a otro son muy altas y la energía de las partículas, en promedio, es baja a las temperaturas que existe el sólido, por tanto, los átomos no tienen la energía suficiente para superar dichas barreras de energía.

Por otro lado, se observa que las energías potenciales promedio de las partículas que conforman los gases son más altas que las que conforman los líquidos y estas a su vez son más altas que las que conforman los sólidos. Aún más, la figura 4.7b muestra que en los sólidos los átomos están altamente organizados, en los líquidos los átomos tienen cierta organización a corto alcance y en los gases las partículas no forman estructuras organizadas. Obsérvese que para el caso de un sólido la probabilidad de encontrar otro átomo a una distancia dada de otro se comporta de manera periódica. Esto significa que los átomos forman estructuras cristalinas.



**Figura 4.7.** a) Esquemas de cómo varía la energía potencial en función de la distancia al interior de un sólido, un líquido o un gas. b) Esquema ideal de cómo varía la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia dada de otra partícula específica en los distintos estados de agregación de la materia

Como se ve, la definición de cada estado de agregación de la materia no es simple. Se puede hacer de acuerdo con las ecuaciones de estado (tabla 4.1) o a través de distintas propiedades como las descritas en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Tabla de propiedades que diferencian los sólidos, los líquidos y los gases

Propiedad	Sólido	Líquido	Gas
Estructura (disposición de los núcleos atómicos de manera “organizada” en el espacio)	A largo alcance	A corto alcance	No tiene estructura
Grado de libertad traslacional	No	Sí	Sí
Grado de libertad rotacional	No	Muy pocos	Sí
Volumen disponible	Limitado	Limitado	Ilimitado
Barreras de energía potencial para que una partícula se desplace de un punto a otro	Altas	Medias o bajas	Nulas

## Pregunta

La regla de las fases establece que:

$$L = C - F + 2$$

Ec. 4.3

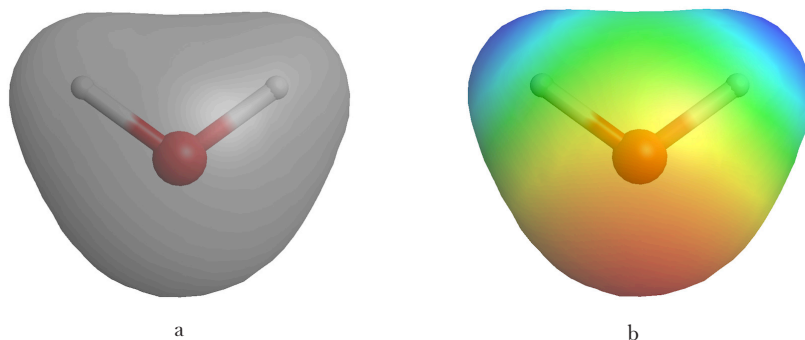
donde C es el número de componentes, F el número de fases y L los grados de libertad. ¿Crees que esta ley es absoluta, empírica o aproximada? Piensa si en todos los casos es posible establecer si existe una sola fase o si se puede definir claramente qué es un componente.

## El agua

Sin lugar a dudas se puede decir que la sustancia más importante para el ser humano, y la vida sobre la Tierra, es el agua.<sup>78</sup> Para poner un ejemplo, las membranas celulares, que están formadas por una bicapa lipídica, solo son estables en contacto con agua líquida. La interacción entre los lípidos y entre ellos y el agua es la responsable de la formación de estas estructuras. Por otro lado, en estas interfaces (agua líquida-membrana biológica) ocurren la mayoría de reacciones químicas fundamentales para la vida (como la fotosíntesis o la fosforilación oxidativa). El agua líquida permite que tanto los nutrientes como los productos de excreción se solubilicen y se transporten hacia o desde las células, respectivamente. En estado sólido los procesos de transporte y de disolución serían muy limitados; por tanto,

los organismos vivos no podrían llevar a cabo sus reacciones metabólicas a una velocidad apropiada. Finalmente, en estado gaseoso el transporte de materia sería eficiente pero la formación de membranas biológicas sería imposible. Por tanto, se debe concluir que la vida conocida solo es posible si las células están en contacto con agua líquida.

La molécula de agua está conformada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. La configuración de mínima energía potencial de esta molécula aislada es la mostrada en la figura 4.8. Los enlaces H-O forman un ángulo promedio de  $104,5^\circ$ . Por ser el oxígeno más electronegativo que el hidrógeno hay un desplazamiento de carga negativa desde los átomos de hidrógeno al átomo de oxígeno, lo que hace, junto con el hecho de que los enlaces O-H no sean colineales, que esta molécula tenga un dipolo eléctrico neto. Nótese que en la figura 4.8 no se ven indicios de formación de pares de electrones, como muchos autores han propuesto en el pasado.



**Figura 4.8.** a) Diagrama de isodistribución de densidad de carga para el agua. b) Potencial electrostático del agua en función de la posición. El color rojo denota zonas de mayor acumulación de carga negativa y el azul, las zonas de menor acumulación

Para explicar las propiedades del agua que la hacen un líquido único,<sup>79</sup> en comparación con otros líquidos, como su alta capacidad calorífica, viscosidad, tensión superficial, entalpía de vaporización y de fusión, etc., (tabla 4.3) los químicos del siglo XX recurrieron al concepto empírico de enlace de hidrógeno (figura 4.9) [46, p. 48]. De modo general se dice que hay un enlace de hidrógeno cuando un átomo de hidrógeno forma dos o más enlaces con otros átomos (figura 4.10). Estos enlaces se dan cuando el átomo de hidrógeno de una molécula tiene una carga parcial positiva, lo cual lo hace susceptible a interactuar con otro átomo de otra molécula que tenga una carga parcial negativa, que a la vez sea susceptible de ser polarizada para formar un enlace. Se puede decir que en un enlace de hidrógeno una molécula actúa como donante de protones y otra como receptora (figura 4.9a). La energía

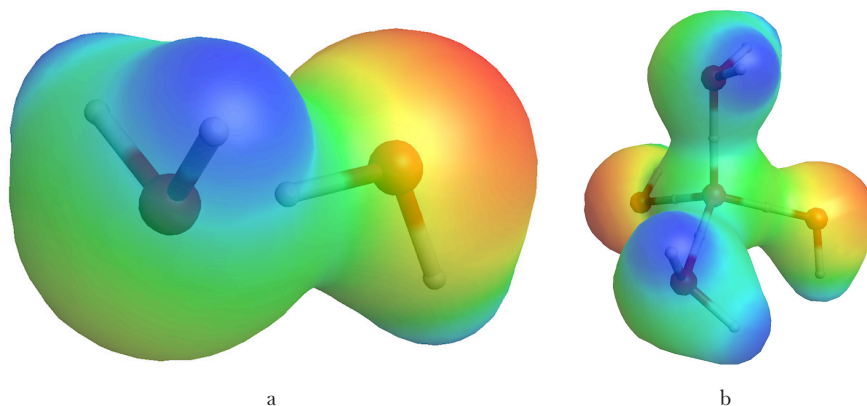


de enlace de hidrógeno está entre 0,2 y 40 kcal mol<sup>-1</sup>. Los enlaces de hidrógeno se dividen entre débiles (<4 kcal mol<sup>-1</sup>), fuertes (4-15 kcal mol<sup>-1</sup>) y muy fuertes (15-40 kcal mol<sup>-1</sup>).

**Tabla 4.3.** Propiedades físicas del agua. Datos a 293 K

Propiedad	Agua	Metanol	Dimetileter
Fórmula	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O
Masa Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	18	32	46
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	0,998	0,7914	0,713
Punto de ebullición (K)	373	338	248
C <sub>p</sub> (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	75,2	81	109
Entalpía de vaporización (kJ mol <sup>-1</sup> )	41,4	37,1	18,4
Tensión superficial (mJ m <sup>-2</sup> )	72,8	22,6	16,4
Constante dieléctrica estática	78,6	33,6	5,0

Fuente: [47].

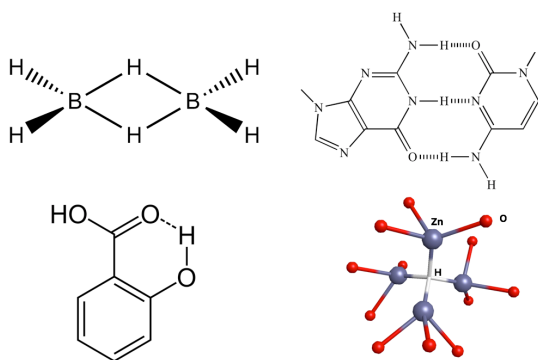


**Figura 4.9.** a) Diagrama de potencial electrostático de un dímero de agua que muestra la formación de un enlace de hidrógeno. b) Estructura tetraédrica formada por moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno

Ya que el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo y es muy reactivo, la mayoría de moléculas tienen un gran número de átomos de hidrógeno, de los cuales algunos de ellos formarán enlaces de hidrógeno “inter” o “intra” moleculares que pueden condicionar fuertemente la estructura del sistema atómico final (figura 4.10). Por ejemplo, las estructuras del agua líquida o sólida, del ADN, ARN y proteínas dependen de la intensidad, número y dirección de los enlaces de hidrógeno. Teniendo en cuenta que el enlace de hidrógeno se puede catalogar, en general, como débil, este va

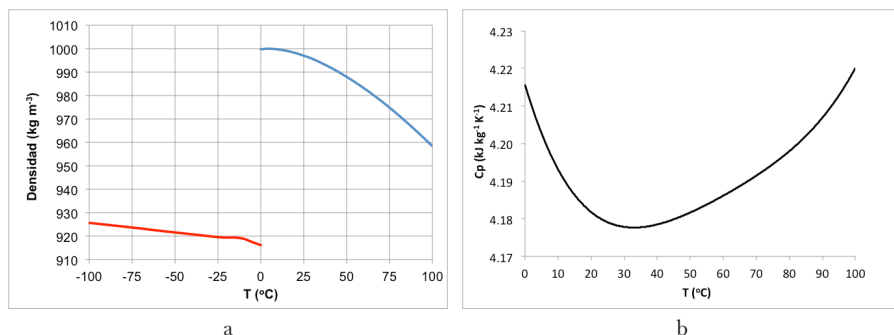
a depender marcadamente de la temperatura, la presencia en disolución de moléculas formadoras o destructoras de la estructura del agua, la polaridad del solvente y la acidez del medio. Es esta la razón por la cual la estructura de estas moléculas es muy sensible a las condiciones experimentales.

El agua es un líquido único ya que sus propiedades varían con la temperatura de una forma compleja y son muy distintas a las de los otros líquidos (tabla 4.3). Por ejemplo, el máximo de densidad del agua se encuentra alrededor de 4 °C (figura 4.11a), punto en el cual el agua está en estado líquido. Para las demás sustancias puras la densidad del estado sólido es mayor que la del estado líquido. Por otro lado, el calor específico a presión constante del agua líquida tiene un mínimo alrededor de 35 °C (figura 4.11b) y tiene



**Figura 4.10.** Algunos ejemplos de estructuras moleculares en las que se forman enlaces de hidrógeno. Obsérvese que el átomo de hidrógeno puede estar formando enlaces con más de dos átomos

Fuente: imágenes adaptadas de [48, p. 48; 49, p. 44].



**Figura 4.11.** a) Variación de la densidad del agua sólida (línea roja) y líquida (línea azul). b) Variación del calor específico del agua a presión constante en función de la temperatura

un valor muy alto para el número tan bajo de átomos que tiene por molécula (tabla 4.3).

El hecho de que el agua pueda absorber gran cantidad de energía en forma de calor tiene muchas repercusiones en el clima de la tierra, ya que los mares actúan como termostatos manteniendo la temperatura local en un rango apropiado para la vida a pesar del movimiento de rotación de la tierra en su eje y traslación alrededor del sol. Por otro lado, el hecho de que el hielo i tenga menos densidad que el agua líquida fue determinante para la evolución de la vida en los polos de la tierra (como los osos polares) y es la causa principal de la formación de las rocas metamórficas. En las rocas porosas entra el agua líquida por capilaridad y cuando llega el invierno esta agua se solidifica y se expande, lo que ocasiona la ruptura de las rocas.

Tal vez la propiedad más importante del agua es su polimorfismo, o la gran diversidad de estructuras que pueden formar las moléculas de agua. Hasta el momento, se conocen 15 estructuras cristalinas del hielo y se ha propuesto que en el agua líquida las moléculas pueden formar una amplia gama de agregados en los que cada una puede estar coordinada con un número de moléculas de agua que está entre 2 y 6, el número de coordinación de 4 (más específicamente de 3,7) es el más probable para el agua a 293 K [50, p. 283101]. Lo más importante para tener en cuenta es que la distribución estadística de las distintas estructuras locales del agua cambia con la temperatura, la presión y la presencia de moléculas de soluto que pueden incrementar el número de enlaces de hidrógeno o disminuirlo. Este hecho es lo que hace que una descripción de las propiedades del agua desde las leyes fundamentales no sea simple y que los modelos utilizados hasta el momento hagan una descripción parcial e incompleta de las propiedades del agua.

A los solutos que tienen la propiedad de aumentar el número de enlaces de hidrógeno se les llama cosmótrofos y a los que disminuyen el número de enlaces de hidrógeno caótrofos. La estructura del agua líquida afecta la estructura de las biomoléculas como proteínas, ADN y ARN, lo que tiene un efecto en su reactividad y actividad biológica.

Los iones cosmótrofos generalmente son de radio iónico pequeño, tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno y tienen una carga neta alta como, por ejemplo,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ . Iones con propiedades opuestas a las antes mencionadas son catalogados como caótrofos, por ejemplo,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{Cs}^+$ . En general, los iones cosmótrofos tienen energías de hidratación más altas que los iones caótrofos (tabla 4.4).

**Tabla 4.4.** Entalpías de hidratación ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) de algunos iones

Ion	$\Delta H_{\text{Hidratación}}$	ion	$\Delta H_{\text{Hidratación}}$	ion	$\Delta H_{\text{Hidratación}}$
H <sup>+</sup>	-1130	Al <sup>3+</sup>	-4665	Fe <sup>3+</sup>	-4430
Li <sup>+</sup>	-520	Be <sup>2+</sup>	-2494	F <sup>-</sup>	-505
Na <sup>+</sup>	-406	Mg <sup>2+</sup>	-1921	Cl <sup>-</sup>	-363
K <sup>+</sup>	-322	Ca <sup>2+</sup>	-1577	Br <sup>-</sup>	-336
Rb <sup>+</sup>	-297	Sr <sup>2+</sup>	-1443	I <sup>-</sup>	-295
Cs <sup>+</sup>	-276	Ba <sup>2+</sup>	-1305	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-238
Cr <sup>2+</sup>	-1904	Mn <sup>2+</sup>	-1841	Fe <sup>2+</sup>	-1946
Co <sup>2+</sup>	-1996	Ni <sup>2+</sup>	-2105	Cu <sup>2+</sup>	-2100
Zn <sup>2+</sup>	-2046	Cd <sup>2+</sup>	-1807	Hg <sup>2+</sup>	-1824

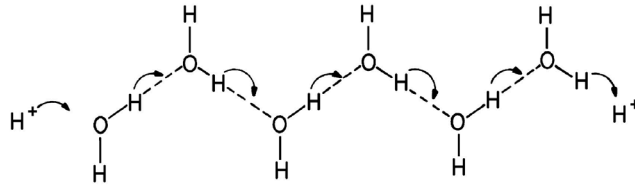
Fuente: [51, p. 540].

La tabla 4.5 compara algunas propiedades físicas del agua líquida y del hielo I. Es interesante notar que algunas propiedades no cambian significativamente, como el número de coordinación y la polarizabilidad. En principio parecería contra-intuitivo que la constante dieléctrica estática y el coeficiente de difusión de H<sup>+</sup> sea mayor para el hielo I que para el agua líquida. La difusión tan alta de los H<sup>+</sup> se explica debido al hecho que no son los iones los que se difunden sino la carga positiva es la que se desplaza través de la red de enlaces de hidrógeno, mediante el efecto túnel posiblemente, como se muestra en la figura 4.12.

**Tabla 4.5.** Comparación de las propiedades físicas del agua líquida y del hielo I

	H <sub>2</sub> O (l) a 293 K	Hielo I a 269 K
Número de coordinación	3,7	4
Momento dipolar (C m ×10 <sup>30</sup> )	8,0-8,7	8,7-9,4
Polarizabilidad (nm <sup>3</sup> )	0,144	0,144
Constante dieléctrica estática	78,6	93
Constante de ionización (mol L <sup>-1</sup> )	1,82×10 <sup>-16</sup>	3,8×10 <sup>-22</sup>
Velocidad de disociación (s <sup>-1</sup> )	2,5×10 <sup>-5</sup>	3×10 <sup>-9</sup>
Coeficiente de difusión (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O	2×10 <sup>-9</sup>
	H <sup>+</sup>	9×10 <sup>-9</sup>
		3,9×10 <sup>-15</sup>
		2×10 <sup>-8</sup>

Fuente: [47].

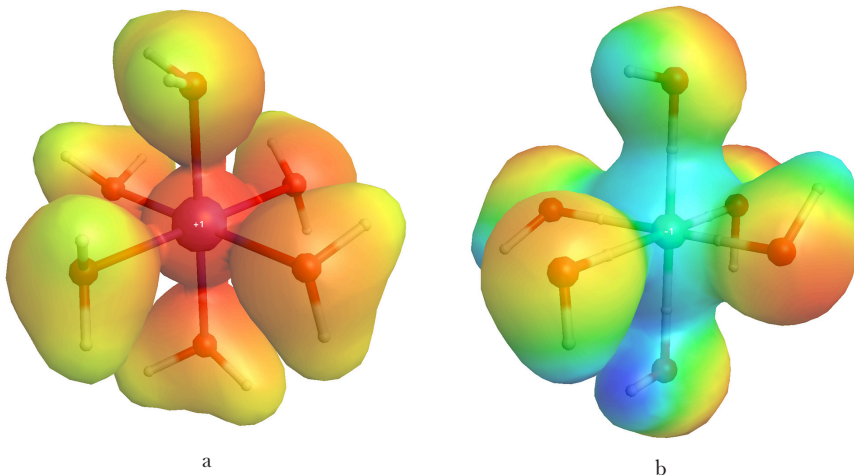


**Figura 4.12.** Mecanismo de difusión de los iones  $H^+$  en el agua líquida

## Disoluciones

Algunas preguntas interesantes son: ¿por qué muchos de los productos que usamos en la vida cotidiana son disoluciones, como por ejemplo los medicamentos, bebidas alcohólicas, productos de limpieza, productos de aseo personal, perfumes, combustibles, etc.? y ¿por qué la vida en la tierra se formó en el mar, que es una disolución acuosa de un gran número de solutos? Para responder las preguntas anteriores hay que entender qué es una disolución y cuáles son sus propiedades.

Una disolución ideal es una mezcla homogénea a nivel molecular. Esto quiere decir que idealmente las moléculas de soluto no están formando enlaces entre ellas (no hay agregados de soluto), sino que cada molécula de soluto está solvatada por moléculas de solvente (figura 4.13), o las moléculas se mueven libres en el espacio como ocurre con las mezclas de gases. Dentro de las disoluciones están todas las mezclas de gases, las disoluciones líquidas y las aleaciones.



**Figura 4.13.** Estructuras y diagramas de potencial electrostático de los iones solvatados de (a)  $Na(H_2O)_6^+$  y (b)  $Cl(H_2O)_6^-$

La solvatación (figura 4.13) es la capacidad de un solvente de interactuar con un soluto. Está relacionada con la energía de interacción, o enlace, soluto-solvente que conduce a la estabilización de las moléculas o iones del soluto en la solución mediante la formación de agregados con las moléculas de solvente.

Los solutos en las disoluciones son más reactivos que en estado sólido, muchas veces están más concentrados que en estado gaseoso y pueden reaccionar mediante diferentes vías de acuerdo con el solvente utilizado. Por otro lado, las disoluciones son más fáciles de manipular y son más seguras que los gases. Estas son precisamente algunas de las ventajas de usar disoluciones.

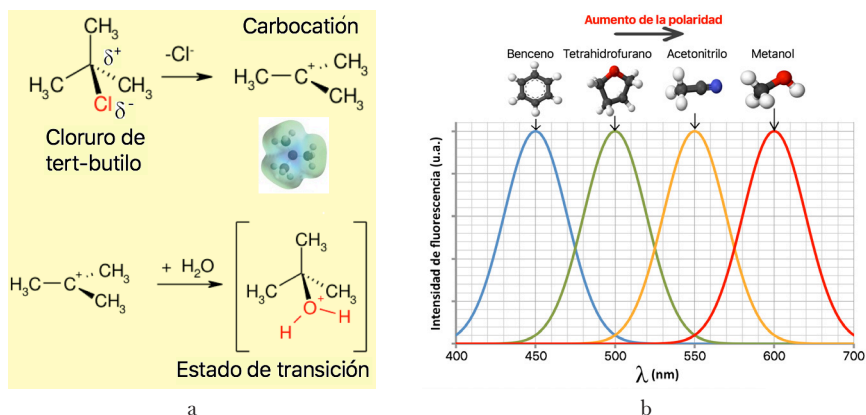
Un concepto empírico muy importante desarrollado para caracterizar los distintos solventes es el *de polaridad de un solvente*. La polaridad de un solvente está relacionada con su capacidad de solvatación de solutos iónicos, que depende de todas las interacciones moleculares entre el solvente y el soluto que sean distintas a aquellas que lleven a la formación de nuevos compuestos, como protonaciones, reacciones de óxido reducción y formación de complejos. Es importante que se entienda que la polaridad de un solvente no está directamente relacionada con el momento dipolar de las moléculas que conforman el solvente o con la constante dieléctrica de este, aunque estos parámetros influyan parcialmente en la polaridad del solvente. La polaridad del solvente está relacionada con la intensidad de las interacciones eléctricas entre el soluto y el solvente que en orden decreciente de intensidad son: ion-ion, enlace de hidrógeno, ion-dipolo, dipolo-dipolo e interacciones débiles o de Van der Waals. Los químicos tratan de cuantificar todas esas interacciones mediante un solo parámetro llamado polaridad del solvente.

Hay muchas escalas empíricas de polaridad. La escala Grunwald Winsstein (mY) mide la polaridad en términos de la capacidad del solvente para estabilizar una carga positiva durante una reacción química  $S_N1$  (sustitución nucleofílica de grado 1). De este modo la polaridad se relaciona con la constante cinética de solvólisis de un haluro de alquilo (por ejemplo, cloruro de tert-butilo, figura 4.14a). Entre mayor sea la constante cinética mayor es la polaridad del solvente. La idea central de esta escala es que el cuello de botella de esta reacción es la formación del carbocatión terciario, que se va a formar más rápido en la medida que la polaridad del solvente sea más alta, ya que los solventes polares estabilizan mucho mejor los iones.

La escala Kosower (Z) mide la polaridad de un solvente de acuerdo con la influencia de este en el máximo de adsorción de una sal, usualmente yoduro de piridinio, o un zwitterion de piridinio. Los solventes polares desplazan el máximo de absorción hacia el rojo (figura 4.14b). La explicación a este hecho es que cuando el solvente y el soluto forman agregados moleculares más estables y más grandes los niveles energéticos del soluto se hacen más próximos y, por ende, las transiciones electrónicas están asociadas a saltos energéticos más pequeños, que corresponden a emisiones, o absorciones,

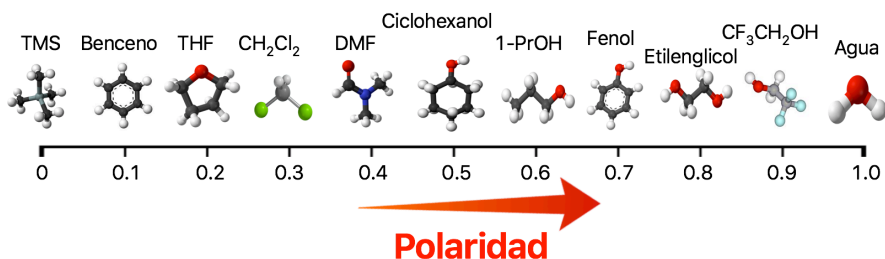
de fotones de mayor longitud de onda. La figura 4.15 muestra la polaridad relativa de algunos solventes.

Pero ¿cómo es posible distinguir desde el punto de vista macroscópico una disolución de una mezcla heterogénea? Una disolución líquida se distingue porque la mezcla no presenta efecto Tyndall (figura 4.16a), o en otras palabras no es capaz de dispersar la luz, y no se puede separar por centrifugación (figura 4.16b). Las mezclas metaestables que no cumplan las condiciones anteriores se llaman coloides.

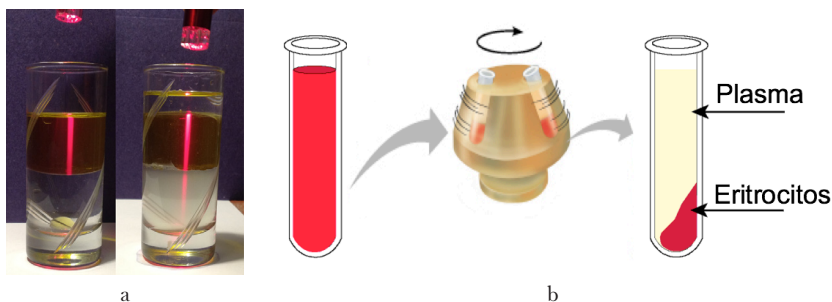


**Figura 4.14.** Métodos para medir la polaridad de un solvente. a) Mediante el efecto que tienen la polaridad en la constante cinética de una reacción de sustitución nucleofílica de grado 1. b) Mediante el efecto en el espectro de fluorescencia de un colorante como el 3-methoxychromona. Se muestra un esquema del espectro de fluorescencia normalizado en distintos solventes

Fuente: imagen adaptada de [52, p. 2292].



**Figura 4.15.** Polaridad relativa de algunos solventes. Al agua se le asigna arbitrariamente una polaridad de uno y al tetrametilsilano (TMS) un valor de cero



**Figura 4.16.** a) A la izquierda se observa una copa con agua y aceite de oliva y a la derecha una copa con, de arriba abajo, una disolución de agua-etanol, aceite de oliva y jabón líquido. Obsérvese cómo las sustancias puras y las disoluciones no presentan efecto Tyndall (dispersión de la luz), mientras que los coloides sí lo presentan. b) La sangre es un coloide (una mezcla no homogénea, pero metaestable) ya que se pueden separar algunos de sus componentes por centrifugación

## ¿Por qué se forman las disoluciones?

Como ya se vio en el capítulo de termodinámica, todo proceso natural ocurre porque hay un aumento de la entropía del universo. Analicemos con más detalle este punto, que aparentemente no aclara gran cosa y parece tan solo una tautología.

Ya que la entropía aumenta por diferentes causas (disipación de energía en forma de calor hacia los alrededores, cambio del número de partículas, cambios de volumen y cambios en las estructuras de las moléculas) es imposible dar una razón general del por qué se forman las disoluciones más allá de la dada en el párrafo anterior, pero para cada caso sí se puede dar una explicación coherente.

Desde el punto de vista energético el proceso de disolución puede verse como si ocurriera en tres etapas:

1. Ruptura de los enlaces soluto-soluto (proceso endotérmico). Por ejemplo, este término está relacionado con la energía reticular de los sólidos, que es la energía liberada cuando se forma el sólido a partir de los átomos neutros.
2. Ruptura de los enlaces solvente-solvente (proceso endotérmico). Por ejemplo, el enlace de hidrógeno en el agua.
3. Formación de enlaces solvente-soluto (proceso exotérmico) durante la fase de solvatación.



La influencia relativa de cada uno de los procesos anteriores es la que va a definir si el proceso global de disolución es endotérmico o exotérmico, pero no dice si se forma o no la disolución.

Por ejemplo, ¿por qué se disuelve el HCl en agua líquida? Primero que todo, este proceso es exotérmico ( $-74,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ); por tanto, emite energía en forma de calor a los alrededores, lo que lleva a un aumento de la entropía de los alrededores. En segundo lugar, cuando el HCl gaseoso se disuelve aumenta el número de partículas libres, ya que se forman iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , lo que lleva a un aumento de la entropía del sistema. En tercer lugar, cambian los grados de libertad de las partículas. El cloruro de hidrógeno gaseoso puede almacenar energía en forma traslacional, rotacional, vibracional y electrónica y los iones solvatados de  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$  tienen más grados de libertad vibracional pero menos volumen disponible. En resumen, se podría decir que la disolución se ve favorecida por el aumento de la entropía de los alrededores (al ser un proceso exotérmico) y por el proceso de ionización.

Ahora analicemos por qué el aceite no se disuelve eficientemente en agua. Esto se debe a que el proceso de disolución agua-aceite es muy endotérmico y a que el agua y el aceite no forman agregados estables soluto-solvente.

Analicemos ahora el caso del nitrato de potasio que tiene una entalpía de disolución positiva de  $+41,38 \text{ kJ mol}^{-1}$  (es un proceso endotérmico) pero es altamente soluble en agua. En este caso la disminución de la entropía de los alrededores por la pérdida de energía en forma de calor se ve compensada por un aumento mucho mayor de entropía en el sistema debida al aumento del número de partículas en la disolución (al disociarse el nitrato de potasio), al aumento del volumen disponible para que ellas se muevan (los iones del nitrato de potasio sólido ocupan un espacio más pequeño que cuando se encuentran en disolución) y a la disponibilidad de nuevos grados de libertad (tanto traslacionales, vibracionales y rotacionales de los iones en disolución).

El proceso de disolución a presión constante se puede analizar más fácilmente a partir del cambio de energía libre de disolución:

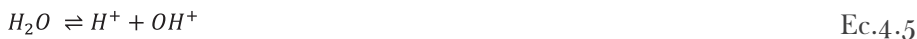
$$\Delta G_{\text{disolución}} = \Delta H_{\text{disolución}} - T\Delta S_{\text{disolución}} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Las sustancias se van a disolver en un solvente dado cuando el  $\Delta G_{\text{disolución}}$  sea negativo, y esto va a ocurrir preferencialmente cuando del  $\Delta H_{\text{disolución}}$  sea negativo (proceso exotérmico) y el  $\Delta S_{\text{disolución}}$  positivo, lo que ocurre cuando aumentan el número de partículas, el volumen y los grados de libertad (o las formas de almacenar energía o de moverse).

## Autodisociación del agua

La alta polaridad del agua favorece su autodisociación para formar iones positivos, que por simplicidad se denotarán  $H^+$  (hidronios), e iones negativos  $OH^-$  (hidroxilos). Los iones anteriores, al estar solvatados, están compuestos por un número de aguas que depende de las condiciones experimentales, como la temperatura del sistema o la fuerza iónica. La alta capacidad que tiene el agua para solvatar los iones  $H^+$  y  $OH^-$  hace que al disolver moléculas que puedan donar estos iones el agua los estabilice fácilmente permitiendo que la concentración de uno de ellos aumente mientras la concentración del otro disminuya, de acuerdo con las leyes del equilibrio químico. Si las concentraciones de los iones  $H^+$  incrementa con respecto a la esperada para el agua pura se dice que la disolución es ácida. Por otro lado, si la concentración de  $OH^-$  es la que aumenta con respecto a la esperada para el agua pura se dice que la disolución es básica.

Las propiedades ácido-base y las reacciones de intercambio de protones son aspectos muy importantes que determinan muchos procesos como la actividad biológica de las macromoléculas, la solubilidad de ciertos solutos, las características de la doble capa eléctrica que se forma en cualquier interfaz que involucre una disolución acuosa, la cinética de transferencias de carga, los mecanismos de reacción, etc.



Si se tiene agua pura a  $25^\circ\text{C}$  la concentración de agua es  $55,6 \text{ mol L}^{-1}$  y la concentración de  $H^+$  o de  $OH^-$  es de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . De este modo la constante asociada al equilibrio de disociación del agua es de  $1,82 \times 10^{-16} \text{ mol L}^{-1}$ .<sup>80</sup>

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,82 \times 10^{-16} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Ec. 4.6}$$

Debido a que la concentración del agua no cambia significativamente cuando se hacen disoluciones de ácidos o bases en ella, se prefiere trabajar con la constante de producto iónico del agua  $K_w$ :

$$[H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \quad \text{Ec. 4.7}$$

80 Si bien desde el punto de vista de la termodinámica las constantes de equilibrio no tienen unidades y las concentraciones deben estar en fracciones molares aquí se va a utilizar una aproximación al equilibrio desde el punto de vista de la química analítica en la que la unidad de concentración más usada es la de molaridad y a las constantes de equilibrio se les asignan unidades.

La tabla 4.6 muestra como  $K_w$  depende de la temperatura. A medida que la temperatura aumenta  $K_w$  aumenta. Al aumentar la temperatura, la energía promedio de las moléculas es más alta, lo que aumenta la probabilidad de que haya moléculas con la energía suficiente para salir del pozo de potencial relacionado con la molécula estable y se disocie.

**Tabla 4.6.** Efecto de la temperatura en la constante  $K_w$  del agua

T (°C)	$K_w$ (mol <sup>2</sup> dm <sup>-6</sup> )	pH
0	$0,114 \times 10^{-14}$	7,47
10	$0,293 \times 10^{-14}$	7,27
20	$0,681 \times 10^{-14}$	7,08
25	$1,008 \times 10^{-14}$	7,00
30	$1,471 \times 10^{-14}$	6,92
40	$2,916 \times 10^{-14}$	6,77
50	$5,476 \times 10^{-14}$	6,63
100	$51,3 \times 10^{-14}$	6,14

Fuente: [53, p. 15].

El hecho de que el producto iónico del agua sea constante a una temperatura dada<sup>81</sup> hace que las concentraciones de  $H^+$  y  $OH^-$  dependan una de la otra. De este modo, si se aumenta la concentración de iones hidronio en la solución, la concentración de  $OH^-$  tiene que disminuir. En 1904 Friedenthal propuso que menos el logaritmo en base 10 de la concentración de iones hidronio (en molaridad o molalidad) puede servir para hacer una escala de acidez. Sørensen acogió la escala de acidez de Friedenthal y le dio el nombre de pH. A lo largo del siglo xx los científicos se dieron cuenta que la escala de pH<sup>82</sup> es muy útil para entender todos los procesos físicos, biológicos o químicos que dependen de la concentración de iones hidronio como la estructura de las proteínas, las propiedades de la doble capa eléctrica en una interfaz, los equilibrios ácido-base o de formación de complejos, la síntesis de ATP en las mitocondrias, etc. Por tanto, es fundamental que se aprenda a medir el pH correctamente y a hacer la predicción de este valor para una disolución particular a partir de las leyes del equilibrio químico. Para una discusión amplia del concepto de pH y de cómo medirlo por favor leer el artículo de Robert de Levie [54, p. 604].

81 En realidad, el producto iónico del agua no es constante y depende de los solutos que estén disueltos en agua, pero para efectos prácticos se asume como constante a una temperatura dada.

82 <https://www.youtube.com/watch?v=PetpXdfIN6s> (último acceso 15.06.2021)

## Tensión interfacial

Cuando se aumenta el área de la interfaz entre una fase condensada (líquida o sólida) en contacto con otra fase (gaseosa, líquida o sólida) siempre hay que realizar un trabajo sobre el sistema. Si el proceso es reversible, y teniendo en cuenta la ley de conservación de la energía, la energía invertida para producir la nueva área debe quedar almacenada en el sistema en forma de energía potencial.

Visto de otro modo si se tiene un sistema atómico o molecular que forma una fase condensada y se desea separar los átomos o moléculas a través de un plano bien definido (figura 4.17a) se debe realizar trabajo para vencer las interacciones eléctricas atractivas entre los átomos (o fuerzas de cohesión). A medida que se separan los átomos de la superficie, la energía potencial de todo el sistema aumenta en la misma magnitud que el trabajo realizado. Como se forman dos superficies idénticas, la energía potencial interfacial ganada por cada superficie será igual a la mitad de la energía de cohesión (que es la energía total necesaria para separar ambas superficies). A esta energía potencial eléctrica ganada por una unidad de área se le da el nombre de energía superficial.<sup>83</sup> La energía superficial al ser una propiedad de equilibrio *no esta asociada a la existencia de una fuerza neta (o a la existencia de fuerzas no compensadas) que actúe de manera permanente sobre las moléculas de la superficie* como se suele decir en muchos libros. La tensión superficial (que es una fuerza por unidad de longitud) es una propiedad de sistemas lejos de equilibrio como son las burbujas, las películas de líquidos o de las interfaces deformadas (como cuando reposa en la superficie del agua un objeto mucho mas denso que ella, figura 4.18b). En estos últimos casos, el hecho que haya un gradiente de energía potencial es lo que genera la fuerza.

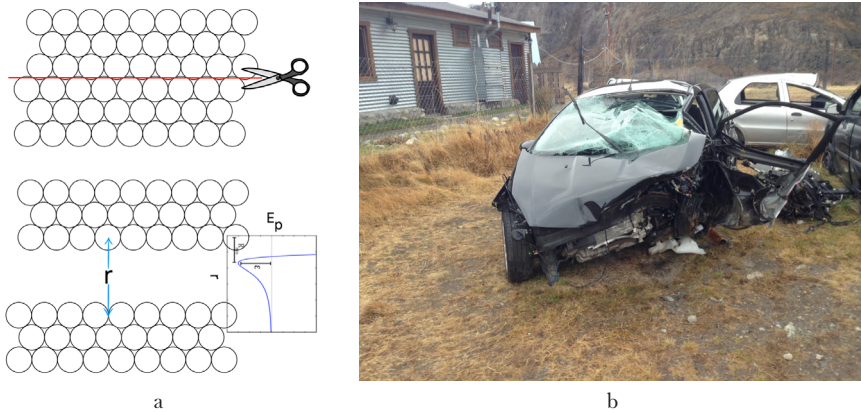
El hecho de que para formar superficies o interfaces se necesite energía se utiliza para el diseño de automóviles seguros. Los automóviles modernos al chocar se fragmentan en múltiples pedazos (cuya área superficial es mucho mayor que el área total de los componentes del automóvil antes del choque) para invertir la energía cinética del choque en formar más área y no en lesionar al conductor y pasajeros del auto (figura 4.17b).

La existencia de una energía interfacial explica muchos fenómenos naturales como el hecho de que las burbujas de jabón sean metaestables (estables por un corto periodo de tiempo), que los insectos puedan caminar sobre el agua<sup>84</sup> y el ascenso capilar o el efecto Marangoni,<sup>85</sup> que son patrones de flujo que se forman a través de una interfaz entre dos líquidos de tensiones superficiales muy distintas (figura 4.18).

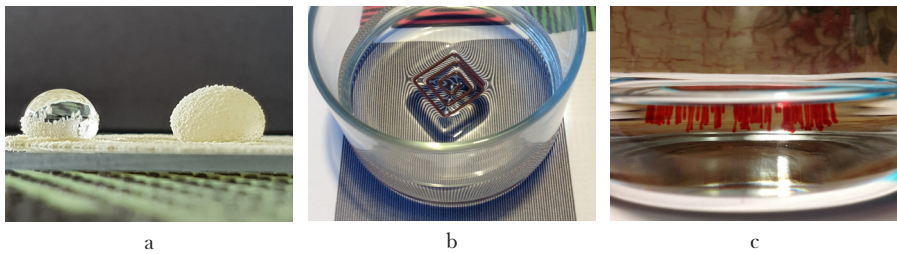
83 <https://www.youtube.com/watch?v=a8jwWFceubw>  
<https://www.youtube.com/watch?v=MULmkSnrAzM> (último acceso 15.06.2021)

84 <https://www.youtube.com/watch?v=AmTa2Gg9Shg> (último acceso 15.06.2021)

85 <https://www.youtube.com/watch?v=jra7Tg2m5IY> (último acceso 15.06.2021)



**Figura 4.17.** a) Esquema que muestra la separación de una fase continua para formar dos interfaces. b) Foto de un automóvil después de un choque

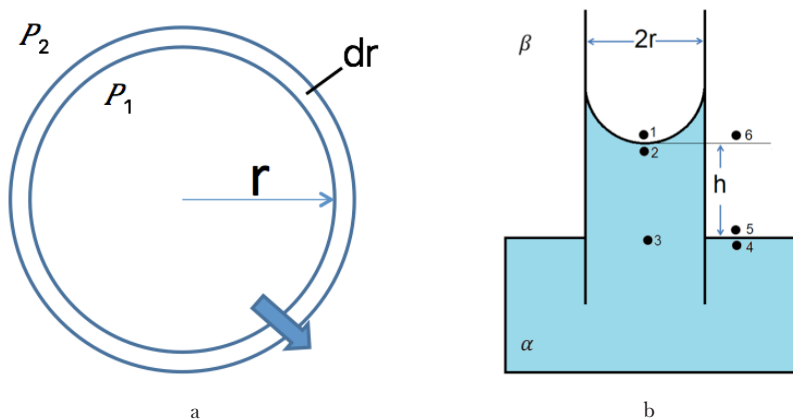


**Figura 4.18.** La formación de gotas y el mojado de superficies (a), el hecho de que un sujetador de papel hecho en acero (densidad  $7,85 \text{ g cm}^{-3}$ ) pueda permanecer en la superficie del agua (densidad  $1 \text{ g cm}^{-3}$ ) sin hundirse (b) y el efecto Marangoni (c) son hechos que reflejan la existencia de la tensión superficial. En el último caso una gota de colorante rojo disuelto en agua se esparce desde la interfaz hacia el interior de glicerina pura generando un patrón de bastones

Para encontrar una relación entre la energía interfacial ( $\gamma$ ) y el radio de curvatura de la superficie ( $r$ ) supóngase que se tiene una gota de un líquido de radio  $r$  suspendida en una fase continua (aire u otro líquido). Si se supone también que se le da energía (o se hace un trabajo sobre la gota) para aumentar el radio de la gota una magnitud infinitesimal  $dr$  (figura 4.19), entonces el área de la burbuja aumenta y por ende su área. El aumento de área ( $dA$ ) asociado a un aumento del radio ( $dr$ ) es igual a:

$$dA = 8\pi r dr$$

Ec. 4.8



**Figura 4.19.** a) Esquema de una esfera de líquido sometida a un trabajo de expansión. b) Esquema de un capilar inmerso en un líquido en el que se observa el ascenso capilar

Por tanto, la energía potencial ganada ( $dE$ ) por el aumento de área es igual a:

$$dE = \gamma dA = 8\gamma\pi r dr \quad \text{Ec.4.9}$$

Esta energía también debe ser igual al trabajo de expansión realizado por la burbuja:

$$dE = dp dV = dp[4\pi r^2 dr] \quad \text{Ec.4.10}$$

Al igualar las ecuaciones 4.9 y 4.10 se obtiene la relación:

$$8\gamma\pi r dr = dp[4\pi r^2 dr] \quad \text{Ec.4.11}$$

$$dp = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Ec. 4.12}$$

Esta última ecuación se llama la relación de Laplace. Esta dice que hay una relación inversa entre el radio de curvatura de la superficie y la diferencia de presión a lado y lado de ella.

La ecuación de Laplace se puede utilizar para hallar una ecuación aproximada que relaciona el radio de un capilar, la altura a la que asciende un líquido en él (si el líquido moja la superficie del capilar, de lo contrario habrá descenso capilar) y la energía interfacial.

Al observar la figura 4.19b se puede notar que los puntos 3 y 4 deben estar a la misma presión debido a que están en equilibrio hidrostático. Por las mismas razones anteriores la presión en los puntos 1 y 6 deben ser iguales. De este modo es posible escribir las siguientes ecuaciones:

$$P_3 = P_4 \tag{Ec. 4.13}$$

$$P_1 + (P_2 - P_1) + (P_3 - P_2) = P_6 + (P_5 - P_6) + (P_4 - P_5) \tag{Ec. 4.14}$$

Utilizando la ecuación de presión hidrostática en función de la profundidad de un fluido sometido a un campo gravitacional se obtiene:

$$P_1 + (P_2 - P_1) + \rho_\alpha gh = P_6 + \rho_\beta gh + (P_4 - P_5) \tag{Ec. 4.15}$$

Finalmente, utilizando la ecuación de Laplace y el hecho de que  $P_1=P_6$  se obtiene la relación:

$$-\frac{2\gamma}{r} + \rho_\alpha gh = \rho_\beta gh + 0 \tag{Ec.4.16}$$

$$h = \frac{2\gamma}{gr(\rho_\alpha - \rho_\beta)} \tag{Ec. 4.17}$$

La ecuación anterior dice que el ascenso capilar va a ser mayor en la medida que la energía interfacial sea mayor y el radio del capilar sea menor. La tabla 7 muestra la energía interfacial de algunos líquidos en contacto con aire a 20 °C.

**Tabla 4.7** Energías interfaciales de algunos líquidos en contacto con aire a 20 °C

Material	Tensión Superficial (mJ/m <sup>2</sup> )
Acetona	23,70
Benceno	28,85
Tetracloruro de Carbono	26,95
Acetato de etilo	23,9
Alcohol etílico	22,75
Éter etílico	17,01
Hexano	18,43
Metanol	22,61
Tolueno	28,50
Agua	72,75

Fuente: [55].

La energía interfacial puede ser utilizada para hacer un estimativo de la energía de enlace entre las moléculas. La energía de enlace es la energía necesaria para separar completamente un par de moléculas (llevarlas a una distancia infinita entre ellas) desde la distancia característica del enlace químico (que es aquella en la que la energía potencial es mínima). Para hacer este cálculo es necesario saber cuántos enlaces se rompen al formar la interfaz. Teniendo en cuenta que al formar la interfaz las moléculas se relajan, o adquieren configuraciones distintas a las esperadas por la simple separación de la fase condensada a través de un plano, es muy difícil saber cuántos enlaces se rompen por unidad de área.

Un estimativo del número de moléculas de agua por metro cuadrado se puede obtener a partir del número de Avogadro, de la densidad y masa molecular del agua y, suponiendo que cada molécula de agua es cúbica. Verifica que a partir de este cálculo se obtiene que hay  $1,04 \times 10^{19}$  moléculas de agua por metro cuadrado. En este sentido la energía de enlace ( $\varepsilon$ ) entre las moléculas de agua es aproximadamente igual a la energía de cohesión ( $2\gamma$ ) por el número de Avogadro y se divide el número de moléculas por unidad de área ( $N$ ) multiplicada por el número de enlaces que se rompen por molécula al formar la interfaz, que según lo reportado por Cipcigan *et al.* [56, p. 8660] es de 0,615. De este modo se obtiene que:

$$\varepsilon = \frac{2\gamma}{0,615 N} 6,022 \times 10^{23} \quad \text{Ec.4.18}$$

$$\varepsilon = \frac{2(0,07275 \text{ J m}^{-2})}{0,615(1,04 \times 10^{19} \text{ moléculas m}^{-2})} 6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1} = 13,7 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Ec. 4.19}$$

La energía de enlace de hidrógeno calculada a partir de la entalpía de vaporización del agua a 100 °C da igual a:

$$\varepsilon = \frac{40,6 \text{ kJ mol}^{-1} - \frac{3}{2}RT - 3RT - RT}{\frac{3,7}{2}} = 12,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Ec. 4.20}$$

donde se supone que se rompen  $3,7/2$  enlaces de hidrógeno por molécula y a la entalpía de vaporización se le restan las energías traslacional ( $1,5 RT$ ) y rotacional ( $3RT$ ) del agua en estado gaseoso y el trabajo de expansión al pasar de líquido a gas a 373 K ( $RT$ ), respectivamente. Este cálculo tiene muchos inconvenientes ya que se asume una superficie plana, que no hay energía rotacional en el agua líquida y que la densidad del agua no cambia a medida que se aproxima a la superficie, lo que es falso, pero da una idea del orden de magnitud de la energía de enlace asociada a los enlaces de hidrógeno. Solo para efectos de comparación es necesario tener en cuenta que la energía de disociación de un dímero de agua [57, p. 21101] es de



13,22 kJ mol<sup>-1</sup> y las energías de enlace entre los distintos átomos por lo general son mayores a 150 kJ mol<sup>-1</sup>. El enlace C-C tiene una entalpía de disociación igual a 347 kJ mol<sup>-1</sup>. Como se puede ver, las energías del enlace de hidrógeno coinciden de manera razonable independientemente si se calculan a partir de la tensión superficial o la entalpía de vaporización.

Si el mismo cálculo anterior se hace a partir de la tensión interfacial del mercurio (0,4865 J m<sup>-2</sup>) y tomando un valor para el número de coordinación de cada átomo de mercurio [58, p. 1479] igual a 7,5 se obtiene:

$$\varepsilon = \frac{2(0,4865 \text{ J m}^{-2})}{\frac{7,5}{2}(1,18 \times 10^{19} \text{ moléculas m}^{-2})} 6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1} = 13,2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Ec. 4.21}$$

Si la energía promedio de enlace Hg-Hg se calcula a partir del de la energía de vaporización (59,11 kJ mol<sup>-1</sup>), a la cual se le resta la energía cinética en el punto de ebullición del mercurio (1,5 RT) y el trabajo de expansión (RT), y además se tiene en cuenta que se rompen 3,75 enlaces por átomo de Hg se obtiene una energía de enlace igual a 12,3 kJ mol<sup>-1</sup>. Nuevamente, se puede ver que las energías de enlace, en este caso Hg-Hg, coinciden razonablemente si se calculan a partir de la tensión superficial o a partir de la entalpía de vaporización.

## Propiedades coligativas

Las propiedades de las disoluciones no se pueden predecir a partir de las propiedades del solvente y el soluto puros, ya que la formación de la disolución implica que el soluto y el solvente formen nuevos agregados moleculares constituidos por moléculas de soluto solvatadas. Además, el soluto se puede disociar en iones, puede haber contracciones o expansiones de volumen, puede cambiar la estructura del solvente, etc.

De este modo las disoluciones tienen propiedades físicas que dependen de la naturaleza del solvente y el soluto, como el índice de refracción, la capacidad de cambiar el plano de oscilación de un haz de luz linealmente polarizada, la capacidad calorífica, la viscosidad y la resistencia eléctrica, entre otras. A este conjunto de propiedades se les da el nombre de propiedades constitutivas.

Por otro lado, hay una serie de propiedades de las disoluciones que aparentemente no dependen de la naturaleza del soluto disuelto sino tan solo de la fracción molar (o del número de partículas) de ellos en la disolución. Estas son la presión osmótica, el ascenso ebulloscópico, el descenso crioscópico y el descenso de la presión de vapor del solvente. A este conjunto de propiedades se les da el nombre de propiedades coligativas, que son aquellas que son producto de la unión de un colectivo de moléculas y no de su naturaleza.

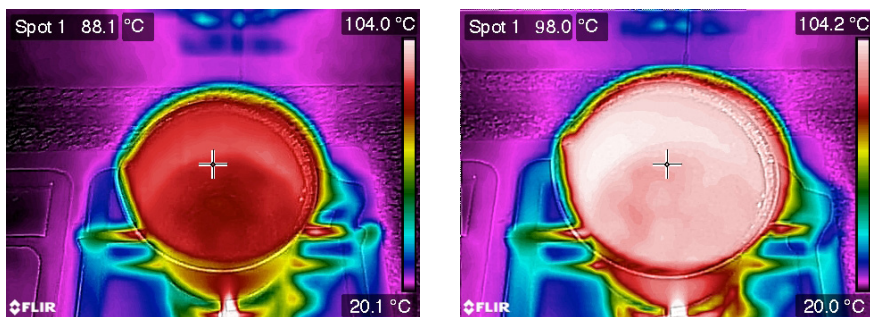
## Ascenso ebulloscópico

Un experimento que se puede hacer fácilmente en casa es medir la temperatura de ebullición del agua pura y la de una solución saturada de sal de cocina. La figura 4.20 muestra la imagen térmica de un recipiente con agua potable y con una disolución saturada de NaCl en ebullición. Claramente se observa que la presencia de NaCl aumenta aproximadamente en 10 °C la temperatura de ebullición del agua. Este fenómeno se puede explicar a partir del efecto de la temperatura y la concentración en el potencial químico del solvente, como se explica a continuación.

En el punto de ebullición del agua pura los potenciales químicos del agua en estado líquido y gaseoso deben ser iguales, por tanto, se debe cumplir la siguiente igualdad:

$$\mu_{H_2O,g}(p, T^*) = \mu_{H_2O,l}(p, T^*) \quad \text{Ec.4.22}$$

donde \* denota propiedades para la sustancia pura. En el punto de ebullición de una disolución de un soluto no volátil se debe cumplir la igualdad:



**Figura 4.20.** Imágenes térmicas del agua potable de Bogotá en ebullición en una olla a 0,754 bar (izquierda) y de una disolución al 28 % (p/p) de NaCl (derecha)

$$\mu_{H_2O,g}(p, T) = \mu_{H_2O,l}(p, T) + RT \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec. 4.23}$$

Restando la ecuación 4.22 de la ecuación 4.23 se obtiene:

$$\mu_{H_2O,g}(p, T) - \mu_{H_2O,g}(p, T^*) = \mu_{H_2O,l}(p, T) - \mu_{H_2O,l}(p, T^*) + RT \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec. 4.24}$$

Teniendo en cuenta la siguiente relación termodinámica:

$$d\mu_i = -\frac{\partial}{\partial n_i}[S_{p,n_i}]dT = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_p dT = -S_m dT \quad \text{Ec. 4.25}$$

se obtiene:

$$-S_{m,H_2O,g} \Delta T = -S_{m,H_2O,l} \Delta T + RT \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec. 4.26}$$

$$-(S_{m,H_2O,g} - S_{m,H_2O,l}) \Delta T = RT \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec. 4.27}$$

$$-(\Delta S_{m,vap}) \Delta T = RT \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec. 4.28}$$

Teniendo en cuenta que la entropía de vaporización es igual a la entalpía de vaporización dividida en la temperatura de ebullición se llega a la siguiente ecuación:

$$-\left(\frac{\Delta H_{m,vap}}{T_{ebullición}}\right) \Delta T = RT \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec. 4.29}$$

Cuando la variación de temperatura es pequeña la ecuación anterior se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\Delta T \approx -\frac{RT_{ebullición}^2}{\Delta H_{m,vap}} \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec.4.30}$$

Utilizando la aproximación de que  $\ln(x_{H_2O}) = -x_{soluta}$  finalmente se llega a:

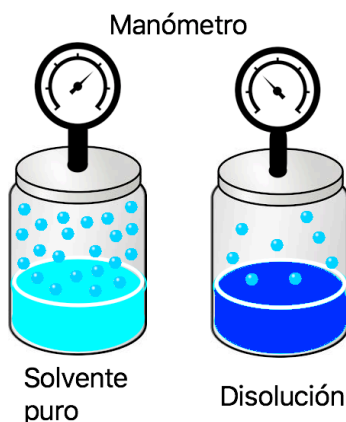
$$\Delta T \approx \frac{RT_{ebullición}^2}{\Delta H_{m,vap}} x_{soluta} \quad \text{Ec.4.31}$$

Debido a que la entalpía de vaporización es positiva, la ecuación anterior muestra que incrementar la concentración del soluto repercute en un incremento del punto de ebullición. Por otro lado, se debe tener en cuenta que esta ecuación es solo válida a bajas concentraciones de soluto en las que el potencial químico del agua depende del logaritmo de su fracción molar, o en otras palabras se comporta como una solución ideal.

## Descenso de la presión de vapor

La presión de vapor es una propiedad intensiva que identifica la condición de equilibrio líquido-gas o sólido-gas a una temperatura dada. Es también una constante que identifica el equilibrio dinámico entre el proceso de evaporación y condensación (para formar un líquido o un sólido). En el equilibrio líquido-gas de una sustancia pura el potencial químico de ella

debe ser igual en las dos fases. De este modo, si se disuelve un soluto no volátil en un solvente, disminuye el potencial químico de las moléculas del solvente con respecto al potencial químico de estas moléculas en la fase gaseosa. Como consecuencia de esto, para regresar a la condición de equilibrio debe disminuir el potencial químico de la fase gaseosa, lo cual se hace disminuyendo su presión de vapor (figura 4.21).



**Figura 4.21.** Descenso de la presión de vapor debido a la presencia de un soluto no volátil

Cuando el solvente está puro la condición de equilibrio líquido-gas está dado por la ecuación:

$$\mu_{H_2O,g}(P^*, T) = \mu_{H_2O,l}(P^*, T) \quad \text{Ec. 4.32}$$

donde  $P^*$  hace referencia a la presión de vapor del líquido puro. La condición de equilibrio entre el solvente y su vapor cuando está presente un soluto no volátil va a estar dada por la ecuación:

$$\mu_{H_2O,g}(P, T) = \mu_{H_2O}(P, T) + RT \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec. 4.33}$$

Restando la ecuación 4.32 de la ecuación 4.33 se llega a:

$$\mu_{H_2O,g}(P, T) - \mu_{H_2O,g}(P^*, T) = \mu_{H_2O}(P, T) - \mu_{H_2O,l}(P^*, T) + RT \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec. 4.34}$$

El efecto de la presión en el potencial químico está dado por la ecuación (ver capítulo de termodinámica):

$$d\mu_i = \frac{\partial}{\partial n_i} [V_{T,n_i}] dp = \left( \frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_T dp = V_m dp \quad \text{Ec. 4.35}$$

Utilizando la ecuación 4.35, la ecuación 4.34 se transforma en:

$$V_{m,H_2O,g}\Delta P = V_{m,H_2O,l}\Delta P + RT \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec. 4.36}$$

$$\Delta P(V_{m,H_2O,g} - V_{m,H_2O,l}) = +RT \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec. 4.37}$$

Ya que el volumen molar del gas es mucho mayor que el volumen molar de la fase líquida la ecuación anterior se puede aproximar a:

$$\Delta P(V_{m,H_2O,g}) \approx RT \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec. 4.38}$$

$$\Delta P \approx \frac{RT \ln(x_{H_2O})}{(V_{m,H_2O,g})} \quad \text{Ec. 4.39}$$

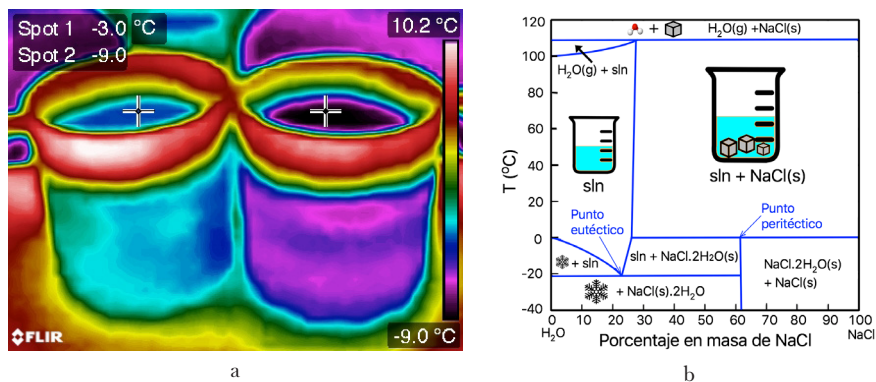
$$\Delta P \approx P^* \ln(x_{H_2O}) \approx -P^* x_{soluta} \quad \text{Ec. 4.40}$$

La ecuación anterior muestra que, efectivamente, un aumento de la concentración del soluto lleva a una disminución de la presión de vapor, ya que el  $\Delta P$  es negativo.

## Descenso crioscópico

El hecho de que el punto de fusión disminuya a medida que aumenta la concentración de soluto tiene muchas aplicaciones prácticas. Por ejemplo, los automóviles utilizan un intercambiador de energía en forma de calor, el radiador, para mantener refrigerado el motor. Este dispositivo utiliza un fluido refrigerante que generalmente es agua pura, pero, en los países en los que hay estaciones, durante el invierno, se congelaría el agua y no se podría refrigerar el motor del automóvil eficientemente y, por tanto, no funcionaría. Para resolver este problema se utiliza una mezcla de agua y etilenglicol cuyo punto de fusión es inferior a  $-30^\circ\text{C}$ .

También en invierno, y especialmente cuando hay fuertes nevadas, se esparce sal en las carreteras para formar disoluciones con agua que tienen menor punto de fusión que el agua pura (figura 4.22) y, por tanto, el hielo se forma a temperaturas inferiores a  $0^\circ\text{C}$ . Si no se hiciera esto la cantidad de accidentes de tránsito aumentaría por la dificultad que tienen los autos para frenar sobre el hielo, que tiene coeficientes de fricción muy bajos. Algunos organismos que viven en zonas muy frías producen una mayor cantidad de sustancias, como sorbitol y glicerol, que evitan que sus fluidos corporales se congelen y se produzca la muerte del organismo.



**Figura 4.22.** a) Imágenes térmicas de vasos de vidrio que contienen hielo en equilibrio con agua líquida (agua potable de Bogotá) sin NaCl (izquierda) y con 8% NaCl p/p (derecha). b) Diagrama de fase sólido-líquido de mezclas de  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$

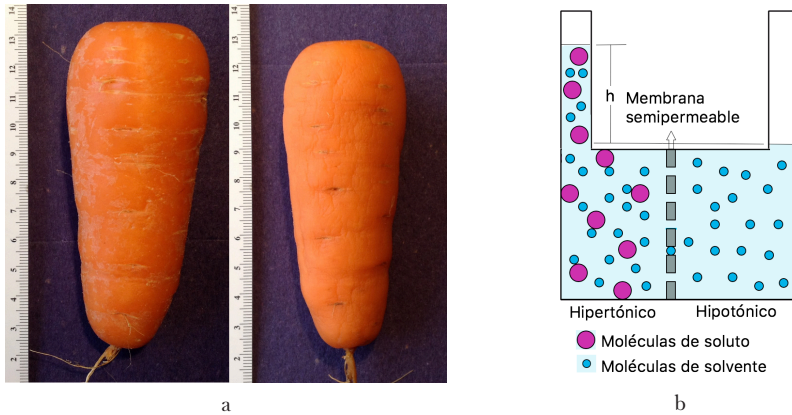
Fuente: [59, p. 64; 60, V4, p. 235].

Como ejercicio, trata de deducir la ecuación que describe el descenso crioscópico siguiendo una línea argumentativa similar a la utilizada para la ecuación que describe el ascenso ebulloscópico.

En el diagrama de fase mostrado en la figura 4.22b se observa cómo disminuye el punto de fusión del agua a medida que aumenta la concentración de NaCl hasta que se llega al punto eutéctico ( $-21,1\text{ °C}$  y una composición de 23,3% de NaCl), que es el cual en que se forman simultáneamente dos sólidos puros, agua y  $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y corresponde a la mezcla con menor punto de fusión.

## Ósmosis

Un fenómeno muy común en la vida cotidiana es el proceso de ósmosis.<sup>86</sup> Cuando, por ejemplo, una zanahoria fresca se deja un tiempo prolongado inmersa en una solución salina muy concentrada se observa que esta se deshidrata (figura 4.23a). Por el contrario, cuando se sumerge una naranja, por ejemplo, en agua pura se observa que esta se hidrata y se hincha. Este transporte de agua a través de una membrana semipermeable (que en los casos anteriores es la cascara de las frutas o tubérculos que permiten el paso de agua mucho mejor que el paso de iones u otras moléculas orgánicas) es lo que se conoce como el fenómeno de ósmosis.



**Figura 4.23.** a) Imágenes de una zanahoria fresca (izquierda) y después de 48 horas de estar inmersa en una solución saturada de NaCl (derecha). b) Esquema del proceso de ósmosis a través de una membrana semipermeable

Si se supone que se tiene un dispositivo como el que se muestra en la figura 4.23b en el que hay dos compartimentos separados por una membrana que tan solo permite el paso de agua y se coloca en cada compartimiento una disolución de distinta concentración de un soluto no volátil de tal modo que la altura del líquido sea igual en tiempo cero, se va a observar que con el tiempo va a haber un flujo de agua desde el compartimiento que contenga la disolución más diluida al compartimiento que contenga la solución más concentrada. Ahora vamos a explicar por qué ocurre esto.

Al principio la presión a ambos lados es la misma ya que se supone que las disoluciones son lo suficientemente diluidas, o de concentración similar, como para que no haya una diferencia de densidad significativa entre ambos compartimentos. El hecho de que haya una diferencia de concentración en ambas disoluciones hace que exista una diferencia de potencial químico del agua a ambos lados de la membrana; el potencial químico del agua va a ser mayor en la disolución menos concentrada de soluto. En este sentido la fuerza motriz para la ósmosis es la diferencia de potencial químico, como ocurre con la difusión. En ambos procesos los sistemas tienden a igualar el potencial químico de las distintas especies presentes en todo el espacio que ocupe la disolución.

*Es importante entender que tanto la ósmosis como la difusión no ocurren porque haya una fuerza (una masa por una aceleración) que mueva las partículas de un lado al otro, simplemente el movimiento aleatorio de las moléculas es lo que hace que tiendan a distribuirse homogéneamente en el espacio, de tal modo que no haya gradientes de potencial químico.*

Una vez empiece a aumentar el nivel del líquido en el compartimiento con la disolución más concentrada (figura 4.23b) se empieza a generar una diferencia de presión hidrostática que va a tender a inyectar agua al

compartimiento que contiene la disolución más diluida. Con el tiempo el transporte de agua debido a la diferencia de potencial químico (concentración) se iguala al transporte de agua debido a la diferencia de presión. Cuando se alcanza el estado estacionario el sistema se mantiene estable en el tiempo. A esta diferencia de presión alcanzada en el estado estacionario se le llama presión osmótica ( $\pi$ ). Este estado no se puede confundir con un estado de equilibrio ya que existe una diferencia de presión que puede ocasionar la ruptura de la membrana. Es necesario recordar que un estado de equilibrio es aquel en el cual no hay gradientes de presión, potencial químico y temperatura.

En este estado estacionario el potencial químico del agua debe ser igual a ambos lados de la membrana; por tanto, debe cumplirse la ecuación:

$$\mu_{H_2O}(P, T) = \mu_{H_2O}(P + \pi, T) + RT \ln(x_{H_2O}) \quad \text{Ec. 4.41}$$

El efecto de la presión en el potencial químico está dado por la ecuación:

$$d\mu_i = \frac{\partial}{\partial n_i} [V_{T, n_i}] dp = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_T dp = V_m dp \quad \text{Ec. 4.42}$$

$$\mu_i(P + \Delta P) - \mu_i(P) = V_m \Delta P \quad \text{Ec. 4.43}$$

De este modo la ecuación 4.41 se convierte en:

$$-RT \ln(x_{H_2O}) = V_{m, H_2O} \pi \quad \text{Ec. 4.44}$$

$$-RT \ln(1 - x_{soluto}) = V_{m, H_2O} \pi \quad \text{Ec. 4.45}$$

Cuando la fracción molar del soluto es baja, la anterior ecuación se puede aproximar a:

$$RT x_{soluto} \approx V_{m, H_2O} \pi \quad \text{Ec. 4.46}$$

$$RT \frac{n_{soluto}}{n_{H_2O} + n_{soluto}} \approx V_{m, H_2O} \pi \quad \text{Ec. 4.47}$$

$$\pi \approx CRT \quad \text{Ec. 4.48}$$

La ecuación anterior supone que el volumen molar del agua no cambia con la presión y con la composición, lo que es falso en la mayoría de casos.



## Fases iónicas

La materia tiene propiedades muy distintas si se presenta en forma de sistemas conformados por moléculas neutras, o átomos, o por iones (figura 4.24). Por ejemplo, los plasmas (gases ionizados) se comportan muy distinto a un gas compuesto por átomos o moléculas neutras. Los plasmas no siguen la ecuación de gases ideales, son buenos conductores de la electricidad, la radiación electromagnética en equilibrio térmico con ellos es distinta a la del cuerpo negro y se pueden autoorganizar para formar corrientes eléctricas en direcciones definidas (figura 4.24a). Es curioso lo poco que la gente sabe de los plasmas a pesar del hecho de ser el estado de la materia bariónica (materia hecha por átomos) más abundante de la naturaleza (ya que las estrellas son plasmas).

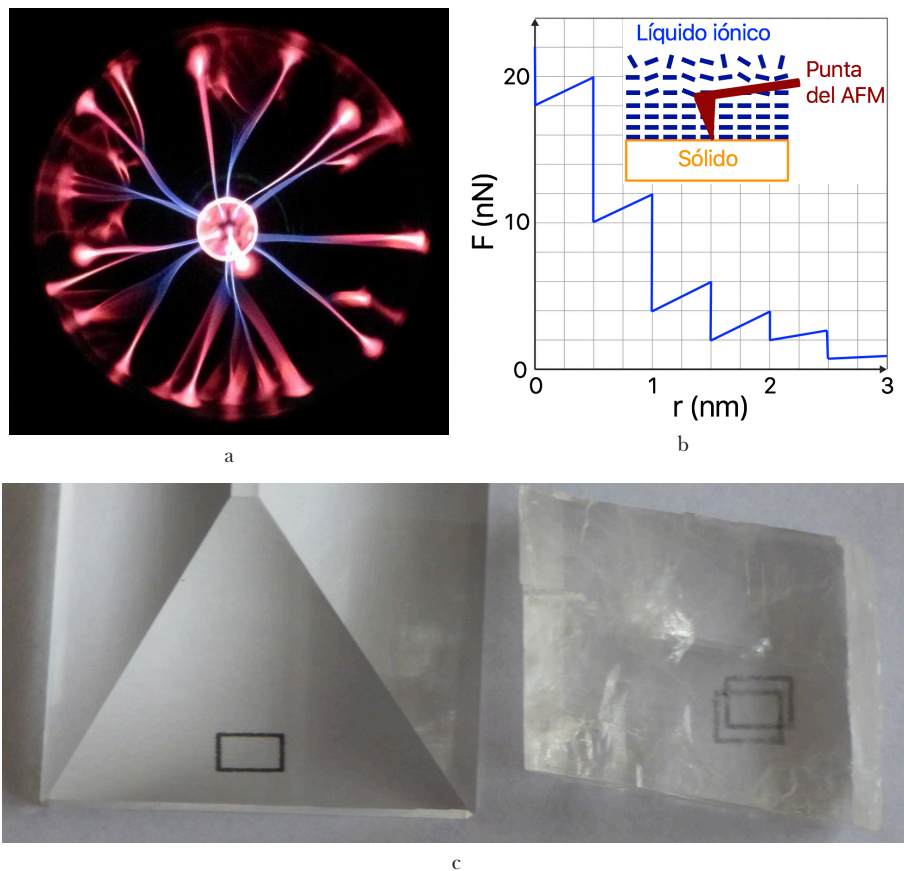
Los sólidos son clasificados en sólidos metálicos, iónicos, covalentes y moleculares dependiendo de si sus propiedades se explican mejor mediante la asociación de átomos de elementos metálicos, de iones, de átomos de elementos no metálicos o de moléculas neutras (poco polares), respectivamente. Por ejemplo, los sólidos metálicos son buenos conductores de la electricidad y de la energía en forma de calor, son resistentes, maleables y se oxidan fácilmente.

Los sólidos iónicos están formados por átomos de electronegatividades muy distintas, lo que hace que los enlaces sean altamente polares (enlaces iónicos). Una visión muy simple, pero útil, es considerar los sólidos iónicos como si estuvieran formados por cationes y aniones que se atraen a grandes distancias por fuerzas *coulómbicas* (que son proporcionales a  $1/r^2$ ). En este punto debe quedar claro que en todos los estados de la materia hay tanto fuerzas de atracción como de repulsión eléctrica entre los átomos. Por ejemplo, los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  a grandes distancias interactúan como si se comportaran como partículas puntuales cargadas, pero a cortas distancias la repulsión electrostática entre los núcleos y entre las nubes electrónicas de los átomos prima sobre las fuerzas de atracción ion-ion. *Un error común es pensar que solo hay fuerzas de atracción entre los átomos.*

Los sólidos de red covalente se pueden ver como una gran molécula compuesta por átomos no metálicos y de electronegatividades similares como el diamante, el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), el nitruro de boro y el carburo de silicio. Estos sólidos suelen ser duros, tener puntos de fusión muy altos, tener estructuras cristalinas poco compactas y su solubilidad en agua es muy baja.

Los sólidos moleculares se pueden ver como formados por ensamblajes de moléculas individuales cuyas energías de asociación son muy bajas y son el resultado de interacciones tipo Van der Waals. Cristales de yodo y ácido benzoico son ejemplos de este tipo de sólidos. Estos sólidos tienen

bajo punto de fusión, alta presión de vapor y, en general, sus propiedades mecánicas los hacen poco útiles como materiales.

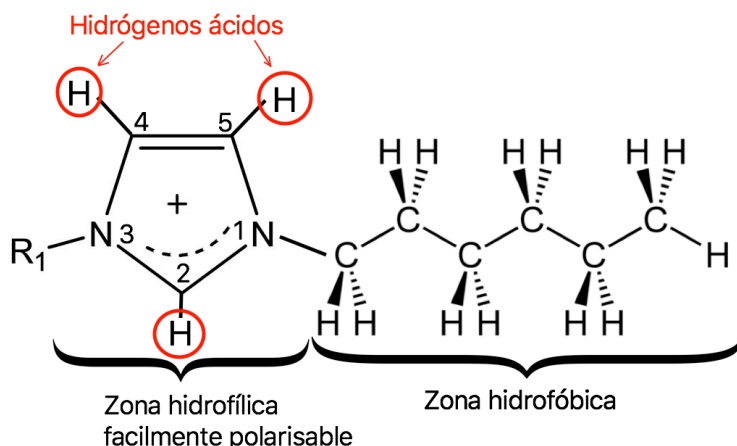


**Figura 4.24.** Fases compuestas por iones. a) Plasma, lámpara plasma que muestra el comportamiento de un gas ionizado. b) Líquidos iónicos, estos líquidos presentan una estructura altamente organizada en la interfaz líquido/sólido lo que se manifiesta en el comportamiento periódico de la fuerza de aproximación en función de la distancia a la superficie de una punta de AFM. c) Sólidos iónicos, estos compuestos son altamente anisotrópicos y algunos de ellos presentan birrefringencia como el carbonato de calcio (derecha). La imagen muestra cómo se ve un rectángulo a través de un prisma de acrílico (izquierda) y a través de un cristal de carbonato de calcio (derecha)

Por su parte, los líquidos se pueden dividir en líquidos moleculares, sales fundidas y líquidos iónicos. Los solventes moleculares son aquellos compuestos por moléculas neutras como el benceno o el acetonitrilo. Las sales fundidas son compuestos iónicos que se encuentran en estado líquido por estar por encima de su punto de fusión, como el NaCl fundido (punto de fusión:  $801\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). En estos medios la única interacción significativa a larga

distancia es la *coulómbica*. Debido a las altas temperaturas de fusión, reactividad y viscosidad, las sales fundidas no son muy útiles como solventes para efectuar reacciones químicas, pero sí son útiles para llevar a cabo la electrólisis y obtener de este modo elementos puros como gas cloro o sodio metálico a partir de NaCl fundido.

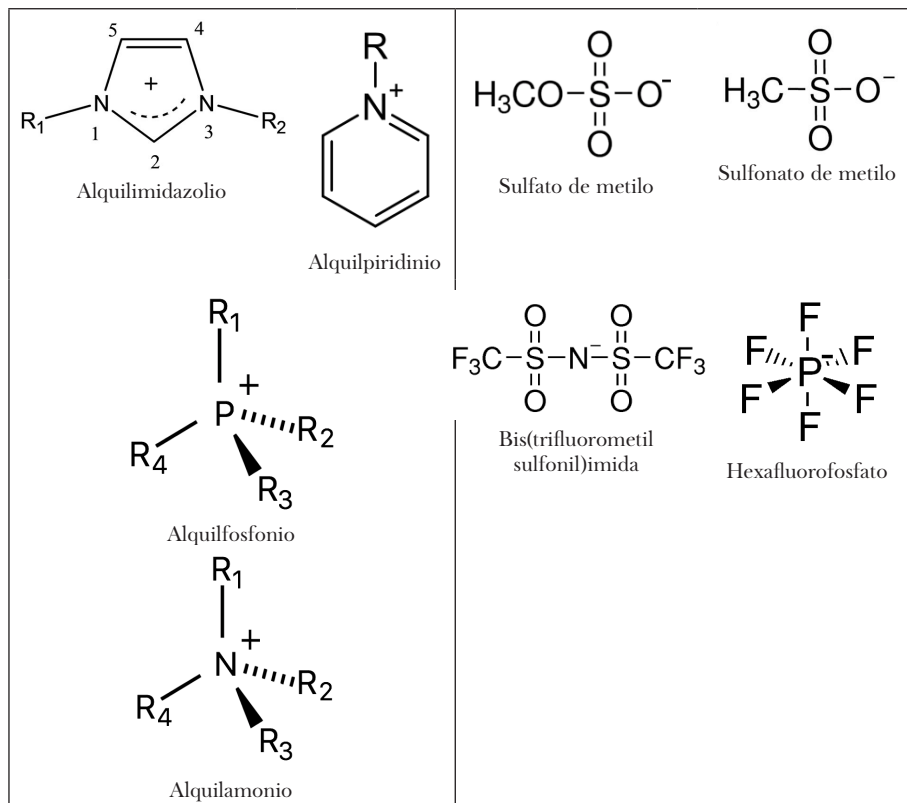
Por otro lado, los líquidos iónicos [61, 62] (LI) son sales que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente (por debajo de 100 °C), y cuyos cationes y aniones pueden interactuar entre sí o con solutos mediante un conjunto mucho más amplio de interacciones eléctricas como puentes de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas, interacciones que involucren dipolos e interacciones de Van der Waals (figura 4.25). Este último hecho hace que la polaridad de los LI sea muy variada. Se pueden sintetizar líquidos iónicos con polaridades mayores que la del agua o similares a la del benceno.



**Figura 4.25.** Características del ion imidazolio. Dependiendo de los sustituyentes este ion puede presentar interacciones hidrofóbicas, hidrofílicas, puentes de hidrógeno, ion-ion, dipolo-dipolo e interacciones tipo Van der Waals. Además, puede tener hidrógenos ácidos

En general, los LI están compuestos de cationes orgánicos como lo son el alquilpiridinio, alquilimidazolio, alquilfosfonio y el alquilamonio, que se combinan con aniones orgánicos o inorgánicos tales como el hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, acetato, nitrato o el  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (figura 4.26). Estos líquidos se caracterizan por su baja volatilidad, no inflamabilidad, estabilidad química y térmica, capacidad para disolver compuestos orgánicos e inorgánicos y una alta conductividad eléctrica. Estas características los hacen solventes apropiados para hacer procesos químicos de bajo impacto ambiental en comparación a los solventes moleculares que, en general, son muy nocivos para el medio ambiente. La principal ventaja como medio para llevar a cabo reacciones químicas de los LI, con respecto a los solventes moleculares, es

que los LI se pueden sintetizar de acuerdo con las necesidades de la reacción que se pretenda llevar a cabo. En este sentido se puede modular la polaridad del LI, su carácter ácido, su conductividad, viscosidad, etc., pero lo más importante es que se pueden diseñar LI que solubilicen cualquier molécula. Hay LI iónicos capaces de solubilizar lignocelulosa [63, p. 257], proteínas en forma nativa [64, p. 4494] y una gran variedad de complejos de coordinación [65, p. 2459] que se pueden utilizar como catalizadores.



**Figura 4.26.** Ejemplo de algunos cationes y aniones usados para sintetizar líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son líquidos a temperatura ambiente por varias razones. Ya que, en general, los LI están compuestos por cationes y aniones monovalentes de gran volumen, la densidad de carga es baja y la distancia de máxima aproximación (o de enlace) es grande y, por tanto, la energía de enlace es baja. La energía disponible a temperatura ambiente es suficiente para sacar algunos iones del pozo de potencial y permitir que tengan libre movimiento a través de la fase, lo que los convierte en un líquido. La presión de vapor de los líquidos iónicos es baja debido a su alto peso molecular y su viscosidad es alta debido a que los iones pueden ser asimétricos

o alargados que, junto con el hecho de tener interacciones a largo alcance entre iones, incrementa la transferencia de momento entre los iones que conforman los LI.

## Preguntas y ejercicios

1. ¿Qué es un sólido?
2. ¿Qué es un líquido?
3. ¿Qué es un líquido iónico?
4. ¿Por qué decir que “la energía superficial se debe al hecho de que existen fuerzas no compensadas en la interfaz a la que están sometidas las moléculas” es incorrecto?
5. ¿Qué es la polaridad de un solvente? Escriba tres solventes en los cuales la glucosa sea altamente soluble.
6. De los siguientes compuestos, ¿cuáles pueden formar enlaces de hidrógeno?: benceno, alcohol etílico, butano amina, fenol y nitrobenceno.
7. La entalpía de disolución del clorato de potasio es de  $+41,38 \text{ kJ mol}^{-1}$  y su solubilidad es de  $7,31 \text{ g}/100 \text{ ml}$ . Explique por qué la solubilidad del  $\text{KClO}_3$  es tan alta en agua a pesar de que el proceso de disolución es endotérmico.
8. ¿Por qué las energías de solvatación de los cationes son más altas que las de los aniones de la misma carga absoluta?
9. Calcule la presión de vapor de una solución que contiene 8 g de glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) disueltos en 50 g de agua a  $25^\circ\text{C}$ . La presión de vapor de agua pura a  $25^\circ\text{C}$  es  $31,699 \text{ hPa}$ .
10. Calcule cuánto asciende el agua al interior de un capilar, colocado en posición vertical y de 0,2 mm de diámetro, al poner en contacto uno de sus extremos con agua pura.
11. ¿Cuál es el punto de ebullición a 1 bar de una solución acuosa de NaCl cuya concentración en fracción molar de 0,02?
12. ¿Qué es presión osmótica y cuál es su origen?
13. Una muestra de hemoglobina de peso de 0,500 g se disolvió en agua para hacer una solución de 100 ml. La presión osmótica de la solución se midió a  $25^\circ\text{C}$  y se halló un valor de 18 hPa. ¿Cuál es el peso molecular de la hemoglobina?
14. ¿Cuál es la presión osmótica y osmolaridad de una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,001 M? La osmolaridad es el número de moles de partículas por litro de solvente. Se entiende como partícula cualquier ion o molécula individual que esté presente en forma solvatada.

15. ¿Cuál es la presión osmótica y osmolaridad de una disolución de ácido acético 0,001 M? El pKa del ácido acético es de 4,8.
16. ¿Qué propiedades tienen las fases iónicas?

Capítulo *cinco*

# Introducción al estudio del estado sólido





## Objetivo de aprendizaje

En este capítulo se hará una introducción de algunas propiedades básicas de los sólidos y de algunos modelos físicos que tratan de explicarlas. Se espera que, al leer este capítulo y reflexionar sobre los distintos conceptos, el lector tenga una visión global de las propiedades más relevantes de las sustancias (homogéneas y heterogéneas) en estado sólido.

## Introducción

En capítulos anteriores se han discutido algunas propiedades de los gases y los líquidos y se han introducido algunas características de los sólidos, pero para dar una visión más general sobre los principios básicos (seleccionados según la experiencia del autor de este texto) que rigen el comportamiento de los distintos estados de la materia se debe hablar un poco más de las propiedades de los sólidos. Más específicamente se hablará a continuación de las propiedades de los sólidos que los hacen útiles como materiales en ingeniería.

Para comenzar se podría decir que un material es una sustancia pura o una mezcla en estado sólido, y algunas veces en estado líquido, que cumple una función específica en una construcción, máquina, herramienta, instrumento artístico, elemento deportivo, prenda de vestir, alguna obra de arte, etc., cuyo fin es satisfacer una necesidad humana, estimular los sentidos o expresar un sentimiento artístico. En otras palabras, se podría decir que el hombre hace cosas utilizando materiales que cumplen una función y estos en lo posible deben ser estables en el tiempo, baratos, de bajo impacto al medioambiente y agradables para el ser humano.

Una particularidad de los sólidos es que pueden tener muchas estructuras estables y metaestables. Estas últimas son aquellas que no corresponden a la estructura más estable, que es a su vez la correspondiente a la de mayor entropía. Ya se ha discutido el ejemplo del carbono que tiene muchos alótropos, pero también está el caso de las aleaciones que en la mayoría de los casos no están en su forma más estable, como el acero austenítico, que a condiciones ambientales no es la forma estable (su forma más estable es el ferrítico [figura 5.1]), pero el hecho de que la cinética para convertirse en la forma estable es muy lenta hace que el material se pueda usar por mucho tiempo (décadas o siglos) sin que pierda las propiedades por las cuales fue seleccionado para hacer parte del elemento útil para el hombre.

En general, las propiedades de los sólidos van a depender principalmente de su composición, estructura cristalina, estructura de grano, condiciones físicas y ambientales a las que esté sometido y su historia [66]. Se puede hablar de la estructura de un sólido a distintas escalas tales como: atómica o cristalina (que trata de la composición y organización de los átomos y moléculas y de las características de los enlaces químicos), microscópica (composición de granos y fases sólidas presentes) y macroscópica (su apariencia a simple vista).

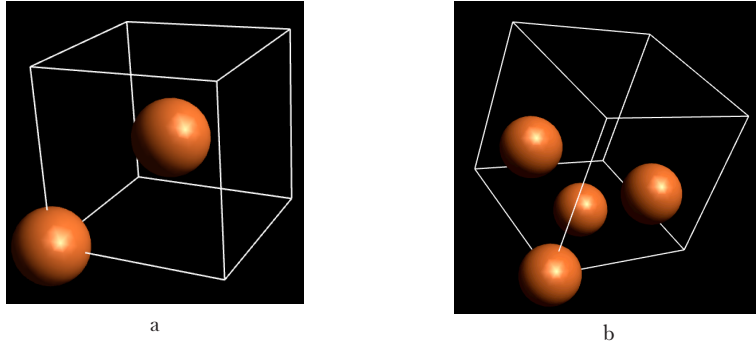
La estructura (interna y superficial) y las propiedades de un sólido dependen del proceso mediante el cual se sintetizó y de la historia del material. Un material de la misma composición, pero sometido a ambientes muy distintos de presión, temperatura, estrés mecánico, a algún tipo de radiación electromagnética o ultrasonido, a campos magnéticos o eléctricos, etc., va a tener propiedades eléctricas, mecánicas u ópticas muy distintas.

Los sólidos cristalinos (figura 5.1) son sistemas anisotrópicos, en general. Esto significa que propiedades tales como la magnetización (momento magnético), conducción eléctrica, la difusión o la propagación de fracturas son dependientes de la dirección que se esté estudiando. Por otro lado, las distintas caras cristalográficas de los cristales tienen estructuras y energías superficiales muy distintas, lo que hace que la reactividad de ellas sea muy distinta. Aún más, una misma cara cristalográfica tiene distintos entornos químicos a escala atómica como terrazas, pasos, esquinas, huecos superficiales, etc. cuya reactividad a la vez es muy distinta (figura 5.2).

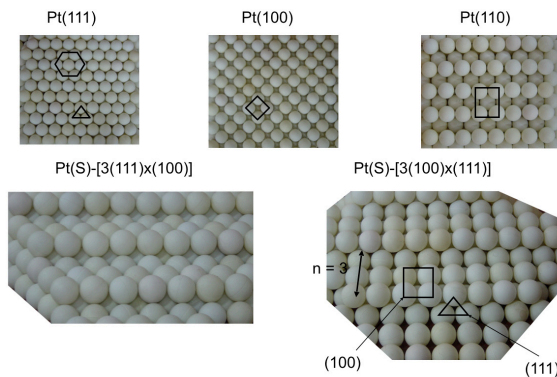
La figura 5.1 muestra la disposición de los átomos en la celda unitaria<sup>87</sup> cuando el hierro tiene la estructura alfa (ferrítica) o la gamma (austenítica). El cambio en la disposición de los átomos hace que la estructura gamma sea mucho más resistente que la estructura alfa. Por otro lado, la figura 5.2 muestra la disposición de los átomos de Pt en distintas caras cristalográficas. Esta disposición de los átomos hace que estas caras tengan propiedades

87 La celda unitaria es la mínima estructura atómica que al ser replicada en todas las direcciones forma la estructura cristalina del sólido. Para ver cómo se nombran los planos usando los índices de Miller vea el siguiente video: <https://www.youtube.com/watch?v=1TG456bpUk4>. (último acceso 15.06.2021)

químicas muy distintas. Las superficies Pt(111) y Pt(110) son buenos catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno y la oxidación de monóxido de carbono, respectivamente.



**Figura 5.1.** Celdas unitarias del hierro en su forma cristalina. a) Cúbica centrada en el cuerpo, alfa o ferrítico. b) Cúbica centrada en la cara, gamma o austenítico. Las bolas muestran la posición relativa de los átomos en la celda unitaria



**Figura 5.2.** Representación de la organización de los átomos de platino en distintas caras cristalográficas de la estructura cúbica centrada en la cara

## Propiedades mecánicas de los materiales

Para comenzar, analicemos las propiedades de los materiales que los hacen útiles para la construcción de obras civiles (como edificios, puentes, casas, etc.) o para hacer herramientas. En primer lugar, es posible preguntarse cuáles han sido los criterios que ha utilizado el hombre a lo largo de la historia para seleccionar los materiales para construir casas, pirámides o edificios, por ejemplo (figura 5.3).



**Figura 5.3.** Fotografías de Chichén Itzá y Nueva York en el 2015

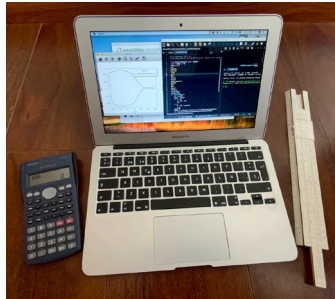
La especie humana ha utilizado las rocas para construir viviendas o herramientas aprovechando su fácil consecución, la dureza de estas y su resistencia a la corrosión. Las construcciones y herramientas de acero se empezaron a hacer cuando el hombre encontró meteoritos con alto contenido de hierro, pero especialmente cuando fue capaz de extraer el hierro de los minerales de hierro (óxidos especialmente). Una vez se tiene el hierro elemental se pueden hacer distintos aceros y algunos de ellos presentan una alta resistencia mecánica.

Un rascacielos no se puede construir únicamente en roca ya que sería muy pesado, poco flexible (lo que es muy importante para resistir los vientos y movimientos telúricos) y frágil. Por eso estos edificios están contruidos en acero, ya que este material es muy resistente y flexible, pero tiene el problema de ser susceptible a distintos tipos de corrosión. El acero permitió hacer construcciones con mayor espacio interior y más iluminadas, al necesitarse columnas y vigas más delgadas. Se puede comparar, por ejemplo, una catedral románica con un edificio moderno.

Los materiales cerámicos (generalmente compuestos por óxidos o sales de elementos metálicos) son muy útiles para hacer utensilios de cocina por su resistencia a las altas temperaturas y porque, en general, no desprenden sustancias tóxicas a los alimentos. Por otro lado, los vidrios (compuestos de óxido de silicio y distintas sales) al ser transparentes son útiles para iluminar recintos cerrados utilizando la luz natural.

*La corrosión es el proceso mediante el cual se alteran las propiedades (principalmente mecánicas) de un material debido a la interacción con el medio ambiente que lo circunda.* De este modo, los minerales se corroen por procesos de disolución a un pH desfavorable, el acero generalmente se corroe por oxidación o por un proceso de reducción de agua a hidrógeno y las transformaciones de fase y la difusión son un problema común de corrosión en los materiales cerámicos.

El hombre a lo largo de su historia ha utilizado distintos materiales, naturales o artificiales, para mejorar el desempeño de las máquinas y herramientas. Piénsese, por ejemplo, en las máquinas para hacer cálculos. Es posible hacer operaciones matemáticas con reglas de cálculo, máquinas sumadoras o computadores (figura 5.4). Aquí se puede ver claramente la transición desde máquinas analógicas, a mecánicas y finalmente a digitales. Las primeras se pueden hacer con materiales naturales y con un conocimiento tan solo de la aritmética, las máquinas mecánicas necesitan nuevos materiales artificiales (como aleaciones y materiales compuestos) y se requiere de conocimientos de mecánica clásica o de mucha experiencia, para hacer un diseño apropiado de estas. Por el contrario, las máquinas digitales, como los computadores personales, requieren para su construcción conocimientos avanzados en matemáticas y física moderna (de mecánica cuántica, más específicamente).



**Figura 5.4.** Diferentes máquinas utilizadas a lo largo de la historia para hacer cálculos matemáticos

Los sistemas de transporte (figura 5.5), han evolucionado desde diseños pesados, poco aerodinámicos, poco resistentes, de alto consumo de combustible y sin mayores accesorios a máquinas capaces de ir a alta velocidad, resistir mayores impactos y vibraciones, económicas, de bajo consumo de combustible y con muchos accesorios (como controles electrónicos de uso de combustible o de frenado).



**Figura 5.5.** Diferentes medios de transporte utilizados a lo largo de la historia. Observe los distintos materiales que fueron utilizados para su construcción

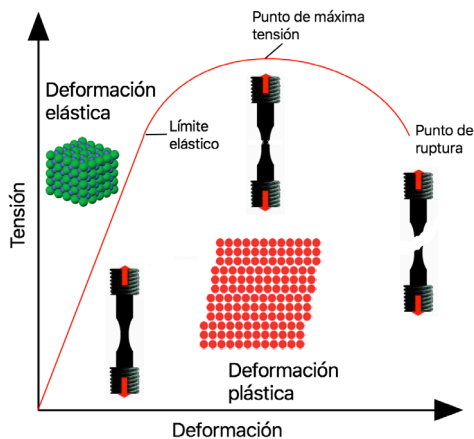
Definición de algunas propiedades mecánicas de los materiales:

- La dureza de un material está relacionada con su capacidad para impedir ser perforado o penetrado por un elemento extraño.
- La resistencia está relacionada con la capacidad para resistir una tensión (un estiramiento o tracción).
- La tenacidad depende de la energía necesaria para romper el material.

Todas estas propiedades tienen que ver con la composición y organización de los átomos, moléculas y partículas al interior del material.

La figura 5.6 muestra los resultados de un ensayo de tracción que determina cuánta tensión (fuerza por unidad de área) hay que aplicar a un material para inducir una elongación de él. A bajas elongaciones, la tensión se comporta de manera lineal con la deformación, este comportamiento es lo que se conoce como ley de Hooke. Esta zona lineal se llama zona de deformación elástica y desde el punto de vista microscópico corresponde a cambios en la longitud de enlace entre los átomos que conforman el material sin que haya ruptura o modificación de los enlaces químicos. Cuando el comportamiento deja de ser lineal, y hasta el punto de ruptura, la deformación del material es plástica. Esto quiere decir que la deformación no es reversible, sino que es permanente debido al desplazamiento de un plano cristalográfico sobre otro (a expensas de la ruptura de unos enlaces y la formación de otros) o a la propagación de fracturas.

Toda el área bajo la curva de esfuerzo-deformación es la energía de ruptura (energía necesaria para romper el material). Se dice que el material es más tenaz en la medida que la energía de ruptura sea mayor y es más resistente en la medida que el punto de máxima tensión sea mayor.



**Figura 5.6.** Esquema de la curva esfuerzo vs. deformación para un material

# Propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales

En primer lugar, hay que dejar claro que las propiedades eléctricas de los materiales son propiedades emergentes, esto quiere decir que no se pueden explicar tan solo a partir de las propiedades de los átomos que componen el material, sino que hay que recurrir a las propiedades del sistema como un todo [67].

Las ecuaciones de Maxwell sintetizan las leyes del electromagnetismo clásico. Estas leyes ven los fotones como ondas electromagnéticas y son incapaces de dar cuenta de los fenómenos cuánticos como la existencia del espín o del comportamiento corpuscular de la radiación electromagnética. Por tanto, para entender las propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas de los materiales es necesario recurrir tanto a la mecánica cuántica como a la electrodinámica. De hecho, hay una teoría llamada electrodinámica cuántica que trata de unificar estas dos teorías. Las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de los materiales son un ejemplo claro de cómo las leyes de la mecánica cuántica se hacen evidentes en procesos comunes de nuestra vida cotidiana.

## Introducción a las ecuaciones de Maxwell

Las ecuaciones de Maxwell<sup>88</sup> son un conjunto de cuatro ecuaciones que describen los fenómenos electromagnéticos clásicos. Estas ecuaciones necesariamente implican un comportamiento ondulatorio de la radiación electromagnética y, por tanto, son incapaces de explicar el comportamiento corpuscular de los fotones (por ejemplo, en el efecto fotoeléctrico) y la existencia de momentos magnéticos asociados al espín. James Clerk Maxwell fue capaz de sintetizar o resumir en pocas ecuaciones los resultados experimentales de muchos científicos que trabajaron por décadas en las propiedades eléctricas y magnéticas de la materia como Ørsted, Coulomb, Gauss, Ampère, Faraday y otros más. Estas ecuaciones introducen de una manera matemática el concepto de campo,<sup>89</sup> que Faraday había desarrollado de manera intuitiva, e introducen los conceptos de corriente de desplazamiento, flujos magnéticos y eléctricos, y unifica los campos eléctricos y magnéticos en un solo concepto: el campo electromagnético.

88 <https://www.youtube.com/watch?v=kx20kG6m-JA> (último acceso 15.06.2021)

89 <https://www.youtube.com/watch?v=7BK166SL-ig> (último acceso 15.06.2021)

## Ley de Gauss para el campo eléctrico

En palabras, la ley de Gauss para el campo eléctrico dice que la integral (la suma) del producto punto del campo eléctrico ( $\vec{E}$ ) por la diferencial de superficie ( $d\vec{s}$ ) a lo largo de una superficie cerrada es igual a una constante (la carga eléctrica ( $q$ ) dividida por la constante de permitividad al vacío ( $\epsilon_0$ )). Esta ecuación se puede entender como una ecuación de flujo, en la que el campo eléctrico se puede ver como un flujo de líneas de campo por unidad de área y la carga como un elemento capaz de emitir líneas de campo, cuyo número total es proporcional a la carga. De este modo, queda claro que, si se suman todas las líneas de campo que atraviesan una superficie cerrada que encierra una carga dada, este valor debe ser constante independientemente del tamaño y forma de la superficie. La ecuación 5.1 describe matemáticamente los hechos anteriores:

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{q}{\epsilon_0} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Esta ley implica que las cargas eléctricas se pueden separar, o que se pueden tener cargas positivas o negativas aisladas unas de las otras. Esta ley escrita en forma diferencial es igual a:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{Ec. 5.2}$$

En palabras, esto quiere decir que la divergencia<sup>90</sup> ( $\vec{\nabla} \cdot$ ) del campo eléctrico ( $\vec{E}$ ) es proporcional a la densidad de carga ( $\rho$ ).

## Ley de Gauss para el campo magnético

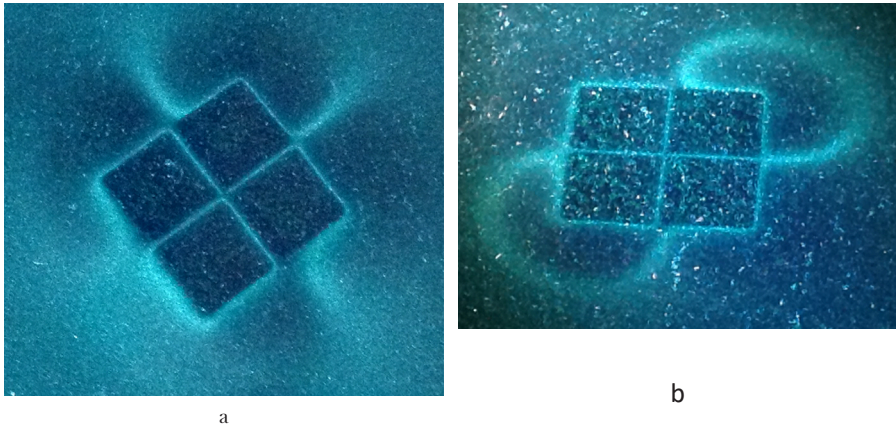
En palabras, la ley de Gauss para el campo magnético dice que la integral del producto punto de la inducción magnética (campo magnético inducido,  $\vec{B}$ ) por la diferencial de superficie a lo largo de una superficie cerrada es igual a cero. Esta ley implica que los monopolos magnéticos no existen de forma aislada, ya que todas las líneas de campo magnético deben seguir trayectorias cerradas. Cuando un imán se rompe se forman varios imanes, pero el polo norte no se puede separar del polo sur. La inducción magnética, o flujo magnético, también se puede ver como un flujo de líneas de campo que salen del polo norte y llegan al polo sur. Ya que todas las trayectorias de las líneas de campo son cerradas (figura 5.7), el flujo total de líneas de



campo a través de una superficie cerrada es igual a cero, ya que el mismo número de líneas de campo entran y sales de la superficie.

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{s} = 0$$

Ec. 5.3



**Figura 5.7.** Visualización de los campos magnéticos utilizando un papel magnético. Distribución de las partículas magnéticas cuando se colocan 4 imanes cúbicos detrás del papel (a) y cuando se coloca un imán cilíndrico adicional enfrente del papel a unos 5 cm de distancia (b). Obsérvese que todas las líneas de campo magnético son cerradas, de acuerdo con la segunda ecuación de Maxwell

### Ley de Faraday-Lenz

En palabras, ley de Faraday-Lenz dice que el rotacional<sup>91</sup> ( $\vec{\nabla} \times$ ) del campo eléctrico ( $\vec{E}$ ) es igual a menos la derivada de la inducción magnética con respecto al tiempo. Esta ecuación implica que un cambio en el tiempo de la inducción magnética produce un campo eléctrico que es perpendicular al vector de inducción magnética ( $\vec{B}$ ). Esta ecuación describe el hecho de que cuando se hace oscilar un imán al interior de una bobina se induce una corriente eléctrica alterna sobre ella, lo que se manifiesta en la presencia de un campo eléctrico oscilante.

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Ec. 5.4

91 <https://www.youtube.com/watch?v=rB83DpBJQsE> (último acceso 15.06.2021)

## Ley de Ampère generalizada

La ley de Ampère generalizada dice que hay dos formas de generar una inducción magnética, por la presencia de un flujo de carga (debido a una corriente eléctrica,  $\vec{J}$ ) o por la presencia de un campo eléctrico que varía en el tiempo. La constante  $\mu_0$  se llama permeabilidad magnética.

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{Ec.5.5}$$

## Ondas electromagnéticas

Las dos últimas ecuaciones de Maxwell implican que cambios en el tiempo de campos eléctricos deben estar acompañados de cambios de la inducción magnética en el tiempo. De este modo toda onda de campo eléctrico necesariamente está acompañada de una onda de campo magnético que oscila perpendicularmente al campo eléctrico. En ausencia de una corriente eléctrica se puede derivar la siguiente ecuación de la ley de Ampère generalizada:

$$\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad \text{Ec. 5.6}$$

$$-\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad \text{Ec.5.7}$$

Utilizando la identidad:

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla})\vec{E} = \nabla^2 \vec{E} \quad \text{Ec. 5.8}$$

y teniendo en cuenta que la divergencia del campo eléctrico es cero cuando no hay carga eléctrica, de acuerdo con la ley de Gauss para campos eléctricos, se llega a:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad \text{Ec. 5.9}$$

De esta última ecuación se deriva que el campo eléctrico es igual a:

$$\vec{E} = \hat{u}_{\pm} E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} \pm \omega t)} \quad \text{Ec.5.10}$$

donde el vector unitario  $\hat{u}$  indica la dirección de la polarización de la luz,  $\vec{k}$  es el vector de onda,  $\vec{r}$  es el vector posición y  $\omega$  la frecuencia angular de

oscilación. La ecuación 5.10 describe una onda viajera que viaja a la velocidad de la luz ( $c$ ), cuyo valor se puede despejar de la ecuación:

$$\mu_0 \epsilon_0 = \frac{1}{c^2} \quad \text{Ec.5.II}$$

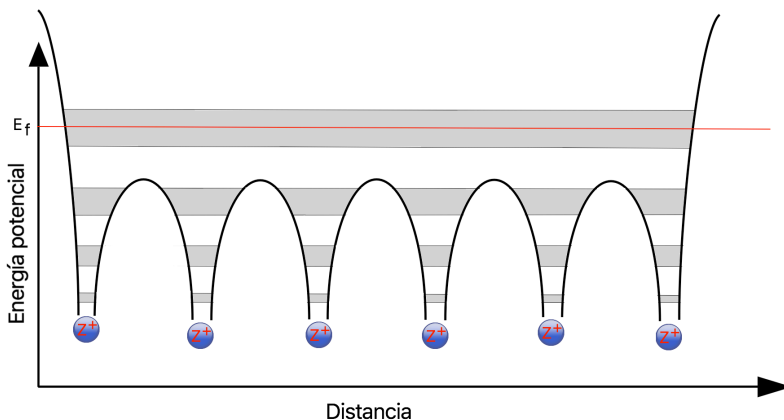
*Lo que debe quedar claro de esta última deducción es que las leyes de Maxwell implican que la radiación electromagnética está compuesta por ondas de campos eléctricos y magnéticos que oscilan en planos perpendiculares y cuya velocidad de propagación es la velocidad de la luz ( $c$ ).*

## Propiedades eléctricas

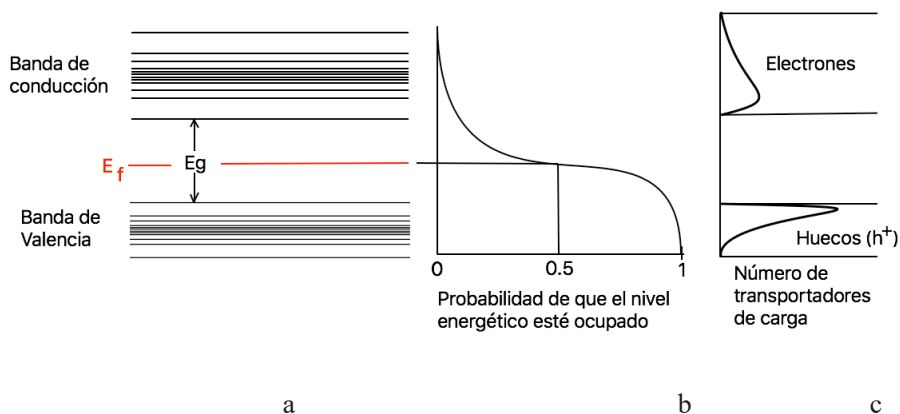
Se dice que hay una corriente eléctrica cuando hay un movimiento neto de cargas eléctricas al interior de un material. La carga eléctrica se conduce eficientemente a través de metales y de los electrolitos líquidos o sólidos. El primer tipo de conducción se denomina conducción metálica (que es aquella en la que los transportadores de carga son los electrones) y el segundo tipo, conducción iónica (que es aquella en la que los transportadores de carga son iones). Los iones son átomos o moléculas que tienen una carga neta positiva (cationes) o negativa (aniones) y que se pueden mover cuando el sistema es sometido a un campo eléctrico. Los iones existen en disoluciones acuosas (o en solventes de alta polaridad) de compuestos polares, como ácidos, bases o sales, o cuando estos compuestos puros están en estado líquido, o en estado sólido a altas temperaturas.

Según las leyes de la mecánica cuántica, los sistemas periódicos de átomos, que son aquellos que están dispuestos en el espacio formando un cristal, solo pueden acceder a ciertos niveles discretos de energía. Para simplificar esta explicación supóngase que los núcleos atómicos al interior de un cristal conductor de la electricidad son prácticamente estáticos en comparación a la movilidad que tiene los electrones. La figura 5.8 muestra esquemáticamente cómo varía la energía potencial de un electrón libre en función de la distancia al interior de un cristal unidimensional.

Las regiones de energía en las que hay una gran densidad de niveles a los que pueden acceder los electrones (zonas grises, figura 5.8) serán llamadas bandas de energía, y aquellas regiones de energía en las que no hay una probabilidad significativa de ser pobladas serán llamadas bandas prohibidas de energía (zonas blancas, figura 5.8). Aquel nivel de energía que tenga una probabilidad de 0,5 de ser poblado es llamado *nivel de Fermi* ( $E_f$ , figura 5.8). El nivel de Fermi para el caso de los conductores está al interior de una banda de energía con alta densidad de niveles energéticos accesibles. Para el caso de los semiconductores el nivel de Fermi está en una zona de energía prohibida (figura 5.9).



**Figura 5.8.** Esquema de cómo varía la energía potencial de un electrón al interior de un cristal unidimensional. Las zonas grises denotan valores de energía accesibles para el electrón y las zonas blancas niveles con una probabilidad muy baja de ser poblados



**Figura 5.9.** a) Niveles de energía para un semiconductor. El eje vertical representa el eje de energía. b) Probabilidad de que los niveles energéticos estén ocupados. c) Población de los transportadores de carga en cada nivel. El eje vertical representa energía. En las tres gráficas se maneja la misma escala

La figura 5.9a muestra esquemáticamente que en la zona media de las bandas de energía<sup>92</sup> accesibles para los electrones hay una mayor densidad de niveles energéticos que en los bordes de la banda. La figura 5.9b muestra cómo varía la probabilidad de que cada nivel sea poblado, o de que un electrón tenga la energía correspondiente a ese nivel. Vamos a suponer que tan solo hay un electrón por nivel (este hecho está relacionado con el principio de exclusión de Pauli) y que la degeneración de cada nivel es mucho

más alta que el número de partículas disponibles para ocupar los niveles cercanos al nivel de Fermi.

Como se puede ver la probabilidad de que estén ocupados todos los niveles de la banda de valencia es prácticamente uno y la probabilidad de que estén ocupados los niveles de la banda de conducción en un semiconductor es muy baja, casi cero. A medida que aumenta la temperatura, o el material semiconductor es irradiado por fotones que tengan una energía igual o superior a la brecha de energía prohibida ( $E_g$ ), la probabilidad de que la banda de conducción esté poblada con electrones aumenta y la conductividad del material aumenta también. La conductividad depende del número de transportadores de carga, que son los electrones con la energía lo suficientemente alta como para superar las barreras de energía potencial entre núcleo y núcleo (figura 5.8) y los huecos (niveles de energía libres en la banda de valencia), que pueden actuar como partículas virtuales capaces de transportar carga bajo la acción de un campo eléctrico externo. Los materiales aislantes son aquellos en los que la brecha de energía prohibida ( $E_g$ ) es muy alta (aproximadamente mayor a 5 eV).

El número de transporte de un transportador de carga (electrón, ion, hueco, etc.) es igual a la carga eléctrica que transporta este dividida por la carga total que pasa por el electrolito o conductor. El número de transporte permite identificar cómo los transportadores de carga se reparten el transporte de carga eléctrica total. Cuando en un semiconductor el número de transporte para los electrones es mayor que para los huecos se dice que es de tipo  $n$ . Si un semiconductor presenta una situación contraria a la anterior se dice que es de tipo  $p$ . Para los materiales conductores el número de transporte asociado a los electrones es igual a uno.

El físico holandés Heike Kamerlingh Onnes descubrió 1911 que la resistencia eléctrica del mercurio caía a un valor de cero, dentro del error experimental, a una temperatura inferior de 4,2 K. A este fenómeno se le llamo superconductividad,<sup>93</sup> que ahora se define como la capacidad de conducir corrientes eléctricas sin que haya pérdidas o disipación de energía en forma de calor. El mecanismo de conducción eléctrica en los superconductores es distinto que el de los conductores [68]. En los superconductores ocurre un movimiento coherente de un gran número de electrones, que en principio están en el mismo estado energético, debido a un fenómeno llamado acoplamiento fonón-electrón, efecto que es capaz de explicar las propiedades de los superconductores de tipo I.

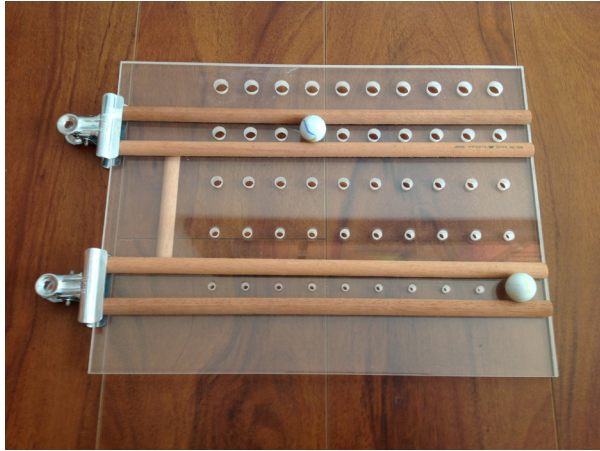
93 [https://www.youtube.com/watch?v=h6FYS\\_AUCsQ](https://www.youtube.com/watch?v=h6FYS_AUCsQ) (último acceso 15.06.2021)

## Resistencia eléctrica

La resistencia eléctrica de un material se manifiesta en el hecho de observar disipación de energía en forma de calor cuando pasa una corriente eléctrica por él al estar sometido a un campo eléctrico. Esta disipación se debe al hecho de transformar energía potencial eléctrica en otras formas de energía asociadas a la disipación de energía en forma de calor. Las resistencias eléctricas disipan la energía potencial en forma de calor lentamente debido a la presencia de barreras de energía potencial que las cargas eléctricas tienen que superar a medida que se desplazan. Estas barreras tienen muchos orígenes, como vacancias, sustituciones o incrustaciones en la red cristalina; la presencia de interfaces entre grano y grano; y la dispersión de las cargas por los movimientos vibratorios de la red cristalina (fonones).

Ahora vamos a hacer un modelo de la conducción eléctrica a partir del movimiento de una esfera en un plano inclinado lleno de huecos (figura 5.10). La inclinación del plano genera un gradiente de energía potencial gravitacional que hará que la esfera se mueva libremente hacia el lado más bajo (de menor energía potencial). Ahora bien, ¿qué pasa si la superficie es muy irregular o presenta pozos de potencial? En la figura 5.10 los pozos de potencial están simulados con agujeros de distintos tamaños dispuestos en línea recta. En este caso una leve inclinación no será suficiente para que se mueva la esfera, entonces hay que inclinar más el plano para que se mueva (hay que aumentar el gradiente de energía potencial). Por otro lado, la esfera no seguirá una trayectoria recta debido al terreno irregular. De este modo, cuando la esfera pase del lado superior del plano inclinado al inferior, disipará la misma energía potencial sin importar el camino que siga, pero en un tiempo más largo. Se podría decir que la trayectoria con los pozos de potencial más profundos o irregulares presenta más resistencia al movimiento de la esfera. Con las cargas eléctricas al interior de un material, pasa un proceso similar, pero en este caso las barreras de energía potencial son debidas a la energía potencial eléctrica producto de la interacción de la carga en estudio con todas las demás que hacen parte del sólido (figura 5.8).

Los conceptos básicos de un circuito eléctrico, como corriente, diferencia de potencial y resistencia eléctrica, se pueden analizar mediante una analogía con el flujo de agua entre dos depósitos conectados mediante una tubería que están a distintas alturas. El flujo de agua lo ocasiona el hecho de que exista una diferencia de energía potencial gravitacional entre los depósitos de agua. Esta diferencia de energía potencial se puede cuantificar independientemente de que haya flujo de agua o no. El análogo a esta última propiedad en un circuito eléctrico es la diferencia de potencial (que es la energía potencial eléctrica por unidad de carga), la cual existe independientemente de que haya flujo de corriente o no.



**Figura 5.10.** Modelo del movimiento de un electrón a través de una red de núcleos atómicos que conforman una serie de pozos de potencial. La inclinación del plano representa el gradiente de energía potencial o, para el caso de los electrones, el campo eléctrico; las esferas representan las cargas en movimiento y los agujeros, los pozos de energía potencial, producidos por los núcleos atómicos dispuestos en una red cristalina. Las trayectorias con pozos de potencial menos profundos (huecos más pequeños) corresponden a las que seguirían los electrones que ocupan los niveles energéticos más altos. Obsérvese como al soltar las esferas al mismo tiempo de la parte superior (de la izquierda), aquella que se mueve a través de una trayectoria con pozos de potencial poco profundos se mueve más rápido

Al permitir el flujo de agua entre los depósitos se observa un caudal. Esta circulación de agua es equivalente a la corriente eléctrica. La cantidad de agua que circula depende de la diferencia de altura entre los depósitos, y también del grosor y de longitud de la tubería que se instale. Igualmente, la corriente eléctrica depende de la diferencia de potencial y del área transversal y longitud del conductor.

La resistencia ( $R$ ) de un material, o sistema, va a ser proporcional a la longitud de este ( $L$ ) e inversamente proporcional a su área transversal ( $A$ ). La constante de proporcionalidad se conoce como la resistividad ( $\rho$ ) del material.

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

Ec. 5.12

Cuando el voltaje es pequeño y la temperatura es constante hay una relación lineal entre voltaje ( $V$ ) y corriente ( $i$ ) como aparece en la ecuación 5.13. A esta ecuación se le conoce como ley de Ohm, pero realmente no es una ley ya que no tiene validez universal, o no se cumple en cualquier

condición. Por otro lado, siempre va a haber una relación lineal entre dos variables cuando las perturbaciones son lo suficientemente pequeñas.

$$i = \frac{V}{R} = \frac{VA}{\rho L} = \frac{EA}{\rho}$$

Ec. 5.13

La unidad internacional de la diferencia de potencial es el voltio (que está dado en julios por culombios ( $\text{J C}^{-1}$ )), la corriente se mide en amperios (que son culombios por segundo ( $\text{C s}^{-1}$ )) y la resistencia en ohmios (que son  $\text{J s C}^{-2}$ ). A  $E$ , que es  $V/L$ , se le llama campo eléctrico.

## Propiedades magnéticas

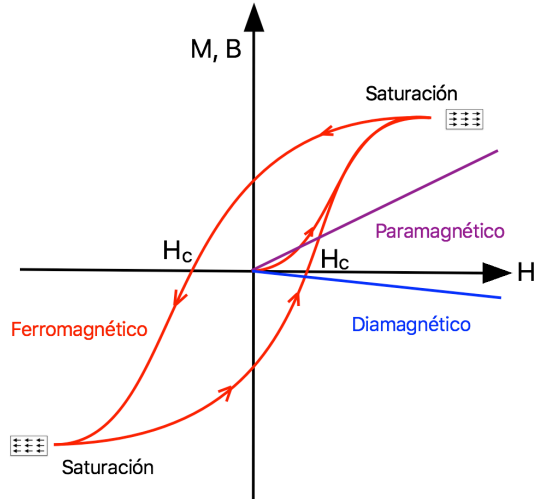
El hecho de que todas las partículas fundamentales, incluyendo los fotones, tengan espín hace que todas ellas sean afectadas por campos magnéticos. Al extrapolar este hecho a sistemas macroscópicos, se debe concluir que todas las sustancias tienen propiedades magnéticas. Los sólidos se pueden clasificar de acuerdo con cómo responden cuando son introducidos en un campo magnético ( $H$ ) externo. Un material paramagnético es aquel que produce un campo magnético (también llamado inducción magnética o flujo magnético ( $B$ )), o adquiere una magnetización ( $M$ ), bajo la acción de un campo externo ( $H$ ) en la misma dirección y proporcional a  $H$  pero que al suprimir  $H$  también se suprime  $M$  y  $B$  (figura 5.11). En pocas palabras, un imán atrae los materiales paramagnéticos. Un material ferrimagnético se comporta igual que uno paramagnético, pero es magnetizado mucho más que este al ser sometido al mismo campo magnético externo.

Un material diamagnético es aquel que bajo la acción de un campo magnético externo ( $H$ ) genera un campo magnético en dirección opuesta a  $H$  y que cuando se suprime  $H$  se suprime también  $B$ . Esto quiere decir que la constante de susceptibilidad magnética de los materiales diamagnéticos es negativa. Un imán repele los materiales diamagnéticos, como se observa en las figuras 5.12a y 5.12b en la que una lámina de grafito pirolítico (que es un material diamagnético) levita sobre unos imanes.

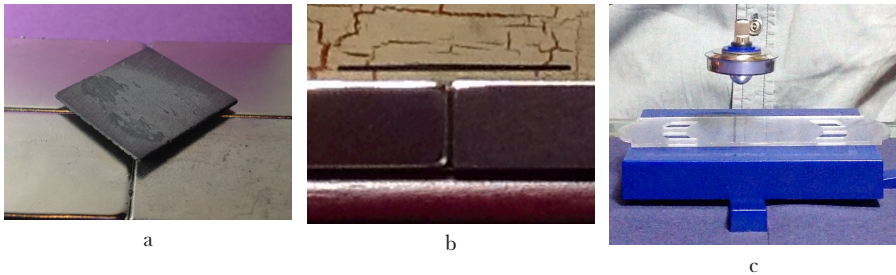
Un material ferromagnético es aquel que se puede magnetizar de forma permanente mediante la aplicación por un lapso de un campo magnético externo, el campo magnético inducido tiene la misma dirección de  $H$  y este llega a un valor límite a altos valores de  $H$ . En este punto se dice que se saturó el material. La coercitividad de un material ferromagnético ( $H_c$ , figura 5.11) es la intensidad del campo magnético externo que se debe aplicar a este material para reducir su magnetización a cero luego de que la muestra ha sido magnetizada hasta la saturación. De este modo, la coercitividad mide la resistencia de un material ferromagnético a ser desmagnetizado. En general,



materiales con una coercitividad menor que  $1000 \text{ A/m}$  son considerados materiales magnéticos “blandos” y aquellos con coercitividades mayores a  $10000 \text{ A/m}$  son considerados como materiales magnéticos “duros”.



**Figura 5.11.** Comportamiento de la magnetización (M) y de la inducción magnética (B) al variar el campo magnético externo para los materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos



**Figura 5.12.** a y b) Levitación magnética de un material diamagnético (grafito pirolítico) sobre cuatro imanes. c) Levitación de un trompo ferromagnético que es repelido por cuatro imanes dispuestos simétricamente en la base de color azul

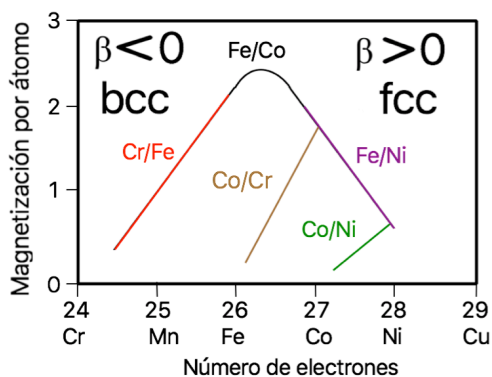
La pendiente de la curva  $M$  vs.  $H$  se llama constante de susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) y la pendiente de la curva  $B$  vs.  $H$  permeabilidad magnética. Las unidades de  $H$  y  $M$  son amperios sobre metro ( $\text{A/m}$ ) y la unidad de medida de  $B$  es el tesla.

Los materiales ferromagnéticos están constituidos principalmente por  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ . Esto es debido a que estos elementos son capaces de tener momentos netos de espín altos, figura 5.13. Si se define  $\beta$  como:

$$\beta = \frac{\rho^{\uparrow} - \rho^{\downarrow}}{\rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow}}$$

Ec. 5.14

donde  $\rho$  es la densidad de momento de espín en una dirección determinada (representada por las flechas), se observa que  $\beta$  es negativo para estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (bcc) y positiva para estructuras cúbicas centradas en la cara (fcc). Por otro lado, la figura 5.11 muestra que una forma de modificar las propiedades magnéticas de los materiales es hacer aleaciones de distintos elementos. La figura 5.13 muestra claramente que hay una relación lineal entre la magnetización y la composición elemental en fracción molar, lo que soporta la idea de que las propiedades magnéticas de los materiales son debidas principalmente al momento de espín de cada átomo individual.

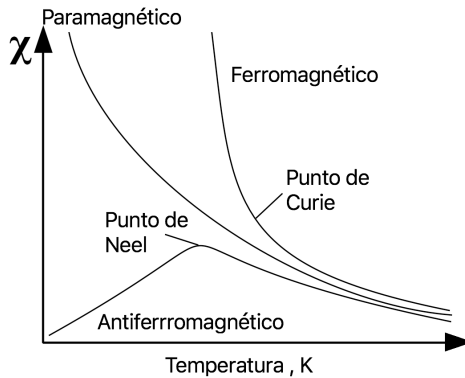


**Figura 5.13.** Magnetización de varios elementos y aleaciones. La magnetización está en magnetones de Bohr y el valor correspondiente a los elementos puros está sobre la curva superior en forma de montaña

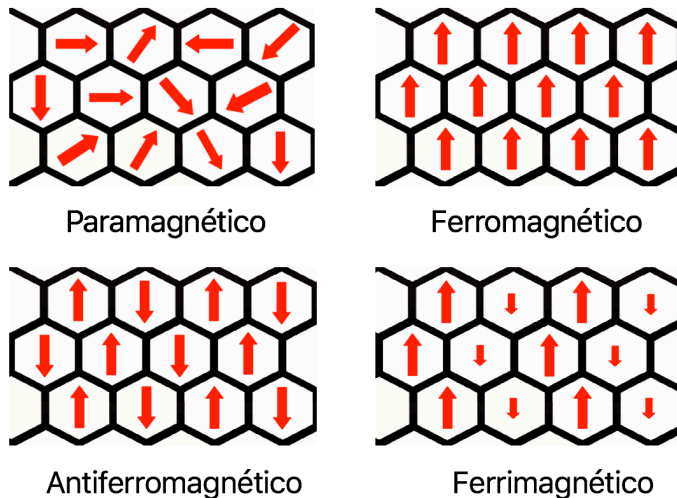
Fuente: imagen adaptada de [69, 70].

Otra forma de diferenciar los materiales magnéticos es por el comportamiento de la constante de susceptibilidad magnética con la temperatura (figura 5.14). Los materiales paramagnéticos y diamagnéticos presentan una disminución del valor absoluto de su constante de susceptibilidad magnética al aumentar la temperatura. Los materiales ferromagnéticos presentan una disminución de su constante de susceptibilidad magnética con la temperatura y pierden sus propiedades ferromagnéticas, para convertirse en paramagnéticos, a una temperatura llamada punto de Curie. Finalmente, los materiales antiferromagnéticos presentan un aumento de la constante de susceptibilidad magnética con la temperatura hasta una temperatura dada, llamada punto de Neel, a partir de la cual el material se empieza a comportar como material paramagnético.

La distribución del momento magnético al interior de la materia no es homogénea y se presentan dominios magnéticos, zonas muy pequeñas en las que la distribución de momento magnético es homogénea. Los materiales diamagnéticos no tienen un momento magnético neto en ninguna zona del material, los materiales paramagnéticos presentan dominios magnéticos distribuidos aleatoriamente que hace que el momento magnético de todo el material sea cero. Para los demás materiales los dominios magnéticos están distribuidos como se muestra en la figura 5.15.



**Figura 5.14.** Variación de la constante de susceptibilidad magnética con la temperatura para varios materiales



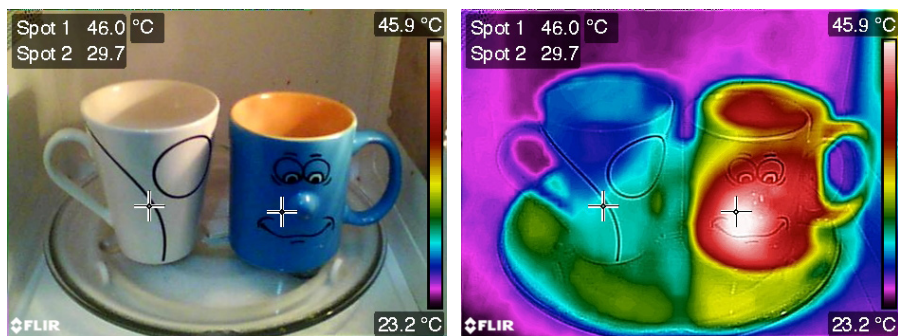
**Figura 5.15.** Orientación del momento magnético total de los distintos dominios magnéticos (zonas hexagonales) para varios materiales

## Propiedades dieléctricas de los materiales: ¿cómo funciona un horno microondas?

El calentamiento de un material se puede hacer mediante distintas formas de transferencia de energía en forma de calor como son por convección (por ejemplo, usando aire caliente o un vapor), por radiación (como lo hace el sol al calentar la tierra), por conducción (como lo hace una estufa eléctrica al calentar una olla) y mediante un calentamiento dieléctrico (como lo hace un microondas) con el cual el incremento de temperatura es más homogéneo en todo el material.

Los campos eléctrico y magnético de la radiación de microondas inducen una polarización (formación de dipolos eléctricos) y un flujo magnético (una magnetización del material). Si se tiene un material que es un dieléctrico y un compuesto paramagnético ideal y se lo somete a un campo magnético o eléctrico periódico la energía suministrada a él por los campos eléctrico y magnético se almacena de manera eficiente en forma de energía potencial (eléctrica y magnética) y no la disipa en forma de calor. Pero si el material es ferromagnético (presenta histéresis durante el ciclo de magnetización y desmagnetización) y no es un dieléctrico ideal (el ángulo de desfase entre voltaje y corriente es distinto de  $-\pi/2$ ) el material disipa energía en forma de calor [71, p. 74].

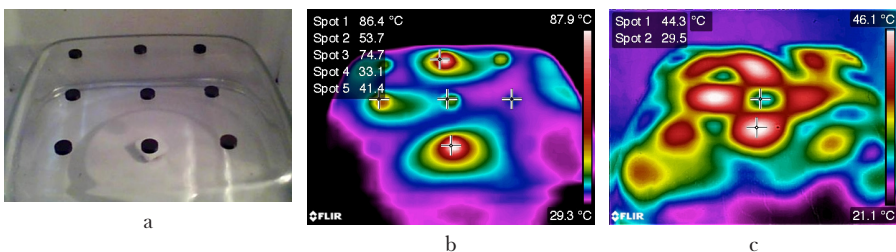
Al irradiar un material con microondas, que son una clase de radiación electromagnética, se induce una polarización y magnetización del material y, como ya se explicó antes, esto puede ocasionar un calentamiento del material. Por ejemplo, en la figura 5.16 se muestra que al someter por 20 s a dos pocillos, vacíos y secos, a radiación de microondas no se calientan de la misma forma, el pocillo azul se calienta mucho más.



**Figura 5.16.** Pocillos de distintos materiales calentados por 20 s al microondas. El pocillo azul no es adecuado para ser usado en un horno de microondas, ya que se desea calentar el contenido del pocillo no el pocillo mismo

Los óxidos amorfos que componen algunos materiales cerámicos tienen constantes dieléctricas relativamente altas. Por ejemplo, el pentóxido de tántalo y el pentóxido de niobio tienen constantes dieléctricas de 27 y 41, respectivamente. Los óxidos de aluminio no presentan pérdidas dieléctricas pero otros materiales como los titanatos de estroncio ( $\epsilon_r = 310$ ) y bario (que son ferromagnéticos) y los tintes que utilizan para decorar la loza pueden absorber la radiación de las microondas. De este modo los dos pocillos de la figura 5.16 están compuestos de materiales cerámicos distintos con distintas propiedades dieléctricas y magnéticas, lo que hace que no sean calentados del mismo modo al ser irradiados con microondas.

Otro experimento interesante que se puede hacer con un horno de microondas es colocar una refractaria (que no se caliente al ser irradiada con microondas) en forma invertida al interior del horno, al que previamente se le ha retirado el plato giratorio, recubierta con un paño muy delgado mojado con agua. Al calentar el sistema por 20 s y tomar una imagen térmica se observa que el calentamiento no es homogéneo (figura 5.17c). Esto se debe a que el horno funciona como una jaula de Faraday y las ondas electromagnéticas oscilan en forma estacionaria. Esto quiere decir que hay puntos llamados nodos en los que no hay oscilación del campo eléctrico y magnético y en los que hay interferencia destructiva entre las ondas. En estos puntos el calentamiento no será dieléctrico sino por conducción. Por otro lado, en aquellos puntos en los que haya interferencia constructiva, y correspondan a las crestas o valles de la onda, el calentamiento será más intenso. La distancia entre dos puntos de máxima temperatura adyacente corresponde a media longitud de onda de la radiación utilizada. En la figura 5.17 esta distancia es de 5 cm, por tanto, la frecuencia de la radiación utilizada es de 3 GHz. En realidad, los hornos caseros utilizan microondas de 2,45 GHz.



**Figura 5.17.** Calentamiento de imanes por un lapso de 15 s. a) Imagen óptica. B) imagen térmica. c) Calentamiento por un lapso de 20 s de un paño mojado sobre una refractaria invertida al interior de un horno microondas, al que se le ha extraído el plato giratorio

Cuando se disponen imanes cerámicos en distintos puntos al interior del horno de microondas se observa que algunos se calientan más rápido que

otros (figuras 5.17a y 5.17b) demostrando que los materiales ferromagnéticos se calientan cuando son irradiados con microondas y su calentamiento depende de la posición en la que se coloquen. Los imanes cerámicos, o imanes de ferrita, son la clase de imanes permanentes más barata y están compuestos de óxidos de hierro II y III y carbonato de bario o estroncio.

Ahora puedes entender por qué la comida gira al interior del horno de microondas, ya que si no se hace esto el calentamiento es menos homogéneo y se haría tanto por conducción como por calentamiento dieléctrico.

## Propiedades ópticas de los materiales

Las propiedades ópticas de un material tienen que ver con su capacidad para reflejar, difractar, refractar, polarizar, dispersar y de absorber y reemitir la radiación electromagnética. Ya que para explicar por qué ocurren estos fenómenos hay que recurrir a las ecuaciones de Maxwell y la mecánica cuántica, la introducción de estos conceptos en la mayoría de los casos se hace de manera fenomenológica (se describe que ocurre, pero no se explica el por qué). En los siguientes párrafos se seguirá la misma aproximación, pero tratando de usar de manera cualitativa las ecuaciones de Maxwell y algunos hechos producto de la mecánica cuántica para “explicar” los fenómenos ópticos.

### Reflexión de la luz

Tal vez el fenómeno más comúnmente observado con respecto a la luz es la reflexión de ella. El radar y los espejos son algunas aplicaciones de este fenómeno. Una manera sencilla de explicar la reflexión es decir que es consecuencia de la ley de conservación del momento y la energía, de manera similar a como sucede cuando una pelota rebota en una pared. Una explicación más elaborada es ver los fotones como ondas que al incidir sobre la superficie desaparecen y transfieren su energía a las cargas eléctricas que hacen parte del material, pero las partículas más afectadas son los electrones cercanos a la superficie del sólido y de mayor energía potencial (energías cercanas al nivel de Fermi), haciendo que ellas oscilen a la misma frecuencia de la radiación electromagnética incidente. Estas partículas después se relajan emitiendo fotones con la misma frecuencia de la radiación incidente (recuérdese que electrones sometidos a una aceleración emiten radiación electromagnética). En otras palabras, los fotones que inciden sobre una superficie no son los mismos que son reflejados. En primer lugar, los fotones son absorbidos por los electrones y estos empiezan a oscilar a

la misma frecuencia del fotón incidente. Después los electrones excitados reemiten los fotones mediante un proceso llamado relajación. Debido a que los fotones sí tienen momento, aunque no tengan masa, durante la reflexión se debe conservar el momento, por eso el ángulo de reflexión debe ser el mismo que el de incidencia, como en el choque de una partícula con la pared.

## Dispersión de la luz

Todos los medios ya sean sólidos, líquidos o gaseosos son capaces de dispersar luz en mayor o menor grado (figura 5.18.). Este fenómeno se conoce como efecto Tyndall. La dispersión (o difusión) de la luz es el fenómeno mediante el cual la radiación electromagnética, al incidir sobre partículas coloidales o moléculas cambia su dirección de propagación ya sea por el fenómeno de reflexión, refracción o por la absorción y reemisión de la radiación electromagnética. El cielo se ve azul<sup>94</sup> precisamente debido al fenómeno de dispersión de la luz. La luz blanca del sol al incidir en la atmósfera se dispersa. Pero debido a que la luz azul se dispersa mucho más en la atmósfera que la luz de las otras longitudes de onda da la impresión que la luz azul proviene de todo el cielo. El cielo no se ve violeta, ya que la intensidad total que se emite en la gama de color azul es más alta que la intensidad emitida en la gama del violeta y nuestros ojos son más sensibles a la luz azul que a la violeta.

Al propagarse la luz en un medio cualquiera se produce una polarización del espacio, ya que los electrones y núcleos que conforman el material responden al campo eléctrico oscilante de la radiación electromagnética oscilando a la misma frecuencia. Entonces, los fotones incidentes son absorbidos por las cargas eléctricas que empiezan a oscilar para después reemitir los fotones. Si la radiación emitida por las cargas oscilantes tiene la misma frecuencia de la radiación incidente se llama dispersión clásica, si no es así se llama dispersión inelástica. Si la radiación emitida tiene una frecuencia muy distinta a la absorbida se llama dispersión Raman.

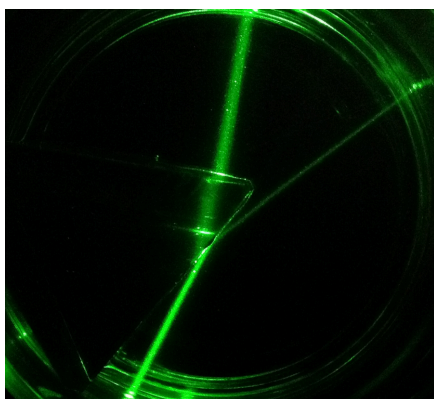
En la figura 5.19 se muestra un prisma de acrílico sumergido en aceite de oliva. El efecto Tyndall, que es debido a la dispersión de la luz debida a la presencia de partículas suspendidas en el aceite, permite ver la trayectoria de un haz de luz cuando pasa por él. Obsérvese que el prisma de acrílico también dispersa la luz y por eso se puede ver el láser al interior del prisma. Cuando se hace incidir un haz de luz verde sobre el prisma a un ángulo inclinado se observa como este es refractado y parcialmente reflejado por el prisma. Ya antes se había preguntado por qué el haz de luz sigue varias trayectorias o cómo fotones aparentemente idénticos siguen distintas

94 <https://www.youtube.com/watch?v=ssEfeAhwjcM> (último acceso 15.06.2021)

trayectorias. Estos fenómenos son explicados por la teoría cuántica a partir de la cual se pueden evaluar las trayectorias más probables mediante el uso del principio de mínima acción.



**Figura 5.18.** Dispersión de la luz blanca de una linterna en una barra de silicona. Obsérvese cómo los colores rojo y amarillo penetran mucho más la barra mientras que la luz azul es dispersada más efectivamente en la zona de la barra más cercana a la linterna



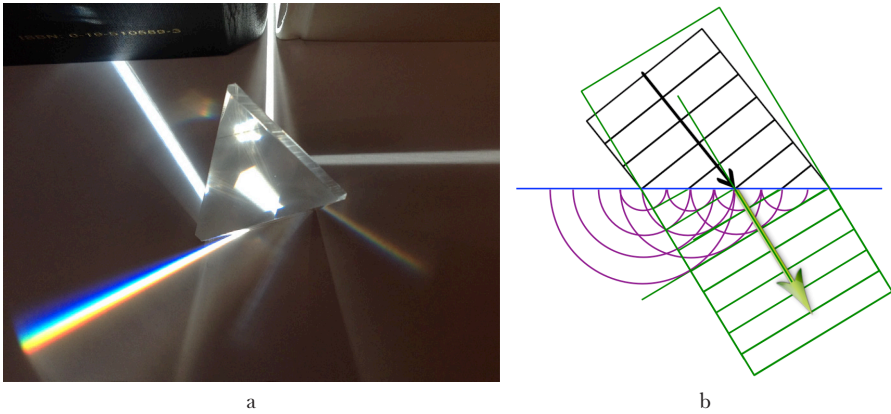
**Figura 5.19.** Fenómenos de refracción, reflexión y dispersión de un láser verde que incide sobre un prisma de acrílico inmerso en aceite de oliva

## Refracción de la luz

Se dice que un haz de luz se refracta cuando cambia la dirección de propagación del haz de luz al cambiar de medio. Como ocurre en la figura 5.19 cuando el haz de luz pasa del aceite de oliva al prisma de acrílico. Obsérvese que la refracción solo ocurre cuando el haz de luz no incide perpendicularmente a la interfaz. La refracción se debe al hecho que la velocidad de la luz aparentemente es distinta en cada medio ya que la permeabilidad eléctrica



y la permeabilidad magnética son distintas y estas propiedades afectan la velocidad de propagación de una onda electromagnética (ecuación 5.12). Ya que la energía del fotón no cambia cuando ocurre la refracción, debido a que esta depende únicamente de la frecuencia característica del fotón, pero su velocidad de propagación sí lo hace, entonces debe cambiar la longitud de onda del fotón (o mejor el número de onda) en los distintos medios.



**Figura 5.20.** a) Refracción de la luz solar a través de un prisma. Nótese los múltiples caminos que sigue la luz. b) Esquema de una onda que se refleja y se refracta en una interfaz

Nótese que la radiación azul es más refractada que la radiación roja (figura 5.20) esto implica que la velocidad aparente de los fotones depende de su frecuencia. Los fotones de frecuencias bajas se mueven más rápido al interior del prisma.

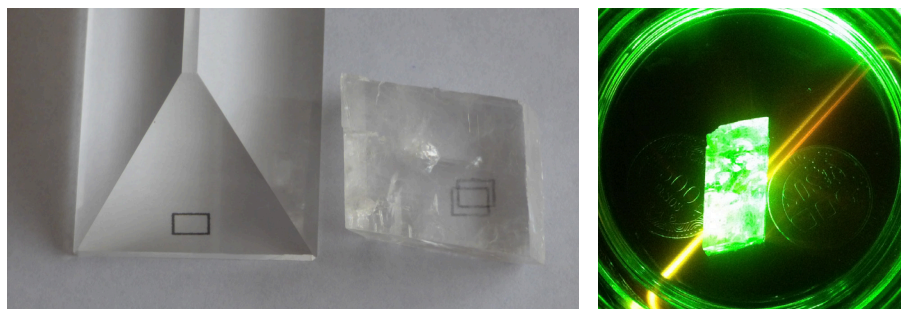
Durante mucho tiempo se creyó que los fotones incidentes sobre un material eran los mismos que se reflejaban o refractaban, pero esto no es cierto ya que estos son continuamente absorbidos y reemitidos principalmente por los electrones de más alta energía potencial de los materiales, o sistemas, en general, ya que estos son los que pueden ser excitados más fácilmente por tener niveles energéticos desocupados cercanos. De este modo, la descripción a nivel molecular de los fenómenos ópticos es muy complicada.

Para poder racionalizar un poco los fenómenos de refracción es posible proponer el siguiente modelo. La refracción ocurre en materiales que no son buenos conductores de la electricidad, esto implica que los electrones están confinados en pozos de potencial como los mostrados en la figura 5.8 y los niveles libres más próximos al nivel de Fermi también están por debajo del máximo de energía potencial producido por los núcleos atómicos. Esto quiere decir que electrones excitados por la radiación electromagnética también están confinados en el pozo de potencial. Cuando una onda

electromagnética penetra un material, esta debe inducir una polarización eléctrica y una magnetización del material que no va a estar en fase con la onda incidente, ya que la mayoría de materiales no se comportan de manera ideal (recuérdese como funciona un microondas). Además, los fotones pueden ser absorbidos por los electrones y de este modo el campo eléctrico no va a ser transmitido por fotones sino por la oscilación de electrones. Estos dos fenómenos (la polarización y la absorción-emisión de fotones) hace que la velocidad aparente en la que se propagan el campo eléctrico y el magnético sea menor que en el vacío.

Ya que la frecuencia del campo es constante antes de incidir y después de penetrar el sólido (lo que es consecuencia de la ley de conservación de la energía) y la velocidad de propagación del campo oscilante es más baja en los materiales que en el vacío, la longitud de onda debe aumentar (recuerde la fórmula  $v=\lambda\nu$ ). Por otro lado, ya que en la interfaz deben coincidir los valles y las crestas de ambas ondas, *la dirección de propagación de la onda (el vector de onda) fuera y dentro del material debe ser distinta* (figura 5.20b).

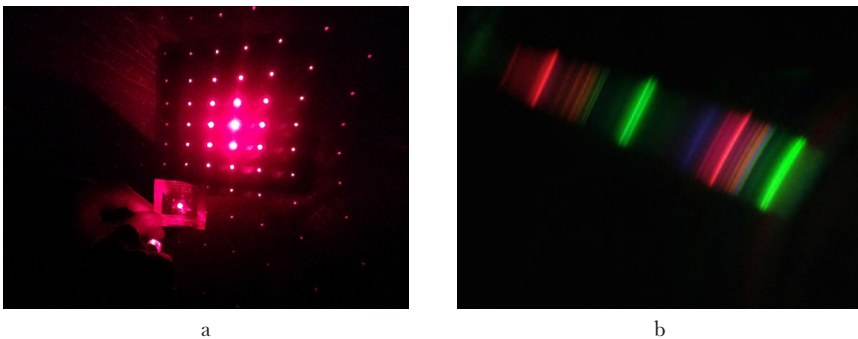
Algunos materiales anisótropos como cristales de carbonato de calcio o el papel celofán presentan el fenómeno de la birrefringencia o doble refracción que consiste en desdoblarse un rayo de luz incidente en dos rayos con diferente polarización (o espín) como se muestra en la figura 5.21. Lo aparentemente extraño de este fenómeno es que un láser está compuesto de luz polarizada homogénea. Entonces, el cristal de carbonato de calcio es capaz de cambiar la polarización de una parte de la luz, aparentemente la mitad. La figura 5.21 muestra que la birrefringencia ocurre tanto con luz polarizada (láser verde) como con luz no polarizada (luz natural).



**Figura 5.21.** a) Rectángulo visto a través de un prisma de acrílico y de un cristal de carbonato de calcio. b) Formación de dos haces de luz a partir de un láser verde que pasa a través de un cristal de  $\text{CaCO}_3$  inmerso en aceite de oliva para poder ver la trayectoria de la luz

## Difracción e interferencia de la luz

La difracción (figura 5.22) y la interferencia son fenómenos típicamente ondulatorios. La difracción se observa cuando se distorsiona una onda por un obstáculo cuyas dimensiones son comparables a la longitud de onda de la onda incidente. De acuerdo con el principio de Huygens, cuando la onda incide sobre una rejilla cada rendija, o apertura, se convierte en un emisor secundario de ondas esféricas, denominadas ondas difractadas, y la interferencia de todas ellas da lugar a una onda plana que viaja en la misma dirección que la onda inicial. El fenómeno de interferencia entre las ondas esféricas hace que en algunas direcciones haya interferencia destructiva (las crestas de unas ondas coinciden con los valles de otras) y en otras direcciones interferencia constructiva (coinciden los valles y las crestas de todas las ondas que se propagan en esa dirección) y es por eso que una luz monocromática al ser difractada produce muchos focos emisores al pasar por una rejilla y al proyectar la luz sobre una pantalla se ven zonas oscuras y zonas claras.

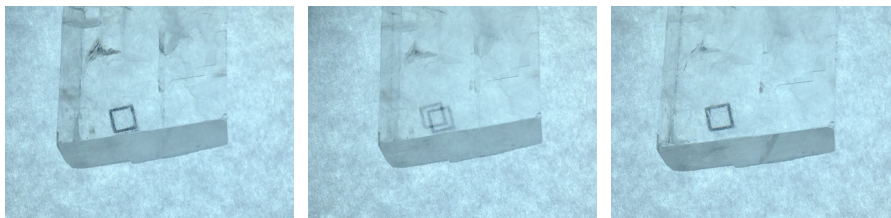


**Figura 5.22.** a) Patrón de difracción cuando un láser rojo atraviesa una rejilla de difracción en forma de red. Patrón de difracción de una luz fluorescente que se refleja en un CD (espectroscopio casero)

## Polarización de la luz

Se dice que la radiación electromagnética está polarizada si el espín de todos los fotones que componen la radiación es el mismo (tiene el mismo signo). Desde un punto de vista clásico se dice que la onda está polarizada en una sola dirección si el campo eléctrico oscila a lo largo de un plano determinado (polarización lineal) o el plano de oscilación rota únicamente a la derecha o a la izquierda (polarización circular). Tal vez la mejor opción es utilizar el espín para caracterizar la polarización de la radiación electromagnética y utilizar las nociones clásicas únicamente como modelos intuitivos, pero no acordes completamente con las propiedades de los fotones.

Los filtros polarizados se usan para mejorar la definición de cámaras fotográficas o la visión. Las gafas oscuras generalmente tienen filtros polarizadores. Por ejemplo, se puede observar cómo en las tres imágenes de la figura 5.23 el cuadrado tiene diferente posición, definición y contraste al colocar el filtro polarizador a diferente ángulo. Otro aspecto contraintuitivo es que la intensidad del cuadrado es más alta cuando se observa un solo cuadro en comparación con cuando se observan los dos.



**Figura 5.23.** Imagen de un cuadrado visto a través de un cristal de carbonato de calcio y un lente polarizador circular dispuesto en distintos ángulos

Cuando la luz polarizada pasa a través de un material transparente la anisotropía ocasionada por tensiones mecánicas hace que la velocidad de la luz dependa de la dirección de propagación, lo que genera una refracción diferencial de la luz polarizada y, a la vez, un cambio del ángulo de polarización. Por ejemplo, si se ilumina por atrás una caja de Petri plástica con luz polarizada (como la de la pantalla led de un computador) y la caja se observa a través de un filtro polarizado dispuesto a  $90^\circ$  se ve una gama de colores como la mostrada en la figura 5.24. Nótese que la pantalla del computador no se ve. Los puntos en los que la distorsión de luz es mayor son en los que hay más tensiones mecánicas (anisotropía), como ocurre en el punto medio a la izquierda de la imagen.



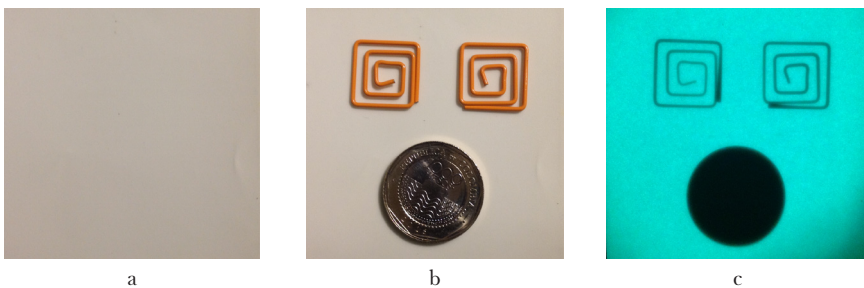
**Figura 5.24.** Caja de Petri vista a través de un filtro polarizador e iluminada por atrás con luz polarizada

## Fluorescencia y fosforescencia

Tanto la fluorescencia como la fosforescencia son emisiones secundarias ocasionadas por una estimulación del material o sustancia con radiación electromagnética de mayor energía que la que tienen los fotones emitidos. Los materiales, al absorber fotones, son excitados hasta estados energéticos más altos. Estos estados, al ser inestables, tratan de relajarse hacia estados de mínima energía potencial. Si durante el paso de excitación el sistema no cambia su momento de espín entonces el tiempo de vida media de la reacción de relajación es inferior a 20 ns y se habla del fenómeno de fluorescencia (figura 5.25). Si hay cambio de espín durante la excitación, los tiempos de vida media de la reacción de relajación son mucho más altos, alrededor de segundos o minutos, y se habla del fenómeno de fosforescencia (figura 5.26). Mientras que las moléculas pueden ser fluorescentes, la fosforescencia solo se observa en materiales sólidos que han sido dopados o son aleaciones, ya que la fosforescencia se ve facilitada si hay trampas de electrones que reducen la velocidad de recombinación electrón-hueco.



**Figura 5.25.** a) Hoja del pasaporte colombiano cuando es iluminada con luz visible y cuando es iluminada con luz ultravioleta. b) Billete de cincuenta mil pesos colombianos cuando es irradiado con luz ultravioleta



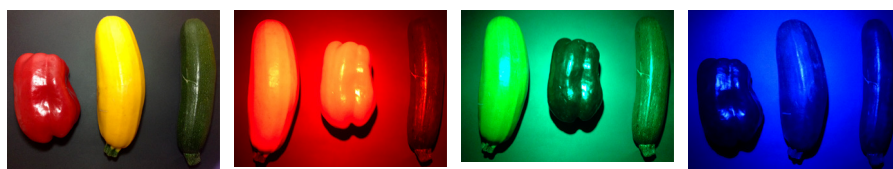
**Figura 5.26.** Imagen de un papel fosforescente (ZnS dopado con Cu) irradiado con luz visible. a) Solo. b) Con algunos objetos en su superficie. c) Después de ser irradiado con luz ultravioleta por 5 s y retirar los objetos de la superficie en la oscuridad

## El color

El color de un material o sustancia tiene que ver con todos los fenómenos ópticos: reflexión, refracción, polarización, absorción, emisión y dispersión de la luz. Además, el observador solo puede percibir ciertos colores de acuerdo con cómo sea su sentido de la visión o de acuerdo con las características anatómicas de cada individuo, por ejemplo, debidas al padecimiento de alguna enfermedad. Un cuerpo que tiene una apariencia de color negro puede que absorba todo el espectro de luz visible o que sea capaz de dispersar la luz de tal manera que no refleje una cantidad significativa de luz que pueda ser captada por el ojo humano. Por ejemplo, los objetos “rojos” se ven negros si son irradiados con luz verde o azul (figura 5.27) y los objetos verdes se ven negros si son irradiados con luz azul o roja.

El color no es una propiedad de los materiales sino es producto de la interacción del material con el medio y del tipo de observador que esté detectando el objeto. Por ejemplo, los ojos de la mantis marina están formados por tres partes distintas y cada una de ellas está equipada con una pseudopupila, lo que le permite al camarón mantis ver tres imágenes de su presa al mismo tiempo. Por otro lado, los ojos de este animal tienen hasta 16 tipos de pigmentos visuales distintos, 4 de ellos le permiten detectar luz uv, y son capaces de ver la luz polarizada [72, p. 547; 73, p. 11].

Algunos autores incluso han reportado diferencias en el sentido de la visión entre los distintos sexos y han sugerido que los hombres tienen una mayor sensibilidad hacia los pequeños detalles y las imágenes en movimiento mientras que las mujeres son mejores discriminando entre gamas de colores [74].



**Figura 5.27.** Colores de algunos alimentos de acuerdo con la luz utilizada para iluminarlos

## Nucleación

La nucleación es el fenómeno mediante el cual se forman núcleos de una nueva fase al interior de una fase inicialmente homogénea en condiciones de sobresaturación (estado metaestable lejos de las condiciones de equilibrio). La lluvia, la formación de burbujas en una bebida carbonatada, la

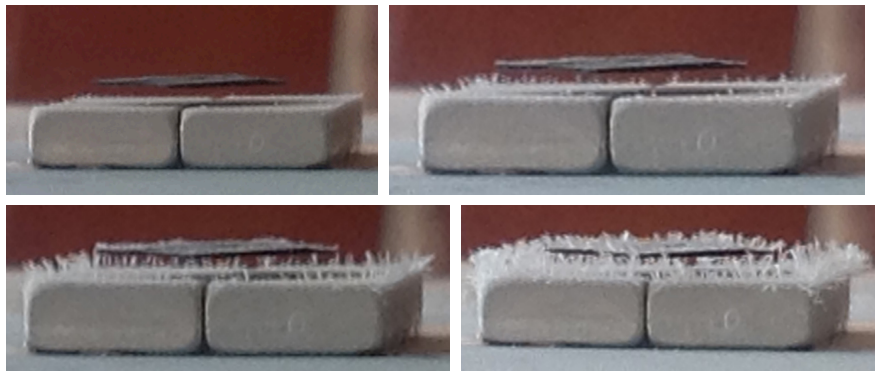
crystalización de sales a partir de soluciones sobresaturadas, la formación de películas delgadas por reducción electroquímica (galvanizados), la formación de aleaciones, etc., son ejemplos de procesos de nucleación. En general, la velocidad y probabilidad de formación de núcleos aumenta en la medida que se esté más lejos de la condición de equilibrio (o, en otras palabras, que la sobresaturación sea mayor).

Un sistema en equilibrio puede ser perturbado al cambiar las concentraciones de las especies que conforman el sistema, la presión, la temperatura o el potencial eléctrico al que esté un electrodo en contacto con un electrolito. La diferencia en la energía libre del sistema con respecto a la energía libre en el equilibrio se llama sobresaturación. Entre más grande sea esta propiedad la velocidad a la que el sistema va a tender al equilibrio va a ser más rápida. Por ejemplo, si se aumenta la presión del agua gaseosa con respecto a su valor de equilibrio el agua va a tender a condensarse y la velocidad a la que ocurre este proceso va a ser más alta en la medida que la presión parcial del agua sea mucho más alta que la presión de vapor del agua a la temperatura de trabajo. Controlar el proceso de nucleación de un sólido es fundamental para controlar todas sus propiedades como las mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, etc. Todas estas propiedades dependen del tamaño, composición y distribución de los granos (microcristales) que conformen las aleaciones o materiales compuestos.

La figura 5.28 muestra el proceso de nucleación y crecimiento de agua al interior de una cerveza que fue subenfriada a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a la que se le dio un pequeño golpe contra la mesa para inducir la formación de algunas burbujas que sirven como punto de nucleación. En general, si existen interfaces se facilita la nucleación de una nueva fase ya que el trabajo necesario para hacer crecer núcleos sobre interfaces es menor que el necesario para formar un núcleo aislado. Obsérvese en la figura 5.28 cómo en los primeros instantes de nucleación se forman de manera aleatoria varios núcleos y cómo después de un tiempo no se forman más núcleos, sino que estos tienden a crecer hasta formar una sola fase sólida compacta.



**Figura 5.28.** Nucleación de cristales de agua en una cerveza sobreenfriada inicialmente a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a los 0 s, 2 s, 4 s, 6 s, 10 s, 20 s, 30 s y 90 s de ser agitada violentamente por un instante



**Figura 5.29.** Distintas fases del crecimiento de cristales de agua sobre imanes de neodimio (cristales de estructura tetragonal cuya composición es  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y que poseen una alta coercividad y una alta saturación magnética, alrededor de  $\sim 1,6$  T) y sobre una lámina de carbono pirolítico (que es un material diamagnético) que levita sobre ellos

El agua es una sustancia diamagnética y dieléctrica y su nucleación es afectada por campos magnéticos como se observa en las figuras 5.29 y 5.30. Obsérvese que cuando se tienen cuatro imanes de neodimio sobre una superficie metálica, que es enfriada con hielo seco, y a la vez hay una placa de grafito levitando sobre ellos se observa el crecimiento de cristales de agua a partir de la fase gaseosa preferencialmente en los bordes superiores de los imanes y en el borde de la lámina de grafito que son las zonas en las que el campo magnético no es homogéneo. Por supuesto en este experimento también hay que tener en cuenta la influencia del transporte de materia, pero es claro el efecto del campo magnético en la nucleación y crecimiento de cristales de hielo. La explicación completa a este fenómeno no la conozco. Finalmente, nótese que no hay crecimiento de cristales en la zona entre la lámina de grafito y los imanes.



**Figura 5.30.** Estructura de los cristales de agua en diferentes puntos del sistema mostrado en la figura 5.29



## Preguntas y ejercicios

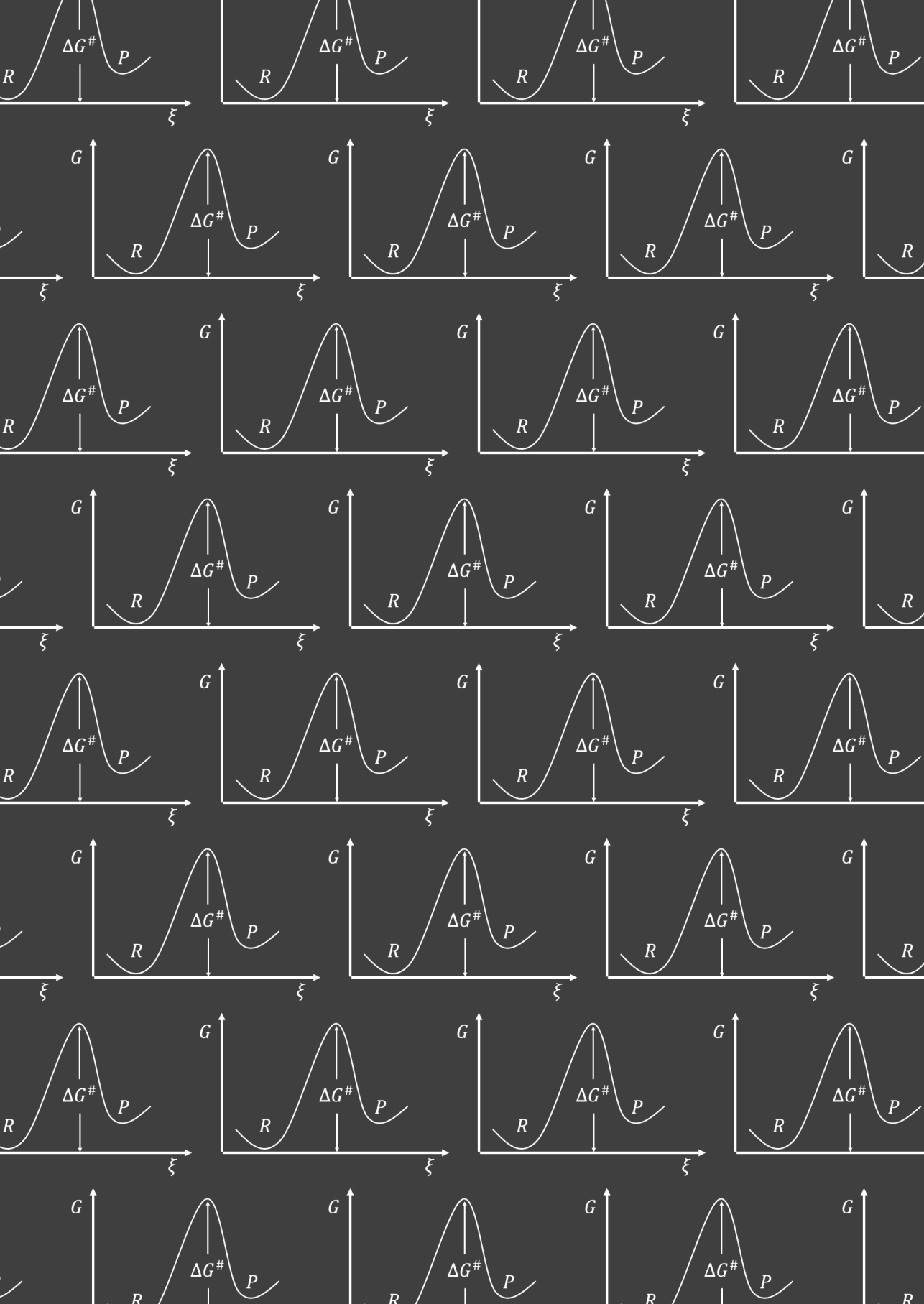
1. ¿Qué son la estructura atómica, microscópica y macroscópica de un sólido?
2. Para una estructura cúbica centrada en la cara, calcule el volumen de la celda unitaria en función del radio atómico.
3. Calcule la densidad del cobre y compare este valor con el reportado en la literatura si se asume que el radio atómico del cobre es de 0,128 nm, tiene una estructura cúbica centrada en la cara y su peso atómico relativo es de 63,5.
4. ¿Cuándo se dice que un material es más resistente?
5. ¿Qué es un material duro?
6. ¿Por qué los autos de carrera son construidos con materiales relativamente frágiles, que se fragmentan en múltiples pedazos cuando tienen un impacto fuerte?
7. ¿Qué materiales utilizaría para construir un puente? Explique por qué hace esa selección.
8. ¿Qué caracteriza un material conductor, uno semiconductor y uno aislante de la electricidad?
9. Explique la “ley de Ohm”.
10. ¿Cómo varía la resistencia de un semiconductor en función de la temperatura?
11. ¿Qué es un material superconductor?
12. ¿Cuál es la resistividad de un material cilíndrico de 2 m de longitud y un radio de 2 cm por el cual circula una corriente de 0,001 A, cuando se somete a una diferencia de potencial de 10 V?
13. Defina material ferromagnético, material paramagnético, material diamagnético y material antiferromagnético.
14. ¿Cómo funciona un horno de microondas?
15. ¿Qué materiales utilizaría para construir utensilios de cocina que puedan ser usados para calentar alimentos en un horno de microondas?
16. ¿Enumere cinco fenómenos naturales en los que participe un proceso de nucleación?
17. ¿Por qué al introducir un dulce en una bebida carbonatada aumenta la velocidad de producción de burbujas de  $\text{CO}_2$ ?
18. ¿Por qué el color no es una propiedad de los materiales sino una cualidad?
19. ¿Qué procesos físicos afectan el color de un cuerpo?
20. Si un cuerpo tiene un color rojo al ser iluminado con luz blanca, ¿cuál es su color si es iluminado con luz monocromática azul?
21. ¿Qué es birrefringencia?
22. ¿Qué diferencia el fenómeno de fluorescencia del de fosforescencia?





Capítulo *sexto*

# Cinética química



## Objetivos de aprendizaje

Se espera que el lector después de estudiar este capítulo entienda de manera general cómo la estructura química de los reactivos, la superficie de energía potencial, la concentración de los reactivos, la temperatura, la presencia de catalizadores y el transporte de masa afectan la velocidad de las reacciones químicas. Se espera que el lector sea capaz de comprender la cinética química haciendo uso de los conceptos básicos de la teoría cinético-molecular de la materia, la termodinámica y la mecánica cuántica.

### ¿Por qué es importante hacer un estudio de la cinética de las reacciones químicas?

En la industria química<sup>95</sup> el estudio de las condiciones óptimas para que ocurra una reacción química es fundamental para maximizar la producción y minimizar costos. En general, se buscan métodos o procesos que aceleren las velocidades de reacción y que sean rentables. Pero, por otro lado, en la industria de alimentos, por ejemplo, hay que diseñar procedimientos para disminuir la velocidad de algunas reacciones químicas, como las responsables de la descomposición de los alimentos. Un desconocimiento de estos procesos conduce, por mencionar un caso, a que los colombianos no hayamos sido capaces de exportar a gran escala varias frutas tropicales como la curuba, uchuva, y el maracuyá, debido a la falta de un proceso tecnológico

95 <https://www.youtube.com/watch?v=BkdjR5DZBl0> (último acceso 15.06.2021)

que reduzca su velocidad de descomposición y mantenga sus propiedades organolépticas por largos periodos de tiempo.

En todos los procesos naturales intervienen una serie de factores que controlan o afectan la velocidad con la que ocurren las reacciones químicas.<sup>96</sup> Por ejemplo, algunos organismos tienen la capacidad de reducir la velocidad con la que ocurren las reacciones químicas<sup>97</sup> de sus ciclos metabólicos para soportar grandes periodos de escasez de alimentos o inviernos prolongados y, por otro lado, cuando es necesario, son capaces de acelerar reacciones químicas por un lapso corto, como cuando necesitan aumentar la producción de glucosa en la sangre a partir de glicógeno.

Otro ejemplo sencillo de la importancia de la cinética química es la reacción de combustión entre el oxígeno y el carbono. Si bien termodinámicamente esta reacción es posible a condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, esta no ocurre a velocidades apreciables, lo que es una ventaja importante, ya que se pueden construir lápices de grafito o se puede manipular y transportar carbón natural sin el temor a que reaccione en presencia de oxígeno exotérmicamente para formar dióxido de carbono. Pero si se aumenta la temperatura y se usan catalizadores, como óxidos alcalinos (como los que están presentes en las cenizas) o platino, esta reacción puede tener lugar a gran velocidad y liberar una gran cantidad de energía, que se puede utilizar para calentar un horno o hacer funcionar una máquina térmica.

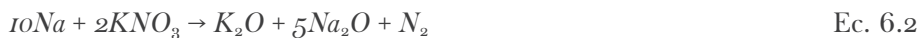
Las bolsas de gas<sup>98</sup> que se utilizan como elementos de seguridad en los automóviles para proteger los pasajeros en la eventualidad de un choque utilizan reacciones químicas que ocurren a gran velocidad y producen gases que llenan la bolsa en unos milisegundos. Estos dispositivos tienen un pequeño recipiente que contiene una mezcla de  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , y  $\text{SiO}_2$ . Cuando el automóvil se detiene, o choca, súbitamente ocurren tres reacciones químicas en serie que llevan a la producción de  $\text{N}_2$ . La azida de sodio ( $\text{NaN}_3$ ) se descompone a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  para producir sodio metálico y nitrógeno gaseoso ( $\text{N}_2$ ). Una señal que envía el sensor de desaceleración produce una descarga eléctrica que aumenta la temperatura y ocasiona el inicio de esta reacción. La función del  $\text{KNO}_3$  y del  $\text{SiO}_2$  es remover el sodio metálico, que es altamente reactivo y potencialmente explosivo, mediante una reacción química que produce sustancias inocuas. De este modo, el sodio reacciona con el nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) para producir óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), y más nitrógeno gaseoso. Finalmente, los óxidos

96 [https://www.youtube.com/watch?v=TJOFLEAUaA&list=PLu7yMlFyIgtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg](https://www.youtube.com/watch?v=TJOFLEAUaA&list=PLu7yMlFyIgtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg) (último acceso 15.06.2021)

97 <https://www.youtube.com/watch?v=pLPeehsXAr4> (último acceso 15.06.2021)

98 <https://www.youtube.com/watch?v=UTVPndZOP9g> (último acceso 15.06.2021)

alcalinos reaccionan con el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) para producir silicatos alcalinos que son estables e inofensivos para el ser humano.



Para poder controlar la velocidad de reacción no basta con un estudio cinético de esta, es necesario determinar cuál es el mecanismo de la reacción o la sucesión de reacciones químicas elementales que llevan a la formación de los productos. La mayoría de reacciones químicas como la combustión, la disminución de ozono<sup>99</sup> en la estratósfera o los procesos metabólicos<sup>100</sup> involucran una sucesión de muchas reacciones elementales. Medir la velocidad de reacción de cada paso elemental es importante para entender el proceso completamente. Las ventajas prácticas de este conocimiento pueden llevar a avances tecnológicos como el desarrollo de procesos de combustión más eficientes, métodos que reduzcan la velocidad de degradación de ozono, procesos para la conservación de alimentos por periodos largos de tiempo y, en general, a hacer más eficiente la industria química.

El primer estudio cuantitativo de la velocidad a la que ocurre una reacción fue hecho por Wilhelmy en 1850 al estudiar la velocidad de hidrólisis de la sacarosa para formar glucosa y fructosa, en este encontró que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de sacarosa [75, p. 163]. Wilhelmy siguió la reacción midiendo el cambio del ángulo de rotación de la luz polarizada<sup>101</sup> que pasa por la disolución de sacarosa (que es un compuesto dextrógiro). Al principio el estudio de la velocidad de reacción se limitó a reacciones que ocurrían muy lentamente, pero a lo largo del siglo xx se desarrollaron una gran variedad de técnicas, especialmente las espectroscópicas, que permitieron estudiar procesos que ocurren incluso en fracciones de femtosegundos. El estudio cinético de las reacciones químicas en la escala de tiempo necesaria para detectar la formación y ruptura de enlaces en tiempo real se llama femtoquímica<sup>102</sup> [76, p. 737]. Mediante esta técnica se pueden detectar los intermediarios y los estados de transición durante el transcurso de una reacción química.

99 <https://www.youtube.com/watch?v=5BM4wXCP3Vc> (último acceso 15.06.2021)

100 <https://www.youtube.com/watch?v=xbJ0nbzt5Kw> (último acceso 15.06.2021)

101 [https://www.youtube.com/watch?v=SECFm\\_2e0Mw](https://www.youtube.com/watch?v=SECFm_2e0Mw) (último acceso 15.06.2021)

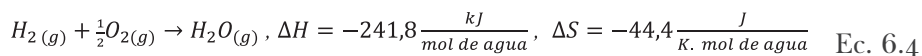
102 <https://www.youtube.com/watch?v=e3rD5VRyCJg> (último acceso 15.06.2021)

## ¿Qué es una reacción química?

Cuando en un sistema ocurren cambios en la naturaleza de los enlaces químicos entre los átomos que lo conforman se dice que hay reacciones químicas.<sup>103</sup> La modificación de los enlaces químicos entre los átomos está asociada al flujo y a la transformación de distintas formas de energía. Los flujos de energía en forma de materia y las transformaciones de energía potencial en radiación electromagnética y en energía cinética son los procesos más importantes en las reacciones químicas.

Hay muchos tipos de reacciones químicas.<sup>104</sup> La figura 6.1 muestra un ejemplo de una reacción de ciclación de Bergman. Cuando una molécula lineal tiene muchos enlaces dobles o triples como la de la figura 6.1 es posible formar muchas estructuras cíclicas. Predecir qué estructuras se van a formar es una tarea muy difícil, pero mediante el uso de la técnica de STM<sup>105</sup> y AFM<sup>106</sup> se puede “ver” de una manera directa qué enlaces se modifican y cuáles se forman. Los químicos del siglo XX nunca imaginaron que fuera posible ver directamente los enlaces químicos y mucho menos su formación o modificación durante una reacción química.

Las sustancias o moléculas iniciales en la reacción química son llamadas reactivos y las que se obtienen después de la reacción química se llaman productos. Toda reacción consiste en una serie de pasos elementales, que usualmente involucran tan solo dos átomos o moléculas, que conforman lo que se llama el mecanismo de reacción. Toda reacción química se describe mediante una ecuación que muestra los reactivos, los productos, las condiciones de reacción y los cambios en las propiedades termodinámicas asociados a la reacción química. Por ejemplo, la reacción química que lleva a la formación de agua a partir de oxígeno e hidrógeno se escribe:



En los últimos años el concepto de reacción química se ha extendido para tener en cuenta procesos de transformación de partículas subatómicas como reacciones nucleares (fusión, fisión y descomposición radiactiva) o reacciones entre cualquier tipo de partículas fundamentales.

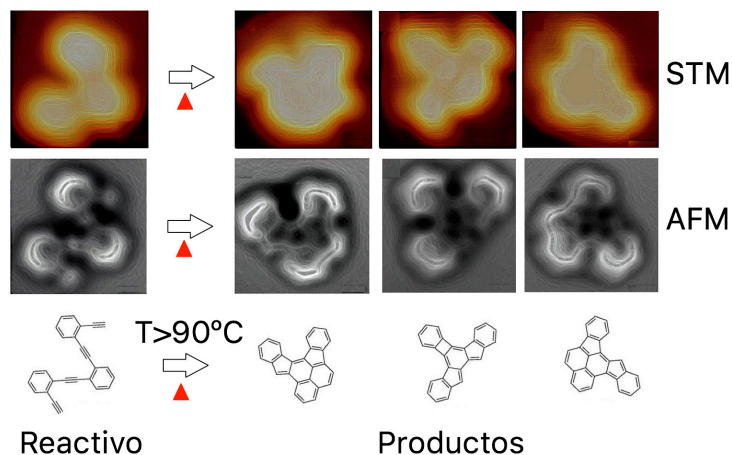
103 [https://www.youtube.com/watch?v=TJOFLEAUaA&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg&index=19](https://www.youtube.com/watch?v=TJOFLEAUaA&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg&index=19) (último acceso 15.06.2021)

104 <https://www.youtube.com/watch?v=Pv7Jkl8d1Ng> (último acceso 15.06.2021)  
<https://www.youtube.com/watch?v=zQ8Q0cTf1L4> (último acceso 15.06.2021)

105 <https://www.youtube.com/watch?v=ca4ZJGwgw7E> (último acceso 15.06.2021)

106 [https://www.youtube.com/watch?v=jnLRL\\_74BZs](https://www.youtube.com/watch?v=jnLRL_74BZs) (último acceso 15.06.2021)





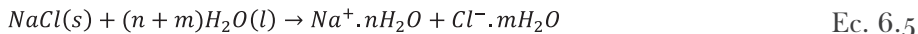
**Figura 6.1.** STM y AFM y estructuras moleculares de reactivos y productos de una reacción de ciclación de Bergman en las que se observa que varios productos de reacción son obtenidos cuando la temperatura supera los  $90^\circ\text{C}$ . Las moléculas están adsorbidas sobre  $\text{Ag}(100)$

Fuente: imagen adaptada de [77, p. 1434].

Si una transformación de fase lleva a cambios en la naturaleza de los enlaces químicos, además de muchas otras propiedades de la materia (como la densidad, índice de refracción, energía interna, “reactividad”, etc.), también se debe considerar como una reacción química. Tradicionalmente se asocian los cambios de fase con procesos físicos, lo cual no es conveniente desde el punto de vista del autor, ya que esto lleva a más confusiones. En este libro no se va a hacer una clasificación de los procesos naturales en físicos y químicos, tan solo se puntualizará que si hay cambio en la naturaleza de los enlaces químicos esos procesos serán de mayor interés para la ciencia llamada química.

Otro ejemplo de la confusa clasificación entre procesos químicos y físicos es cuando se disuelve una sal en un disolvente. En los libros de química se solía decir que los procesos de disolución no se pueden asociar a reacciones químicas, ya que no se forman nuevas sustancias, pero en realidad la disolución de una sal en agua, por ejemplo, es un proceso complejo que lleva a una transformación completa de las propiedades e interacciones de los elementos de partida con respecto a las observadas en solución. En este caso se parte de un cristal ordenado, como el cloruro de sodio, que se disuelve para producir iones solvatados. En agua, el  $\text{NaCl}$  produce iones sodio y cloruro hidratados. Siendo consecuentes con el hecho anterior, durante la disolución del  $\text{NaCl}$  “no existe una simple disolución de la sal” sino una disociación del cristal, una hidratación de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  para formar iones solvatados y un transporte de materia que lleva a una distribución

homogénea de los iones en la disolución (ecuación 6.5). Por otro lado, cada ion tiene un potencial químico independiente, lo que hace que cada uno sea un componente distinto.



Muchos autores suelen decir que una reacción química se da cuando se producen nuevas sustancias químicas a partir de uno o varios reactivos. En este punto se tiene que definir ¿qué se entiende por sustancia? En general, se suele decir que una sustancia, o substancia, es una especie de composición química definida, o que tiene una composición atómica bien definida. Para sustancias puras en estado gaseoso generalmente no hay confusión a la hora de identificar las sustancias (ya que las moléculas, átomos o iones están muy separados unos de otros) pero en mezclas líquidas y sólidas no es tan fácil. Por ejemplo, en química los iones sodio o hidronio se identifican como especies, pero ¿cuál es su composición? Ya que estos iones no se encuentran aislados, sino que están solvatados, es muy difícil identificar su composición química, pues esta depende de la temperatura y la fuerza iónica.

Se recomienda tratar el concepto de sustancia más como un concepto útil que como un ente cuya existencia es indiscutible. Si no te parece satisfactoria la anterior afirmación puedes asumir como sustancia a aquel ente que está conformado por un conjunto de átomos y al cual se le puede asignar un potencial químico independiente del medio que lo rodea. Suena extraño, pero si se conocen los conceptos básicos de la termodinámica se comprenderá su significado. Por otro lado, hay que entender que si bien la ciencia busca conceptos cada vez más precisos no siempre se logra este cometido. Por ejemplo, en química, conceptos como enlace químico, sustancia, polaridad, valencia, etc., no se pueden definir de manera unívoca.

Teniendo en cuenta que la teoría más general, coherente y útil que el hombre ha desarrollado hasta el momento para “explicar” el enlace químico es la mecánica cuántica,<sup>107</sup> las teorías con respecto a la cinética química no deben ignorar los resultados de esta teoría.

Por otro lado, debe entenderse que una reacción química lleva a cambios en los modos de vibración de las moléculas, ya que son estos los que están relacionados con los enlaces químicos. De este modo, es más adecuado ver el intercambio de energía que lleva a las reacciones químicas como el que ocurre entre dos cuerdas tensas idénticas que están a una distancia determinada. Si se hace vibrar una cuerda la otra empezará a vibrar también a la misma frecuencia por un fenómeno llamado resonancia. Este mismo fenómeno es el que ocurre cuando se rompe una copa de cristal con ondas

sonoras.<sup>108</sup> Por tanto, el factor determinante para que ocurra la reacción química no es la velocidad a la que se acerquen unas a otras las partículas (átomos o moléculas) sino es la posibilidad de que se pueda intercambiar energía vibracional. Por supuesto si se aumenta la velocidad de aproximación entre las partículas se aumenta la energía disponible y se aumenta la probabilidad de que las dos partículas transformen esa energía traslacional en vibracional y, de este modo, reaccionen.

*Es necesario recordar que el factor determinante para que ocurra la reacción química es cómo reactivos y productos pueden entrar en resonancia a través de un estado de transición (que es un sistema altamente inestable) para intercambiar energía vibracional.*

## Cinética química desde el punto de la teoría cinético-molecular

Las reacciones químicas<sup>109</sup> pueden ocurrir entre sustancias que estén en cualquier estado de la materia. Por ejemplo, se observa que los granos que conforman las aleaciones en estado sólido cambian su composición o fase cristalina en el tiempo. Estas reacciones se podrían catalogar como reacciones en estado sólido.

En la atmósfera terrestre,<sup>110</sup> que en su mayoría está compuesta por gases, ocurren un sin número de reacciones como la oxidación de CO, SO<sub>2</sub> y NO, la síntesis y descomposición del ozono, etc. Estas reacciones se pueden considerar como reacciones en fase gaseosa. Los líquidos, por su parte, pueden reaccionar para producir nuevas sustancias. Por ejemplo, el etanol puede reaccionar con el ácido etanoico para formar etanoato de etilo. Los anteriores ejemplos son reacciones en fase homogénea (los reactivos y productos están en mezclas homogéneas llamadas disoluciones). Pero lo cierto es que la mayoría de reacciones químicas en la naturaleza ocurren en la interfaz entre dos fases, como la transferencia de carga eléctrica que ocurre en la interfaz electrodo|electrolito,<sup>111</sup> el crecimiento de cristales a partir de disoluciones, el fenómeno de la adsorción, etc. Cuando las reacciones químicas ocurren en alguna interfaz los fenómenos de transporte

108 <https://www.youtube.com/watch?v=ULLOAGWla7M> (último acceso 15.06.2021)

109 [https://www.youtube.com/watch?v=2xoDihx2WOA&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg&index=20](https://www.youtube.com/watch?v=2xoDihx2WOA&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg&index=20) (último acceso 15.06.2021)

110 <https://www.youtube.com/watch?v=QD-18YqEPVM> (último acceso 15.06.2021)

111 [https://www.youtube.com/watch?v=3KVNTQ4wbwg&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg&index=13](https://www.youtube.com/watch?v=3KVNTQ4wbwg&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg&index=13) (último acceso 15.06.2021)

de materia (difusión, advección, convección y migración) van a tener un efecto significativo en la velocidad de reacción.

Todas las reacciones anteriores tienen en común los siguientes aspectos:

- En primer lugar, para hablar de cinética de una reacción hay que verificar si la reacción es viable en las condiciones en las que está el sistema. Por ejemplo, el He y el Ar no reaccionan para formar nuevos compuestos. Los cambios de las propiedades termodinámicas, entropía o del potencial químico, son útiles para determinar la viabilidad de la reacción.
- La reactividad (tendencia a formar o destruir enlaces) de un átomo o molécula depende fundamentalmente de dos propiedades: *la distribución de densidad de carga en ella y su capacidad de polarización* (¿qué tan fácil es cambiar la distribución de densidad de carga negativa bajo la acción de un campo eléctrico externo?).
- La reacción química solo va a ocurrir si los reactivos se encuentran a una distancia pequeña y en las orientaciones apropiadas como para que puedan ocurrir cambios en la distribución de densidad de carga en las moléculas que lleven a la formación o destrucción de enlaces químicos. Recuérdese que las leyes que rigen estos cambios son las de la termodinámica y la mecánica cuántica.
- El encuentro (o colisión) entre dos átomos o moléculas, que se mueven libremente en un espacio cerrado, depende de la velocidad a la que se muevan ellas, entre mayor velocidad mayor número de colisiones. Al estar la temperatura relacionada de algún modo con el movimiento de los átomos y moléculas, esta tiene una influencia notoria en la velocidad de reacción.
- Entre mayor sea el número de moléculas mayor será la frecuencia de colisión. De este modo es posible esperar un efecto notorio en la velocidad de reacción de la concentración,<sup>112</sup> la presión y el área de contacto<sup>113</sup> entre dos fases.
- Desde el punto de vista dinámico también es posible esperar muchas trayectorias para ir de reactivos a productos. Por ejemplo, si se tiene hidrógeno molecular en contacto con eteno en fase gaseosa se puede formar etano. La reacción entre dos moléculas en estado gaseoso puede ocurrir, pero a una velocidad muy lenta. Pero, si estos gases están en contacto con Pt, las moléculas se pueden adsorber sobre este y reaccionar en la superficie. Resulta que este segundo camino de reacción es mucho más rápido que el primero. En este caso se dice que el Pt es un catalizador, ya

112 <https://www.youtube.com/watch?v=r4lZDPpN-bk> (último acceso 15.06.2021)

113 <https://www.youtube.com/watch?v=TAfT2Uktx4c> (último acceso 15.06.2021)

que su presencia proporciona otra ruta de reacción en la cual la velocidad de la reacción química es mucho más alta.

- Si la velocidad de reacción está controlada por el transporte de materia, hay que tener en cuenta el efecto de la difusión (cuando hay una presencia de gradientes de potencial químico o de concentración), la migración (cuando hay una presencia de un gradiente de potencial eléctrico y de reactivos iónicos) y la convección (cuando hay movimiento del fluido que está reaccionando por presencia de gradientes de presión o de densidad).

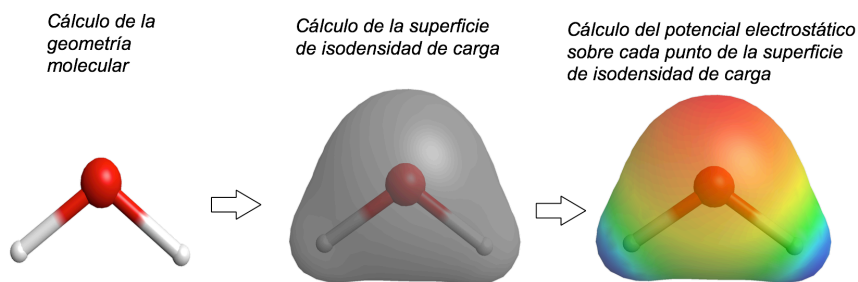
## Aspectos teóricos de la cinética química

En esta sección se discutirán algunos aspectos teóricos desde el punto de vista de las leyes físicas que afectan la velocidad a la que ocurre una reacción química, como la distribución de la densidad de carga en las moléculas y su capacidad de polarización local, la hipersuperficie de energía potencial y la colisión o encuentro entre partículas.

### Distribución de densidad de carga y reactividad

El potencial electrostático es el cambio en la energía potencial del sistema cuando una carga positiva de prueba (un protón, por ejemplo) se coloca en una posición determinada del espacio (figura 6.2). En otras palabras, esta propiedad dice si la carga positiva va a ser atraída o repelida por una molécula en un punto específico del espacio. Por ahora no es importante saber cómo se calculan las superficies (o mapas) de potencial electrostático, lo importante es saber que hay mucha información importante en estos diagramas como:

- Los arreglos que sufren la densidad de carga negativa cuando se forma una molécula.
- La distribución de carga en una molécula, que es una propiedad fundamental para analizar su reactividad, ya que los mapas dicen en qué puntos es más probable una interacción del sistema con una partícula positiva o negativa. Recuérdese que la interacción fundamental que controla las reacciones químicas es la interacción electromagnética y, más específicamente, la electrostática.

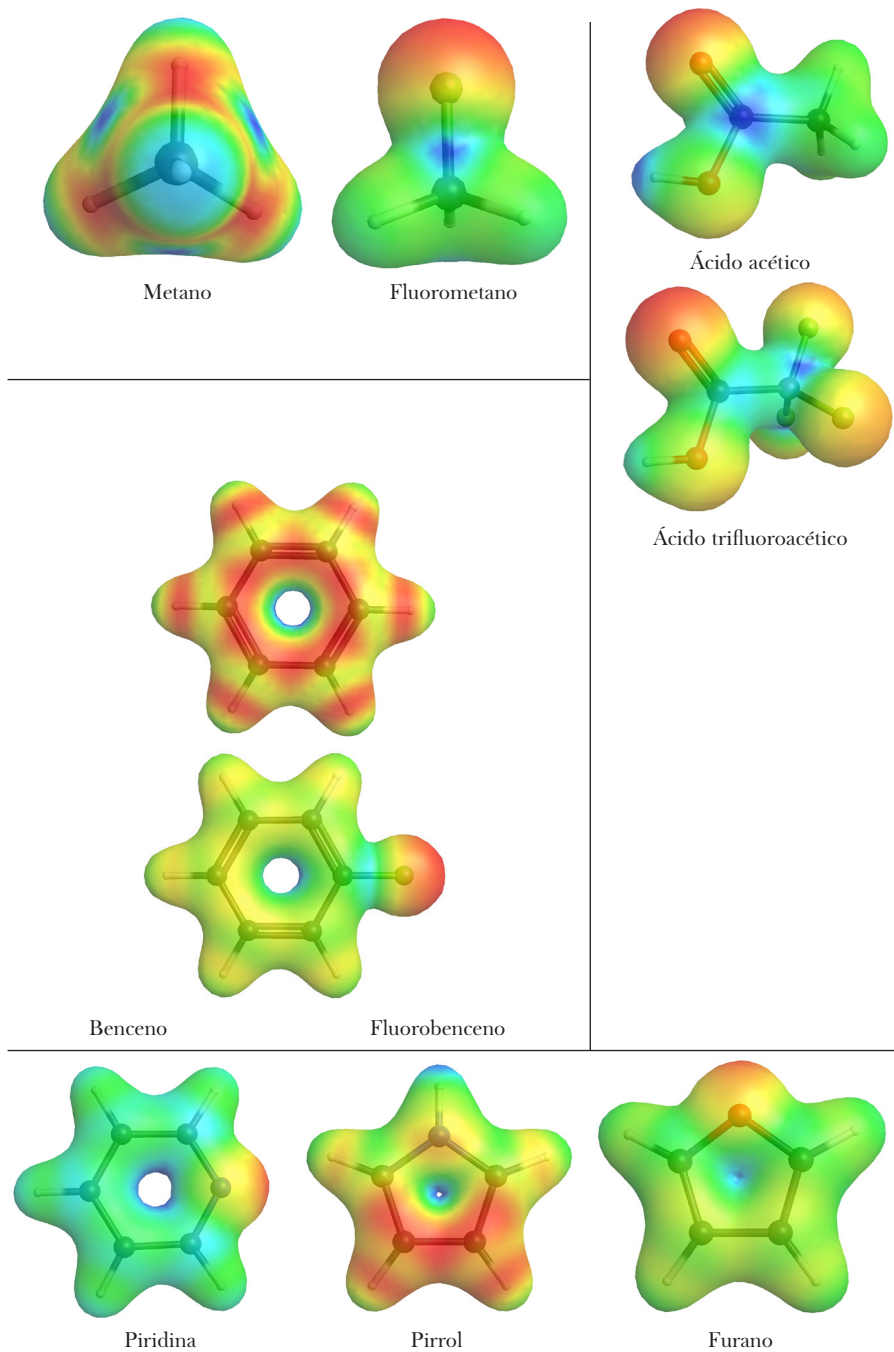


**Figura 6.2.** Construcción de mapas de potencial electrostático de moléculas. Las zonas rojas corresponden a regiones del espacio en las que la carga positiva va a ser atraída y las zonas azules, en las que va a ser repelida

Los mapas de potencial electrostático se construyen, primero, calculando la configuración de mínima energía del sistema; después, determinando la superficie cerrada del espacio que tiene un valor igual de densidad de carga y, finalmente, calculando la diferencia de energía potencial entre el sistema original y el sistema luego de que se le adicione una carga positiva en un punto determinado de la superficie calculada.

Como se puede ver en la figura 6.3 la distribución de densidad de carga varía significativamente de acuerdo con los átomos presentes en las moléculas.<sup>114</sup> Por ejemplo, al sustituir un átomo de hidrógeno por uno de flúor en el anillo aromático del benceno aumenta la densidad de carga negativa sobre el átomo de flúor y disminuye sobre los átomos de carbono que forman el anillo aromático.

Si se observa la molécula de fluorometano, se podría pensar que por el lado del átomo de flúor es más factible el ataque de un electrófilo (átomo o molécula con exceso de carga positiva o neutro que se estabiliza al adquirir carga negativa), pero esto no ocurre, ya que la capacidad de polarizar la carga negativa alrededor de los átomos de flúor es baja por tanto no pueden formar más enlaces. Recuérdese que un enlace químico tan solo se forma si se puede modificar la distribución de carga negativa de una forma permanente. Un concepto muy útil utilizado por los químicos, que trata de dar cuenta de este hecho, es el de valencia. De este modo se dice que el flúor tiene solo una valencia, o que puede formar un solo enlace, y como el flúor ya formó un enlace con el átomo de carbono no puede formar más. De este modo una interacción por el lado del flúor (negativo) no es favorable.



**Figura 6.3.** Mapas de potencial electrostático para varias moléculas orgánicas

Por otro lado, el anillo aromático es más negativo y tiene mayor capacidad de polarización en la molécula de benceno que en la molécula de fluorobenceno. Por tanto, el benceno puede interaccionar con un electrófilo y los átomos de carbono pueden formar enlaces adicionales, ya que no han completado sus valencias (cuyo valor más probable es de 4). Debido a la complejidad de los sistemas atómicos los químicos tratan de buscar patrones útiles que desafortunadamente en muchos casos sobresimplifican y ocultan el origen de los fenómenos químicos observados, como ocurre con el concepto de valencia. Por ejemplo, se dice que el hidrógeno tiene una valencia, y por eso forma un solo enlace en la molécula de agua, pero cuando se habla del agua sólida se dice que el hidrógeno es capaz de formar enlaces de hidrógeno entre dos átomos de oxígeno, eso quiere decir que trabaja con “dos valencias”. Por otro lado, el carbono puede trabajar con cinco valencias en intermediarios de reacciones  $S_N2$ . Recuérdese que el concepto de valencia es un concepto empírico, lo que implica que no es aplicable en todos los casos, que su uso es restringido y que debe usarse con cautela.

La molécula de pirrol es un ejemplo de cómo un átomo electronegativo no necesariamente es el más susceptible a un ataque electrofílico en una molécula. De acuerdo con el mapa de potencial electrostático, los carbonos 3 y 4 son los más propensos a ataques electrofílicos en la molécula de pirrol (figura 6.3). En el furano sí se observa que hacia el oxígeno hay mayor desplazamiento de la carga negativa. Es importante que el lector entienda que las propiedades de las moléculas, en la mayoría de los casos, no se pueden predecir únicamente a partir de las propiedades de los átomos que la componen, ya que al formarse una molécula se modifica la distribución de carga sobre cada átomo de acuerdo con la interacción entre *todos* ellos.

Finalmente, obsérvese que la sustitución de átomos “lejanos” a un enlace particular puede afectarlo. Por ejemplo, la constante de disociación del ácido trifluoroacético es más alta que la del ácido acético, ya que los átomos de flúor “debilitan” el enlace entre el oxígeno y el hidrógeno (la energía de disociación es más baja) al desplazar la carga negativa hacia ellos (figura 6.3).

## Reacción química y enlace químico

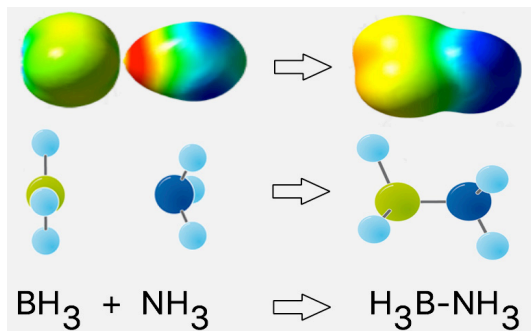
Es importante enfatizar que cuando se forma un enlace químico no cambia únicamente la densidad de carga adyacente a los átomos involucrados en el enlace, sino que cambian todos los enlaces de la molécula en alguna proporción. Por supuesto los cambios más notorios se van a presentar en los átomos cercanos al enlace formado. Analicemos, por ejemplo, una reacción de adición en la cual se forma un enlace entre el boro y el nitrógeno en la reacción entre



el borano y el amoniaco.<sup>115</sup> Como se ve en la figura 6.4, la trayectoria de aproximación más apropiada para que ocurra la reacción es cuando el nitrógeno se aproxima siguiendo una trayectoria perpendicular al plano que forman los átomos de la molécula de borano. Siguiendo esta trayectoria el nitrógeno, que tiene una alta densidad de carga negativa en la molécula de amoniaco (que corresponde al color rojo), se aproxima al boro (que tiene una alta densidad de carga positiva y por eso se ve azul) en la molécula de  $\text{BH}_3$ . En resumen, las moléculas van a reaccionar con mayor probabilidad si se aproximan por puntos en los que tengan una carga eléctrica neta opuesta. Si las moléculas son apolares<sup>116</sup> la reacción va a ocurrir preferencialmente por los puntos en los que se pueda deslocalizar, modificar o polarizar la nube electrónica más fácilmente.

Nótese que los átomos de hidrógeno del borano adquieren mayor carga negativa cuando se forma el compuesto  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  que la que tienen en la molécula de  $\text{BH}_3$ . A los átomos de hidrógeno del amoniaco les sucede lo contrario, pierden más carga negativa cuando se forma el producto de reacción.

El criterio más apropiado para saber qué configuración de un sistema atómico aislado (molécula) es la más estable es determinar cuál configuración tiene la menor energía potencial. De este modo, la unión del  $\text{BH}_3$  y el  $\text{NH}_3$  por los átomos de hidrógeno va a dar configuraciones de mayor energía que cuando se forma un enlace entre los átomos de B y de N.



**Figura 6.4.** Reacción química entre el borano y el amoniaco

## Colisión y formación de un enlace entre dos átomos

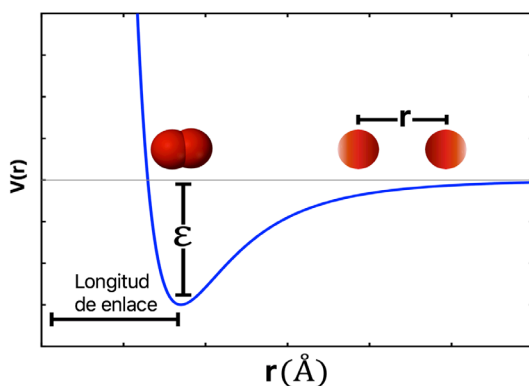
Para que haya reacción química el choque entre dos moléculas debe ser inelástico. Un choque inelástico es un tipo de choque en el que la energía cinética no se conserva. En el caso de un choque perfectamente inelástico

115 <http://168.176.239.58/cursos/ciencias/quimica-applet/molculas/mol.html#> (último acceso 15.06.2021)

116 Las moléculas apolares son aquellas en las que la distribución de carga negativa asociada a los enlaces químicos es muy homogénea, por tanto, no hay zonas con una separación de carga significativa.

entre dos átomos o moléculas, estos permanecen unidos entre sí después de la colisión. El choque inelástico se caracteriza porque existe una disipación de energía. Esto implica que la energía cinética del sistema se transforma en otro tipo de energía como electromagnética, vibracional, rotacional, etc.

Supóngase que la energía potencial entre dos átomos varía como aparece en la figura 6.5. Si se supone también que los dos átomos colisionan frontalmente, analicemos cuál es el resultado de la colisión de acuerdo con la velocidad relativa de aproximación. Si se aproximan muy rápido la energía cinética es muy alta y los dos átomos pueden llegar a una distancia muy corta en la cual la energía cinética se convierte en energía potencial repulsiva (zona en la que la energía potencial es positiva). Ya que este estado es inestable, lo más probable es que esa energía potencial se convierta nuevamente en energía cinética y se separen de nuevo las dos partículas. Si se llega a formar un enlace de todos modos la energía disponible es muy alta. En este caso es factible que la energía vibracional de la molécula sea muy alta y esto hace que el enlace sea inestable.



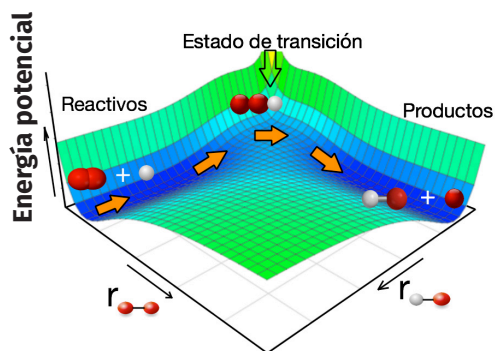
**Figura 6.5.** Energía potencial de interacción ( $V$ ) entre un par de partículas en función de la distancia de separación entre ellas ( $r$ ): energía potencial de Lennard-Jones

Por otro lado, si la velocidad de aproximación es lenta, a medida que las partículas se acercan, se puede dar tiempo para que se disipe energía en forma de radiación electromagnética y ocurran las modificaciones en la densidad de carga alrededor de cada núcleo que lleven a la formación de un enlace químico “permanente”. En esta situación se puede decir que ha ocurrido una reacción química, ya que se formó un enlace químico. La anterior discusión ayuda a entender por qué los enlaces químicos no se forman a temperaturas muy altas. Por ejemplo, en el sol hay carbono e hidrógeno disponible pero la diversidad de compuestos orgánicos es muy baja (nula en las zonas más calientes), ya que los enlaces químicos no son estables a la temperatura del sol debido a que hay tanta energía disponible que los sistemas no pueden permanecer en los pozos de potencial que

caracterizan los enlaces estables. Las temperaturas son tan altas que hasta los electrones escapan de los pozos de potencial de los átomos y se forman iones. Por el contrario, en la tierra hay gran diversidad de moléculas debido a que la temperatura de la tierra es mucho más baja que la del sol y los átomos pueden permanecer en los pozos de potencial que caracterizan cada molécula.

## Superficies de energía potencial

El concepto de superficie de energía potencial<sup>117</sup> (SEP) es fundamental para entender la dinámica de las transformaciones químicas. La SEP, como la mostrada en la figura 6.6, es la relación (gráfica o matemática) entre la energía de un sistema compuesto por átomos (más específicamente es la energía cinética de los electrones y la energía potencial debida a las interacciones electrón-electrón, núcleo-electrón y núcleo-núcleo) y la disposición espacial relativa entre ellos (distancias entre ellos y ángulos con respecto a una línea de referencia). Como la energía puede depender de muchas variables esta superficie no se puede graficar en función de todas ellas. Por tanto, generalmente se representan cortes en tres (3D) o dos (2D) dimensiones de las SEP en los cuales se mantienen constantes algunas coordenadas internas (distancias de separación entre las moléculas o ángulos entre enlaces químicos al interior de una molécula) mientras se hacen variar algunas pocas coordenadas.



**Figura 6.6.** Esquema de la superficie de energía potencial para una reacción de sustitución. Las flechas de color naranja muestran la coordenada o trayectoria de reacción, las esferas rojas y grises son átomos, el eje vertical representa la energía potencial, o electrónica, y los otros dos ejes las coordenadas internas (distancias entre átomos o moléculas libres)

Los puntos mínimos de la SEP (puntos indicados con el signo + en la figura 6.6) corresponden a estructuras estables.<sup>118</sup> De este modo, un evento particular de una reacción química se puede ver como una trayectoria que va de un mínimo a otro mínimo de la SEP. La velocidad de reacción química del ensamble de moléculas tiene que ver con todos los posibles eventos (trayectorias) que van de un mínimo particular a otro dado en la SEP.

Piénsese cómo se puede pasar de un mínimo a otro en la SEP. Si se está en un mínimo de la SEP y no hay energía disponible para superar la barrera energética que hay entre mínimo y mínimo (o en otras palabras que hay entre molécula y molécula), en principio no sería posible la reacción química desde el punto de vista de la física clásica. Por ejemplo, si una esfera quiere superar una montaña en forma de campana, debe tener en la base de la montaña una energía cinética superior a la energía potencial que va tener en la cima de la montaña.

Una mejor descripción de los fenómenos naturales, más allá de la física clásica, la proporciona la teoría cuántica. Según esta teoría existe una probabilidad de que una partícula cruce una barrera de potencial sin que tenga la energía cinética “suficiente” o requerida de acuerdo con la física clásica. A este fenómeno se le llama efecto túnel. La probabilidad de efecto túnel básicamente incrementa si el ancho (en unidades de distancia) de la barrera de potencial y la masa de la partícula que pretende cruzar la barrera se reducen. Debido al efecto túnel, reacciones en las que intervienen átomos de  $^1\text{H}$  son más rápidas que cuando intervienen átomos de  $^2\text{H}$  o  $^3\text{H}$ . Este fenómeno es conocido como efecto isotópico.<sup>119</sup>

Ya que los electrones tienen una masa muy pequeña las reacciones en las que haya transferencia de estos, llamadas reacciones de transferencia de carga o redox, van a ser afectadas significativamente por el efecto túnel.<sup>120</sup> Por ejemplo, las reacciones de transferencia de carga en las enzimas óxido-reductasas ocurre casi exclusivamente por efecto túnel. Las reacciones de transferencia de carga son una parte fundamental de muchos procesos biológicos como la fotosíntesis y la respiración. Evidencias experimentales han mostrado que en estas reacciones la transferencia de carga eléctrica ocurre entre átomos al interior de la proteína que están a distancias entre 10 y 30 Å y se da casi exclusivamente al efecto túnel [78, p. 3703]. Se podría, incluso, decir que los procesos vitales como la fotosíntesis y la fosforilación oxidativa (respiración) suceden, ya que el efecto túnel es posible. *Yendo más lejos, se puede afirmar que la vida es posible solo por el comportamiento cuántico de la materia y por el hecho de que el efecto túnel sea posible.* Esto nos invita a ser

118 <https://www.youtube.com/watch?v=zm-3kovWpNQ> (último acceso 15.06.2021)

119 <https://www.youtube.com/watch?v=mbv-lQ1VnKs> (último acceso 15.06.2021)

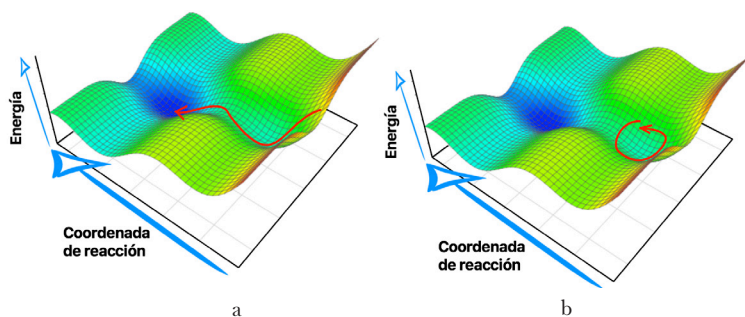
120 [https://www.youtube.com/watch?v=8K0ygX7\\_lzl](https://www.youtube.com/watch?v=8K0ygX7_lzl) (último acceso 15.06.2021)

conscientes de que entender estas teorías es fundamental incluso para las cosas “más comunes” de nuestro entorno macroscópico.

La figura 6.7 muestra un ejemplo de SEP. La coordenada vertical representa la energía y los dos ejes horizontales representan coordenadas internas (dos distancias, dos ángulos, un ángulo y una distancia, etc.). En esta figura cada pozo, o mínimo, representa un sistema atómico estable (un conjunto de coordenadas internas que es posible identificar como uno o varios tipos de moléculas que forman un sistema estable). Como se puede ver, entre dos puntos mínimos siempre hay una barrera de energía. De este modo la probabilidad de pasar la barrera va a depender de la energía total del sistema.

Supóngase que la SEP es una superficie con pozos valles y montañas. Analicemos cómo una esfera sólida puede rodar sobre ella. Una vez se libere la esfera localizada en un punto determinado de la superficie, esta va a rodar de acuerdo con la topografía del terreno (o gradiente), de su posición y de su velocidad original. La figura 6.7a muestra una trayectoria que parte de un punto con una energía superior a la mínima requerida para superar la barrera y en la dirección apropiada, por tanto, la partícula es capaz de superar la barrera de energía. Recuérdese que no basta con tener la energía suficiente sino también aproximarse en la dirección correcta para superar la barrera de energía.

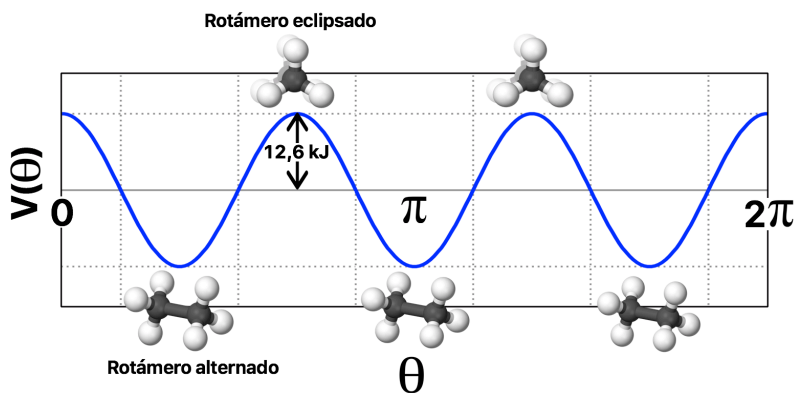
Por otro lado, la figura 6.7b muestra la trayectoria que seguiría la partícula si esta parte de un punto cuya energía inicial es menor que la mínima energía necesaria para superar la barrera. En este caso, de acuerdo con la física clásica, la partícula es incapaz de pasar la barrera y permanece oscilando alrededor del pozo de potencial original. Por tanto, se dice que en este caso no hay reacción química.



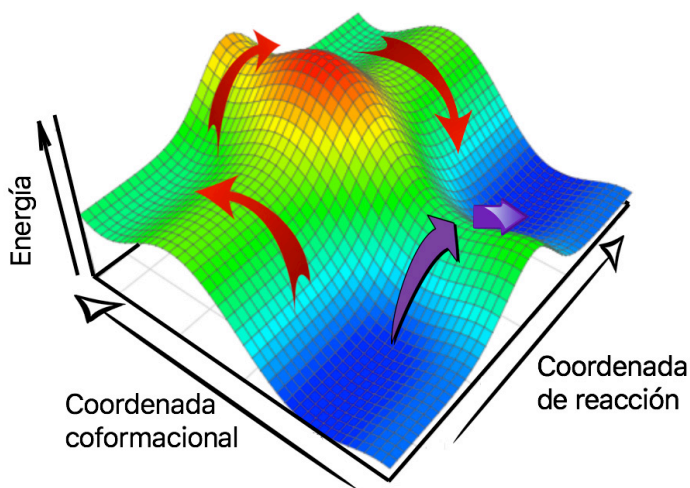
**Figura 6.7.** Trayectorias de una partícula puntual en una superficie de energía potencial que tiene dos mínimos y una barrera de energía. a) Trayectoria que pasa la barrera de energía hacia el otro lado y, por tanto, se puede asimilar a una trayectoria efectiva de reacción. b) Trayectoria que no supera la barrera de energía y, por tanto, permanece en un pozo de potencial. En este caso se puede decir que esta es una trayectoria no efectiva de reacción

El movimiento de una esfera en una superficie irregular es una buena analogía de lo que ocurre en las reacciones químicas. Las distintas configuraciones de un sistema atómico van a tener una energía potencial distinta. Si se hace una gráfica de la energía en función de la posición relativa de todos los núcleos atómicos se tiene la superficie de energía potencial del sistema. Las trayectorias sobre esta superficie de energía potencial muestran cómo cambian estas coordenadas internas en función del tiempo cuando se parte de una configuración inicial dada.

No necesariamente cuando hay paso de un mínimo de energía a otro hay reacción química. Por ejemplo, cuando se rota en sentido contrario cada vértice de un enlace carbón-carbón en un alcano la energía va variando en función del ángulo de rotación (figura 6.8), pero los químicos (personas que estudian la química) no asocian este cambio de energía con una reacción química, ya que las conectividades entre los átomos, o enlaces, no varían. La figura 6.9 muestra que un cambio de un mínimo a otro mínimo de energía potencial en la SEP no necesariamente está relacionado con una reacción química, pero un cambio de energía conformacional puede favorecer una subsiguiente reacción química, ya que puede quedar en medio de una trayectoria de reacción mediante la cual es más factible la transformación de reactivos a productos.



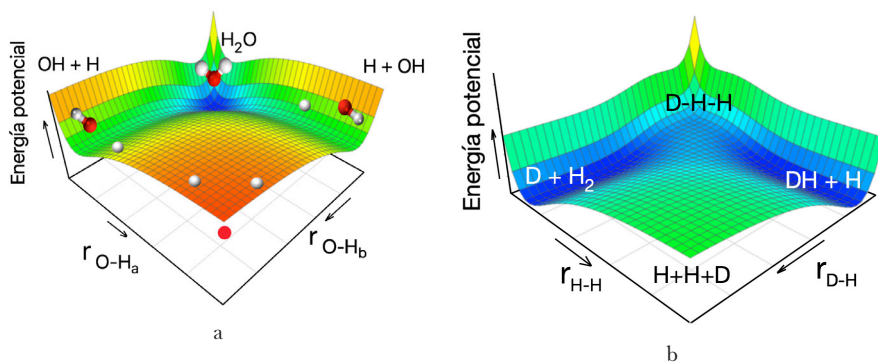
**Figura 6.8.** Variación de la energía de la molécula de etano en función de la rotación de los átomos de carbono en sentido contrario



**Figura 6.9.** Superficie de energía potencial de un sistema de átomos que muestra mínimos de energía asociados a cambios conformacionales de una molécula (los dos mínimos en las zonas azules) y mínimos asociados a distintas moléculas, los que se encuentran en la dirección de la coordenada de reacción

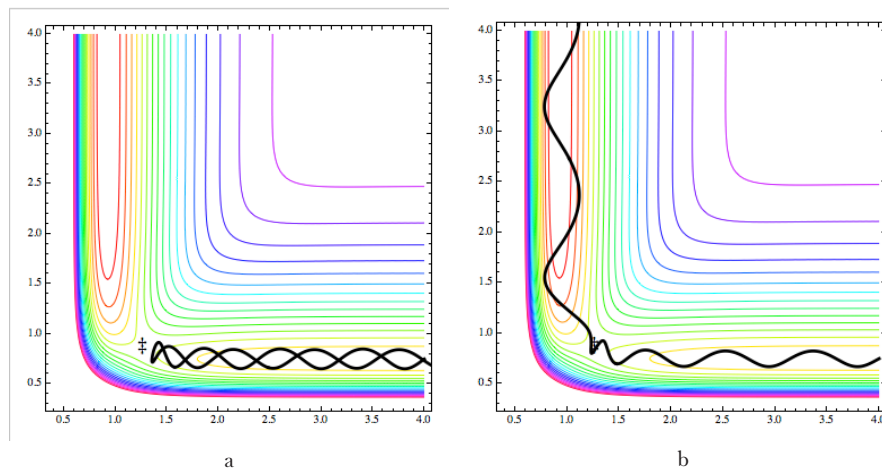
## Superficies de energía potencial para sistemas conformados por tres átomos

La figura 6.10a muestra un ejemplo de superficie de energía potencial<sup>121</sup> (SEP) para el caso de la reacción de descomposición del agua, o de asociación, dependiendo de la dirección de la trayectoria de reacción, y la figura 6.10b muestra una SEP para el caso de una reacción de sustitución isotópica. En los dos casos se supone que la dirección de la trayectoria de colisión es una línea recta en la cual todos los átomos son colineales. Por tanto, se representa la energía (eje vertical) en función de las dos distancias entre los átomos laterales y el átomo central. Es claro que la reacción de descomposición del agua no atraviesa por una barrera de energía. Por el contrario, la reacción de sustitución isotópica de la molécula de hidrógeno sí tiene una barrera energética, que recibe el nombre de energía de activación. En este caso a la estructura atómica caracterizada por las coordenadas del punto de silla, o más precisamente por la conectividad de la molécula alrededor de este punto, se le llama estado de transición.



**Figura 6.10.** a) Superficie de energía potencial para una reacción de descomposición unimolecular sin punto de silla. La superficie corresponde a la reacción  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$  a lo largo de un ángulo fijo, en la que únicamente dos coordenadas intermoleculares son necesarias para especificar la configuración. b) Superficie de energía potencial para una reacción bimolecular. La superficie corresponde a la reacción  $\text{D} + \text{H}-\text{H} \rightarrow \text{D}-\text{H} + \text{H}$  a un ángulo de aproximación fijo, en una configuración colineal, en la que las coordenadas son las distancias  $\text{D}-\text{H}$  y  $\text{H}-\text{H}$

De acuerdo con las discusiones anteriores se puede ver que la probabilidad de que los reactivos se transformen en productos depende de la diferencia relativa de la energía potencial de reactivos y productos (que son puntos mínimos en la SEP) con respecto a la energía del estado de transición (que es un punto de silla en la SEP). Por otro lado, la probabilidad de reacción también depende de la trayectoria de aproximación, ya que no todas las trayectorias llevan a cruzar la barrera de energía que separa reactivos y productos (figura 6.11a).



**Figura 6.11.** Trayectoria de reacción no efectiva (a) y efectiva (b) para una reacción de sustitución tipo  $\text{AB} + \text{C} \rightarrow \text{A} + \text{BC}^{122}$



## ¿Qué se debe tener en cuenta para hacer un estudio cinético de una reacción química?

Los estudios de cinética química<sup>123</sup> deben buscar responder las siguientes preguntas:

1. ¿Por qué la velocidad de reacción de algunos procesos es lenta y de otros es rápida?
2. ¿Cómo es la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura?
3. ¿Cuál fuente de energía es la más apropiada para acelerar la velocidad de una reacción química dada? La transferencia de energía se puede hacer en forma de calor, luz uv o visible, microondas, ultrasonido, campos magnéticos, corrientes eléctricas, etc.
4. ¿Cuál es la identidad de los intermediarios de reacción, su estabilidad y su papel en la velocidad global del proceso?
5. ¿Qué tipo de catalizadores pueden acelerar la velocidad de reacción?
6. ¿Cuál es la fase más apropiada para llevar a cabo la reacción? Líquida, sólida, gaseosa, o en la interfaz entre dos fases como la sólido-líquido, gas-sólido o líquido-gas.
7. ¿Cuál es el paso del mecanismo que limita la velocidad global de reacción?
8. ¿Cuál es el efecto del transporte de materia en la velocidad de reacción?

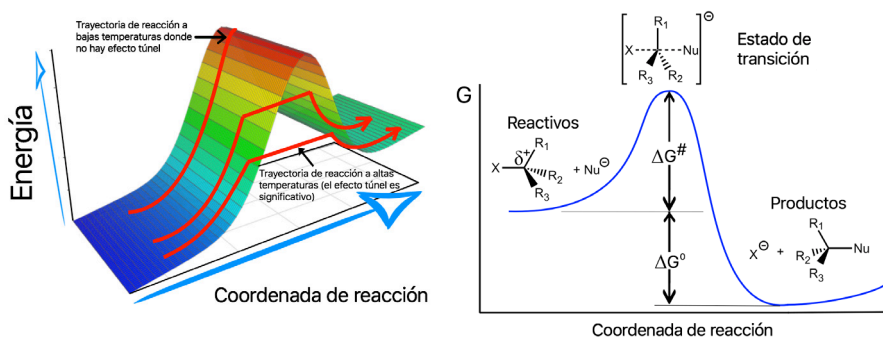


Figura 6.12. a) Superficie de energía potencial. b) Diagrama simplificado de energía potencial a lo largo de la trayectoria de reacción

Si se observa la figura 6.12, que muestra un diagrama simplificado de energía potencial vs. la trayectoria de reacción, algunas de las preguntas anteriores se pueden traducir en:

1. ¿Cuál es la relación entre las propiedades termodinámicas y cinéticas de una reacción química?
2. ¿Cómo afecta la altura de la barrera de energía entre reactivos y productos la velocidad de reacción?
3. ¿Cuál es el efecto de la temperatura en la población de los distintos estados de energía accesibles para las distintas moléculas y cómo afecta esta distribución la velocidad de reacción?
4. ¿Cuál es la importancia del efecto túnel en la velocidad de reacción?
5. ¿Cómo afecta una fuente de energía determinada (radiación electromagnética, ultrasonido, microondas, etc.) los estados energéticos de las moléculas de los productos y de los reactivos?
6. ¿Cómo se puede buscar otra trayectoria de reacción que tenga menor energía de activación?
7. ¿Cuáles son los intermediarios de reacción y cuál es su estabilidad?

## Ejemplos de cómo se puede controlar la velocidad de una reacción

### Protección catódica

La alteración de las propiedades mecánicas de un material por la acción del medio ambiente se llama corrosión.<sup>124</sup> Por ejemplo, las máquinas (figura 6.13) están sometidas a varios tipos de corrosión como la galvánica, por aeración diferencial, biocorrosión, etc. Para hablar en palabras más sencillas los elementos que componen las aleaciones de las que están hechas las máquinas se oxidan rápidamente, y esto hace que las aleaciones sean menos resistentes, se deformen y finalmente se fracturen.



**Figura 6.13.** a) Estructura metálica que presenta corrosión severa (izquierda). b) Estructura metálica protegida contra la corrosión con pinturas anticorrosivas (color rojo). Nótese que en las zonas en las que no hay pintura anticorrosiva la corrosión es más severa

Para aumentar la vida útil de los barcos se disminuye la velocidad de oxidación de los aceros al ponerlos en contacto con Zn, mediante un tratamiento llamado protección catódica. Lo que se hace es formar una pila galvánica<sup>125</sup> con los electrodos de Zn y Fe que están sumergidos en agua de mar. El Zn es el ánodo, ya que el potencial estándar de reducción del  $\text{Zn}^{2+}$  es más negativo que el potencial estándar de reducción del  $\text{Fe}^{2+}$ , y el acero va a actuar como cátodo, donde ocurre la reacción de reducción, que posiblemente es la reducción del oxígeno presente en la atmósfera terrestre. Técnicamente, la protección catódica consiste en polarizar el acero a potenciales más bajos que el potencial de corrosión para disminuir la velocidad de oxidación. Por ahora no es importante entender cómo es la cinética de las reacciones de transferencia de carga eléctrica, lo importante en este punto es reconocer que es posible hacer que el tiempo de vida útil de un barco hecho de acero se incremente de meses a varias décadas al poner en contacto el acero con Zn. La técnica de protección catódica<sup>126</sup> también se utiliza para proteger oleoductos o estructuras de acero como puentes o edificios de la corrosión.

*Como punto de reflexión, antes de seguir, trate de imaginar el impacto que tiene la corrosión en la economía mundial o en nuestra sociedad.*

La corrosión de metales debido a reacciones de oxidación es uno de los procesos más importantes que afecta la economía de la sociedad moderna.

125 [https://www.youtube.com/watch?v=C26pH8kC\\_Wk](https://www.youtube.com/watch?v=C26pH8kC_Wk) (último acceso 15.06.2021)

126 <https://www.youtube.com/watch?v=xow45w9YhM4> (último acceso 15.06.2021)

Muchos recursos y vidas humanas se han perdido por la ignorancia o la negligencia de las personas encargadas de prevenir, controlar o diagnosticar este tipo de procesos. Por ejemplo, en 1992 en la ciudad de Guadalajara, México, explotó un ducto de gasolina.<sup>127</sup> Según cifras oficiales, la explosión ocasionó la muerte de 500 a 700 personas y dejó casi 800 heridos y a 15 000 personas sin hogar. El accidente ocurrió debido a que tubos de agua nuevos, hechos de acero revestido de zinc, fueron emplazados cerca de una tubería de acero perteneciente a Pemex (la compañía dueña del ducto de gasolina). Las estructuras metálicas distintas en contacto entre ellas e inmersas en un suelo húmedo formaron una célula galvánica que ocasionó la corrosión del ducto de gasolina, creando un agujero que provocó que la gasolina se fugase al subsuelo y en el alcantarillado municipal.

## Efecto de la temperatura en la cinética química

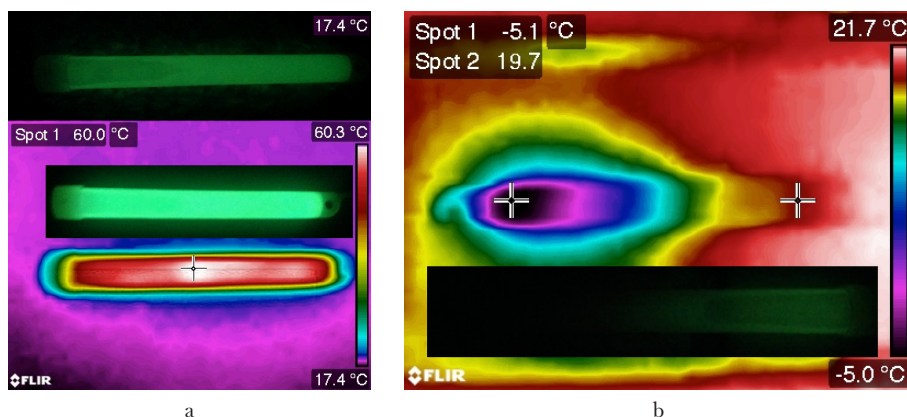
Todos hemos experimentado de alguna forma el efecto que tiene la temperatura en las velocidades de reacción.<sup>128</sup> Por ejemplo, cuando se colocan los alimentos en el refrigerador lo que se está haciendo es disminuir la velocidad de las reacciones químicas que llevan a la descomposición o a la proliferación de bacterias.

Una reacción en la que se puede apreciar claramente el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción es la reacción quimioluminiscente debida a la oxidación del oxalato de difenilo por el peróxido de hidrógeno en presencia de un fluoróforo. La quimioluminiscencia es la producción de luz a partir de una reacción química. Dos compuestos químicos reaccionan para formar un intermediario en estado excitado (con alta energía), que pasa a un estado menos excitado liberando parte de su energía en forma de radiación electromagnética, para así alcanzar su estado fundamental (de mínima energía potencial).

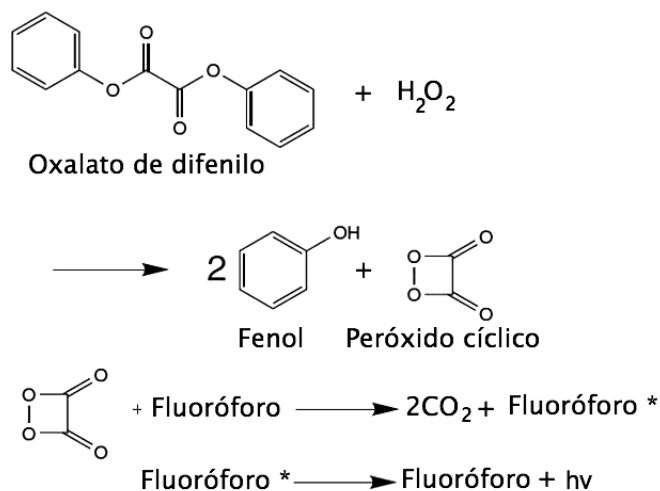
Las barras luminosas (figura 6.14) son un ejemplo de quimioluminiscencia. Cuando se rompe el vial interno y se mezclan los dos líquidos comienzan a brillar. Las barras luminosas tienen un tubo de plástico que contiene en su interior una mezcla de oxalato de difenilo y un colorante (fluoróforo) contenidos en un tubo de vidrio herméticamente sellado y peróxido de hidrógeno contenido entre el tubo de vidrio interno y el recipiente plástico. Cuando el tubo exterior de plástico es doblado, el tubo de cristal al interior se rompe, colocando en contacto los reactivos e iniciando una reacción química que produce luz (figura 6.15). El color de la luz que la barra luminosa produce está determinado por el colorante usado.

127 <https://www.youtube.com/watch?v=hM4ANMGgA5U> (último acceso 15.06.2021)

128 <https://www.youtube.com/watch?v=KWtAgsXrdMs> (último acceso 15.06.2021)



**Figura 6.14.** a) Intensidad de luz emitida por una reacción quimioluminiscente debida a la oxidación del oxalato de difenilo por el peróxido de hidrógeno en presencia de un fluoróforo a 17,4 °C (Imagen superior) y 60 °C (Imagen inferior). b) Emisión de un reactor quimioluminiscente sometido a un gradiente de temperatura. El inserto muestra la imagen óptica que corresponde a la imagen térmica que está encima

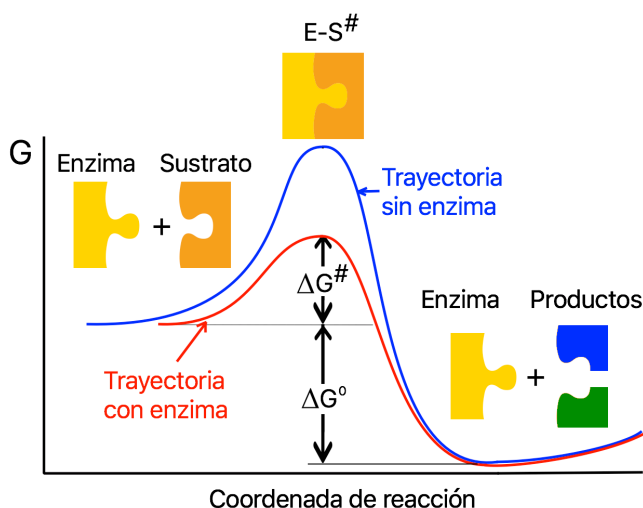


**Figura 6.15.** Reacciones básicas involucradas en la oxidación del oxalato de difenilo por el peróxido de hidrógeno en presencia de un fluoróforo

La intensidad de la radiación emitida, que es proporcional al número de fotones por segundo, es proporcional a la velocidad de reacción. Si se altera la temperatura del medio la velocidad de reacción cambia y, por tanto, la intensidad de luz cambia también. La reacción quimioluminiscente aumenta su velocidad con la temperatura. Esto implica que a mayores temperaturas la intensidad de luz emitida será mayor (figura 6.14).

## Efecto de los catalizadores

Un catalizador<sup>129</sup> es un compuesto, o una interfaz, que aumenta la velocidad de una reacción al permitir una ruta o mecanismo de reacción distinto, cuyo paso determinante de reacción tiene una energía de activación menor que la energía de activación de la reacción en ausencia del catalizador (figura 6.16). El uso de catalizadores para acelerar las velocidades de reacción hace parte de nuestra vida diaria. Los exhaustos de muchos automóviles tienen unos elementos llamados convertidores catalíticos<sup>130</sup> que facilitan la oxidación de compuestos tales como CO y SO<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>, que son menos tóxicos que los anteriores, y la reducción de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>. Por otro lado, el proceso de digestión de los alimentos involucra una serie de biocatalizadores llamados enzimas.<sup>131</sup> La carencia de estas enzimas genera problemas digestivos. Muchas personas tienen que tomar leche deslactosada, ya que su sistema digestivo es incapaz de descomponer la lactosa, debido a que no tienen la cantidad suficiente de la enzima llamada β-galactosidasa.



**Figura 6.16.** Un catalizador como una enzima lo que hace es proporcionar otro camino de reacción por el cual las barreras de energía, o energías de activación, son más bajas

129 [https://www.youtube.com/watch?v=A\\_PhvlktMOw](https://www.youtube.com/watch?v=A_PhvlktMOw) (último acceso 15.06.2021)

130 <https://www.youtube.com/watch?v=F3LaeegJJI> (último acceso 15.06.2021)

131 <https://www.youtube.com/watch?v=GwHNIgF5K5A> (último acceso 15.06.2021)  
<https://www.youtube.com/watch?v=WOAcP15VLJ0> (último acceso 15.06.2021)

## Efecto del área de contacto en la cinética química

Todos hemos experimentado que el área de contacto<sup>132</sup> es importante cuando tratamos de aumentar la velocidad de disolución de algunas sustancias. Por ejemplo, la sal de cocina y el azúcar vienen en pequeños granos para que se disuelva rápidamente. Por otro lado, casi siempre agitamos la mezcla para aumentar la velocidad de disolución de un sólido, ya que generalmente estas reacciones están controladas por la velocidad de transferencia de masa desde la superficie del sólido hacia el interior del solvente. Piense, por ejemplo, en las baterías primarias (pilas eléctricas) que vienen en diferentes tamaños para aumentar el área de contacto entre los electrodos y producir más corriente. En las pilas alcalinas se utiliza zinc en polvo para aumentar el área de contacto y, por lo tanto, la corriente producida.

## Efecto del pH en la cinética química

El pH tiene un efecto muy complejo en la velocidad de reacción.<sup>133</sup> Por ejemplo, si los reactivos o productos participan en equilibrios ácido-base, de acuerdo con el pH la distribución de especies (o la concentración de las formas asociadas y disociadas) va a cambiar. Si hay enzimas, la estructura de estas cambia de manera dramática por el pH y se pueden desnaturizar<sup>134</sup> (perder su actividad catalítica porque ha cambiado su estructura). La carga superficial de los sólidos en contacto con agua y la estructura de la doble capa eléctrica formada en la interfaz sólido-líquido cambia de acuerdo con el pH, lo que afecta la adsorción de los reactivos y por ende las vías de reacción. El pH también puede determinar el mecanismo de reacción y la reacción que se puede llevar a cabo. Por ejemplo, el  $\text{KMnO}_4$ , en medio ácido, se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$ , y, en medio alcalino, a  $\text{MnO}_2$ .<sup>135</sup>

132 <https://www.youtube.com/watch?v=z2245FkSnho> (último acceso 15.06.2021)

133 <https://www.youtube.com/watch?v=YDVwknwgCak> (último acceso 15.06.2021)

134 [https://www.youtube.com/watch?v=3lL\\_Df5SouUc](https://www.youtube.com/watch?v=3lL_Df5SouUc) (último acceso 15.06.2021)

135 [https://www.youtube.com/watch?v=4btZVL5njco&list=PLu7yMlFYlGtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg&index=22](https://www.youtube.com/watch?v=4btZVL5njco&list=PLu7yMlFYlGtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg&index=22) (último acceso 15.06.2021)

## Efecto de la fuerza iónica en la cinética química

La fuerza iónica ( $I$ ) de una disolución se define como:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad \text{Ec. 6.6}$$

donde  $z_i$  es la carga relativa del ion  $i$  y  $c_i$  es su concentración.

La fuerza iónica, al afectar la estructura de la doble capa eléctrica<sup>136</sup> presente siempre en una interfaz o alrededor de iones, va a tener un efecto en la velocidad de las reacciones químicas que involucren superficies o iones ya que va a afectar el modo en el que van a interactuar las especies iónicas. A fuerzas iónicas altas, por ejemplo, los iones van a poder aproximarse más fácilmente entre sí y las enzimas van a cambiar su estructura tridimensional y posiblemente se pueden desnaturalizar.

### 6.7.7 Efecto de la polaridad del solvente en la cinética química

Desde un punto de vista pragmático, o empírico, se puede definir la *polaridad de un solvente* como la capacidad de solvatación de un soluto iónico por parte de las moléculas del solvente, la cual va a depender de la energía de enlace entre el soluto y las moléculas del solvente que interactúan directamente con él. Las escalas de polaridad son empíricas debido a que las energías de interacción soluto-solvente son difíciles de cuantificar, ya que involucran interacciones hidrofóbicas, puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo, ion-dipolo, ion-ion y distorsiones de la densidad de carga observadas al aproximar dos átomos o moléculas neutras que llevan a minimizar la energía potencial y, por ende, a generar una fuerza (interacciones de van der Waals).

Por ejemplo, la escala de polaridad de Grunwald Winstein se basa en la influencia que tiene el solvente en la velocidad de reacciones de sustitución nucleofílica en las que el paso determinante de la reacción es la formación de un carbocatión terciario (estas reacciones se llaman  $S_N1$ ). El carbocatión se va a formar a mayor velocidad en un solvente que sea capaz de estabilizar el ion más eficientemente (o que sea más “polar”). Se asume que la velocidad de reacción  $S_N1$  va a ser mayor en la medida que el solvente sea más polar y de este modo se pueden ordenar los solventes de acuerdo con su “polaridad”. *Recuérdese que la selección de un solvente para llevar a cabo una*



*reacción química puede ser el factor más determinante para que la reacción química se dé a una velocidad adecuada. Incluso, una selección inadecuada del solvente puede hacer que la reacción química no se lleve a cabo.*

## Efecto de la estructura del solvente en la cinética química

El agua es un compuesto clave en nuestra existencia e interviene en la gran mayoría de procesos químicos, biológicos o geológicos en la tierra. El agua tiene unas propiedades únicas [79, p. 1] como la disminución de su densidad al congelarse, un máximo de densidad a 4 °C, alta tensión superficial, una alta capacidad calorífica y una alta polaridad. Este comportamiento particular se debe en gran medida a la estructura de la red de enlaces de hidrógeno que pueden formar las moléculas de agua.

La disposición relativa de las moléculas de agua (sus distancias y ángulos de enlace de hidrógeno) alrededor de una molécula dada es lo que se llama estructura del agua (ya sea en estado sólido o líquido). Si la analizamos veremos que la organización cambia a medida que la distancia a la molécula de estudio aumenta o, en otras palabras, a medida que pasamos de la primera esfera de hidratación hacia fuera, las moléculas de agua no tienden a ocupar una posición fija. El agua líquida tiene cambios significativos de su estructura a corto alcance en las primeras esferas de hidratación a medida que cambia la temperatura, debido a la presencia de solutos que favorecen la organización de las moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno (cosmotrópos) o que promueven la ruptura de estos enlaces (caotrópos). La proporción de enlaces de hidrógeno del agua cambia su polaridad y, por ende, afecta las velocidades de reacción en fase homogénea, la estructura de las enzimas suspendidas en agua (lo cual puede inducir una desnaturalización de ellas) y las propiedades de transporte de masa.

## Efecto isotópico

El efecto isotópico<sup>137</sup> ocurre cuando la sustitución de un átomo de una molécula de los reactivos por otro isótopo ocasiona un cambio drástico en la velocidad de reacción. Las moléculas con isótopos pesados tienen energías de punto cero, o basales, más bajas que aquellas con isótopos livianos, de este modo la energía de activación va a ser más alta para aquellas moléculas que tengan isótopos más pesados. Por otro lado, las reacciones de adición

de átomos de hidrógeno tienen un efecto isotópico marcado. Esto se debe a que los isótopos más livianos de hidrógeno tienen mayor probabilidad de reaccionar por efecto túnel.

## Ley de velocidad para una reacción bimolecular en fase homogénea

El parámetro fundamental que hay que medir en un estudio cinético de una reacción química que ocurre al interior de una fase (generalmente líquida o gaseosa) es la variación de la concentración de una especie química (ya sea producto o reactivo) en función del tiempo en un volumen específico del reactor. Ya que esta velocidad depende tanto de reacciones químicas como de fenómenos de transporte de materia hay que tener en cuenta la siguiente relación para una especie química “ $q$ ”:

Velocidad a la que cambia la concentración de $q$ en un volumen específico del espacio	=	Velocidad a la que desaparece $q$ por reacciones químicas	+	Velocidad a la que se forma $q$ por reacciones químicas	+	Velocidad a la que se transporta $q$ hacia el volumen en estudio	+	Velocidad a la que se transporta $q$ fuera del volumen en estudio
--	---	---	---	---	---	--	---	---

Comencemos analizando una reacción de sustitución en fase homogénea como la que representa la siguiente ecuación, en la que el transporte de materia no afecta la velocidad de reacción:



Si se supone que tanto reactivos y productos están distribuidos homogéneamente en el reactor (recipiente en el que se lleva a cabo la reacción química), para este caso la velocidad de reacción<sup>138</sup> ( $v$ ) dada en función de la concentración de  $A$  es igual a:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -k_1[AB][C] + k_f[A][BC] \quad \text{Ec. 6.8}$$

Es necesario tener en cuenta que la velocidad de reacción se puede expresar en función de la variación de la concentración de cualquier especie, ya que debido a la estequiometría de la reacción todas están relacionadas por coeficientes estequiométricos bien definidos.

El hecho de que la velocidad en sentido izquierda derecha dependa del producto de las concentraciones de A y de BC tiene que ver con la probabilidad de encuentro entre las moléculas de tipo A y BC. La probabilidad de encontrar una molécula dada en un volumen determinado depende de su concentración. Pero la probabilidad de encontrar al mismo tiempo la molécula A y la molécula BC en el mismo volumen será la multiplicación de las dos probabilidades individuales, que a su vez son proporcionales al producto de las concentraciones.

De acuerdo con la teoría del estado de transición, que básicamente tiene en cuenta el efecto de la SEP en la cinética química, la constante de velocidad  $\vec{k}_1$  va a depender de la temperatura (T), la diferencia de energía libre entre el estado de transición y reactivos ( $\Delta G_1^\ddagger(T)$ ) y de una función que va a tener en cuenta la influencia del efecto túnel en la velocidad de reacción ( $\tau_{\text{túnel}}$ ).

$$\vec{k}_1 \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\ddagger(T)}{k_B T}\right) \cdot \tau_{\text{túnel}}(SEP, masa, T) \quad \text{Ec. 6.9}$$

$$\vec{k}_1 \propto \exp\left(-\frac{\Delta H_1^\ddagger(T)}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_1^\ddagger(T)}{k_B}\right) \cdot \tau_{\text{túnel}}(SEP, masa, T) \quad \text{Ec. 6.10}$$

La constante  $k_B$  es la constante de Boltzmann. De una manera cualitativa se puede decir que la constante de velocidad depende de:

1. La temperatura, que como se puede ver tiene un efecto bastante complejo, ya que afecta todos los parámetros de la ecuación 6.9.
2. La diferencia de entalpía entre los reactivos y el estado de transición ( $\Delta H_1^\ddagger(T)$ ).
3. La probabilidad de que una trayectoria de reacción sea efectiva, que tiene que ver con la diferencia de entropía entre el estado de transición y los reactivos ( $\Delta S_1^\ddagger(T)$ ).
4. Qué tanto el efecto túnel afecta la cinética de reacción. El efecto túnel depende de las características de la barrera de energía potencial para ir de reactivos a productos. Si la barrera es alta y ancha y la temperatura es baja, el efecto túnel tendrá menor importancia.

Si se estudia el efecto de la temperatura en la cinética de reacción en un rango muy pequeño (menor de 50 K), no hay cambio significativo del

volumen del sistema, no hay transiciones de fase y  $\Delta S_1^\ddagger(T)$  y  $\tau_{\text{túnel}}$  son aproximadamente constantes, se puede llegar a la siguiente ecuación aproximada:

$$\overrightarrow{k}_l \approx A_{\text{Arrhenius}} \exp\left(-\frac{\Delta U_1^\ddagger}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 6.11}$$

Al término  $\Delta U_1^\ddagger$  se conoce como energía de activación y, al término  $A$ , como factor de Arrhenius. Por otro lado, Eyring y Polanyi propusieron la siguiente ecuación para la constante de velocidad:

$$\overrightarrow{k}_l = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_1^\ddagger(T)}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_1^\ddagger}{k_B}\right) \quad \text{Ec. 6.12}$$

que escrita en forma de logaritmos queda como:

$$\ln \left[ \frac{\overrightarrow{k}_l}{T} \right] = -\frac{\Delta H_1^\ddagger(T)}{k_B T} + \ln \left[ \frac{k_B}{h} \right] + \frac{\Delta S_1^\ddagger}{k_B} \quad \text{Ec. 6.13}$$

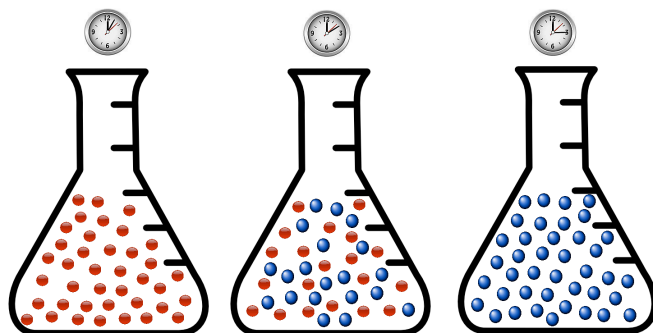
donde  $h$  es la constante de Plank.

Es importante anotar que la mayoría de experimentos tendientes a calcular la energía de activación no se hacen en condiciones suficientemente controladas como para determinar valores que se puedan relacionar con las propiedades energéticas de pasos elementales de reacción. Por ejemplo, en algunos reactores, la temperatura no es una propiedad homogénea, como cuando se irradia con ultrasonido o microondas una solución en la que ocurre la reacción. En el caso de reacciones sonoquímicas, el termómetro mide una temperatura promedio del sistema, pero la reacción sonoquímica ocurre al interior de las burbujas formadas por el proceso de cavitación que, al implotar, fragmentarse, deformarse y producir descargas eléctricas, pueden alcanzar temperaturas del orden de 5000 K. Otro ejemplo es el de una reacción controlada por procesos de transporte de materia en la que el efecto de la temperatura se produce sobre los coeficientes de difusión, la viscosidad del medio, el incremento de la advección-convección, etc., y la “energía de activación” que se mide no tiene ninguna relación con la energía de activación de alguna reacción química. Por otro lado, cuando el mecanismo de reacción es muy complejo y no hay una única reacción que sea el cuello de botella del proceso, la energía de activación “medida” va a depender fuertemente de las condiciones experimentales en las que se realice la reacción, como ocurre con las reacciones oscilantes. En este punto se espera que el lector sea crítico con respecto a los datos que está midiendo para que pueda hacer un análisis más riguroso del proceso en estudio.

## Ejemplo de un estudio cinético de una reacción química en fase homogénea: hidrólisis del cloruro de tert-butilo

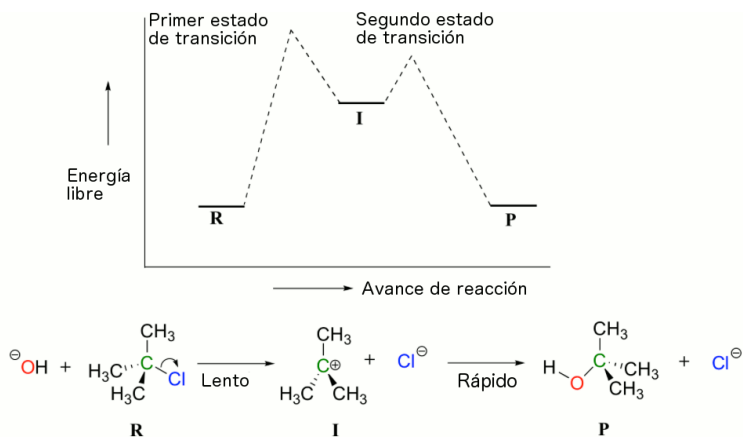
Un estudio cinético detallado debe tener en cuenta todos los puntos explicados anteriormente, lo que está más allá de esta introducción a la cinética química. En esta sección, como ejemplo de un estudio cinético, se verán algunos aspectos de la cinética de la reacción de la hidrólisis del cloruro de tert-butilo (CTB).

La figura 6.17 muestra esquemáticamente como sería la distribución de moléculas de reactivo A (bolas de color rojo) que se transforman en el producto B (bolas de color azul) en función del tiempo. Es posible ver la velocidad de reacción como el cambio en la población de una molécula, o especie, en función del tiempo. El objetivo de la cinética química es analizar los factores que afectan esta velocidad.



**Figura 6.17.** Esquema del cambio de la población de reactivos en productos, en función del tiempo, cuando ocurre una reacción química

La figura 6.18 muestra el mecanismo de la reacción de hidrólisis del CTB<sup>139</sup> y un esquema simplificado de cómo varía la energía libre en función del avance de reacción. Supóngase que la reacción se lleva a cabo en una disolución de CTB y agua en un solvente “inerte”, como acetona o acetonitrilo.



**Figura 6.18.** Mecanismo de la reacción de hidrólisis del cloruro de tert-butilo

Para llegar al producto hay que pasar por dos estados de transición y un intermediario de reacción (el carbocatión). Para pasar de **R** a **I** la barrera de activación es mucho mayor que para ir de **I** a **P**. Por tanto, la velocidad de la primera reacción va a ser mucho más lenta que la de la segunda reacción. De este modo, la velocidad de producción de **P** va a estar dada por la velocidad a la que ocurra la primera reacción, ya que este es el paso limitante de la reacción. Se sabe que el catión tert-butilo es un intermediario de la reacción ya que se puede detectar por métodos espectroscópicos. Por otro lado, los cálculos teóricos muestran que este catión necesita menos energía para formarse en solventes polares en comparación con los carbocationes secundarios y primarios (figura 6.20) y, una vez formado, es relativamente estable.

La figura 6.19 muestra el mapa de potencial electrostático de varios cationes orgánicos. Como se puede ver, para el caso del catión tert-butilo no hay puntos de alta concentración de carga negativa, ya que los carbonos alrededor del carbono terciario le donan carga negativa haciendo que la carga se distribuya más homogéneamente en toda la molécula. Este hecho está asociado con menores energías de enlace, entre el carbocatión y un nucleófilo dado, y menores energías de activación para su formación (figura 6.20).

Experimentalmente se encontró que la ley de velocidad para ir de **R** a **I**, que es la misma para ir de **R** a **P**, en su forma diferencial es:

$$-\frac{d[\text{CTB}]}{dt} = k[\text{CTB}] \quad \text{Ec.6.14}$$

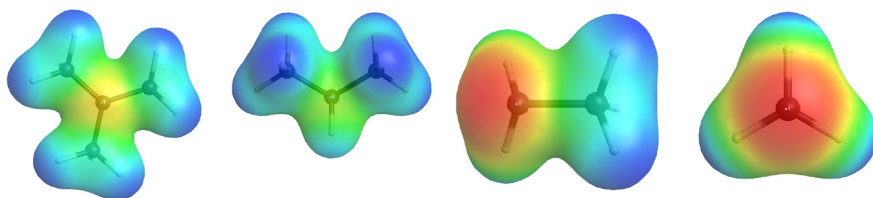


Figura 6.19. Mapas de potencial electrostático de los cationes tert-butilo, propilo, etilo y metilo

y en su forma integral es:

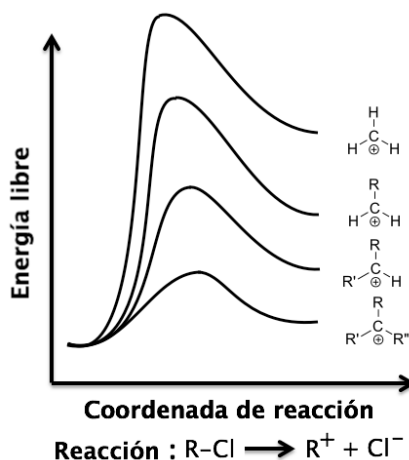
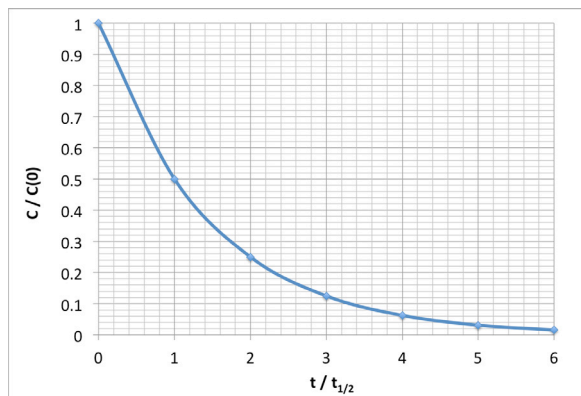


Figura 6.20. Esquema de trayectorias de reacción para la formación de los carbocationes a partir de los haluros de alquilo

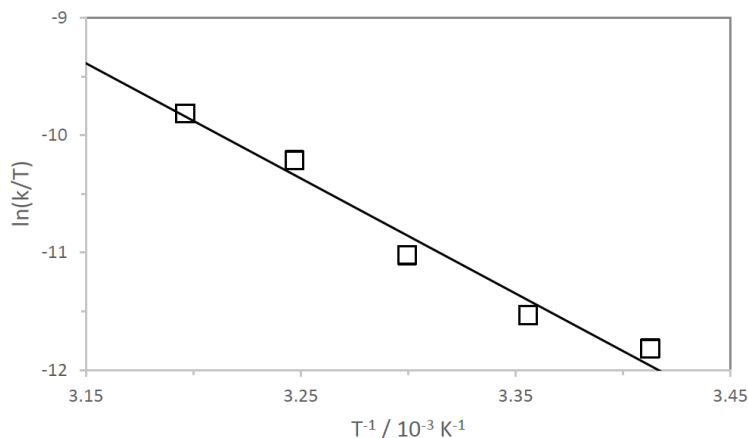
$$[CTB](t) = [CTB](0) \cdot e^{-kt}$$

Ec.6.15

La ecuación 6.14 dice que la velocidad de descomposición del CTB es negativa, ya que la concentración de CTB va disminuyendo en función del tiempo. Por otro lado, esta ecuación dice que la velocidad en un instante de tiempo dado es proporcional a la concentración de CTB en ese mismo instante. En este caso se dice que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de CTB, ya que la velocidad de reacción depende de la concentración de CTB elevada a la *uno*. La versión integral de la ecuación 6.14 es la ecuación 6.15, que dice que la concentración de CTB disminuye exponencialmente en función del tiempo, como se muestra en la figura 6.21.



**Figura 6.21.** Variación de la concentración en función del tiempo para una reacción de orden uno.



**Figura 6.22.** Efecto de la temperatura en la velocidad de solvólisis del CTB en una mezcla de etanol en agua al 40% (v/v). Diagrama de Eyring-Polanyi del cual se obtiene un  $\Delta H_{\ddagger}^{\ddagger}$  de  $81 \pm 8 \text{ kJ/mol}$  y una  $\Delta S_{\ddagger}^{\ddagger}$  de  $-19 \pm 10 \text{ J/(mol K)}$

La constante de velocidad ( $k$ ) depende de la temperatura y de la polaridad del medio<sup>140</sup>, pero por ahora nos vamos a concentrar en el efecto de la temperatura. La figura 6.22 muestra el efecto de la temperatura en la constante de velocidad cuando se utiliza como solvente una mezcla de etanol-agua al 40% volumen a volumen. Como se puede ver, la ecuación de Eyring-Polanyi describe adecuadamente el comportamiento experimental

140 Entre mayor sea la constante dieléctrica del medio mayor será la velocidad de formación del carbocatión, ya que el solvente es capaz de interaccionar más eficientemente con el ion formado y lo estabiliza. Recuértese que los iones son estables en agua debido a que el agua tiene una alta constante dieléctrica.



observado y de ella se puede extraer información termodinámica valiosa. Por ejemplo, un valor de  $\Delta H_{\ddagger}$  de  $81 \pm 8$  kJ/mol dice que la entalpía de activación es alta y que la constante cinética es muy sensible a cambios de temperatura. El valor negativo de  $\Delta S_{\ddagger}$  dice que la formación del estado de transición no es favorable o que hay pocas trayectorias efectivas de reacción en comparación a todas las posibles trayectorias del sistema.

## Reacciones de orden cero y cinética enzimática

Una reacción de orden cero tiene una ley de velocidad que es independiente de las concentraciones de los reactivos. Esto quiere decir que si se incrementan las concentraciones la velocidad de la reacción no varía y la cantidad de reactivo producida es proporcional al tiempo de reacción. Las reacciones de orden cero son comunes en reacciones sobre la superficie de un sólido, o cuando intervienen enzimas, y la cantidad de reactivo es tan alta que “satura” todos los sitios activos de reacción. Por ejemplo, la eliminación de etanol de la sangre sigue una cinética de orden cero a altas concentraciones de etanol, ya que la enzima alcohol deshidrogenasa está saturada, pero a bajas concentraciones de etanol la cinética de eliminación es de orden uno. Si bien las velocidades varían ampliamente, la capacidad metabólica “promedio” de eliminar el etanol del organismo está aproximadamente entre 170 y 240 g/día en una persona que pesa 70 kg. Esta cifra sería equivalente a una velocidad metabólica promedio de alrededor de 7 g/hora, lo que equivale a un trago por hora.

Si se supone que hay una especie  $q$  que se está transformando en otra especie química mediante una cinética de saturación, una ecuación que representa adecuadamente esta cinética es:

$$\frac{d[q]}{dt} = -\frac{k_2[q]}{1+k_1[q]} \quad \text{Ec. 6.16}$$

donde las constantes  $k_i$  son constantes características para cada reacción. Los bioquímicos le dan a esta ecuación el nombre de Michaelis-Menten y la utilizan para estudiar las reacciones catalizadas por enzimas, mientras que los químicos de superficies le dan el nombre de Langmuir-hinshelwood y la utilizan para estudiar reacciones catalizadas sobre la superficie de los sólidos. Ya que la naturaleza es una sola y todo en ella está sometido a las mismas leyes físicas, o por lo menos la gran mayoría de nuestras observaciones apuntan hacia ese hecho, no deja de ser irritante que se les dé nombres distintos a fenómenos similares.

Si la concentración de  $q$  en la ecuación 6.16 es muy alta es posible llegar a la situación límite de:

$$\frac{d[q]}{dt} = -\frac{k_2}{k_1} \quad \text{Ec. 6.17}$$

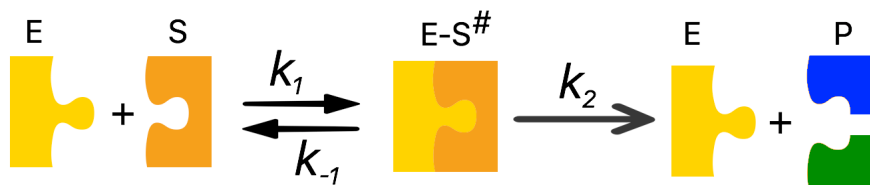
que describe una cinética de orden cero y se caracteriza porque la velocidad de reacción no depende de las concentraciones de los reactivos y por tanto es constante a una temperatura dada. Por otro lado, si la concentración de  $q$  es muy baja la reacción será de orden uno (lo que quiere decir que el índice al que está elevado la concentración del reactivo es uno) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{d[q]}{dt} = -k_2[q] \quad \text{Ec. 6.18}$$

Como se puede ver, el concepto de orden de reacción es muy difuso, ya que depende de muchos factores.

El modelo cinético más sencillo para la catálisis enzimática supone un mecanismo de reacción como el mostrado en la figura 6.23. La ecuación diferencial que describe la variación de la concentración del complejo entre la enzima ( $E$ ) y el sustrato ( $S$ ), que se denota como  $ES$ , es:

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 c_S c_E - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} \quad \text{Ec. 6.19}$$



**Figura 6.23.** Esquema simplificado de la catálisis enzimática

Para encontrar una ecuación sencilla que describa la cinética enzimática supóngase que la concentración del complejo  $ES$  llega rápidamente a un estado estacionario, que desde el punto de vista matemático implica que:

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = 0 = k_1 c_S c_E - (k_{-1} + k_2) c_{ES} \quad \text{Ec. 6.20}$$

$$c_{ES} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_S c_E = \frac{1}{K_m} c_S c_E \quad \text{Ec. 6.21}$$

A la anterior suposición se le llama *aproximación de estado estacionario*. De acuerdo con el balance de masa de la enzima, la concentración de enzima total ( $C_E^0$ ) debe ser igual a:

$$c_E^0 = c_{ES} + c_E \quad \text{Ec. 6.22}$$

despejando la concentración de enzima y sustituyendo en la ecuación 6.21 se obtiene

$$c_E = c_E^0 - c_{ES} \quad \text{Ec. 6.23}$$

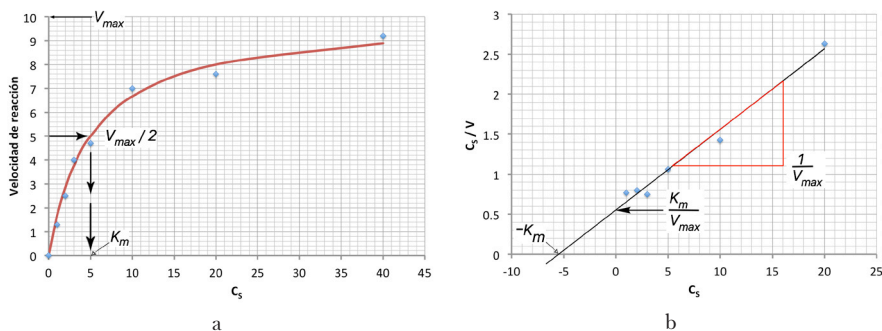
$$c_{ES} = \frac{1}{K_m} c_S (c_E^0 - c_{ES}) \quad \text{Ec.6.24}$$

Al despejar se  $C_{ES}$  obtiene:

$$c_{ES} = \frac{c_S c_E^0}{K_m + c_S} \quad \text{Ec. 6.25}$$

Finalmente, la velocidad de reacción escrita en función de la concentración de producto es igual a:

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{ES} = k_2 \frac{c_S c_E^0}{K_m + c_S} = k_2 c_E^0 \frac{c_S}{K_m + c_S} = V_{max} \frac{c_S}{K_m + c_S} \quad \text{Ec. 6.26}$$



**Figura 6.24.** a) Variación típica de la velocidad de reacción con la concentración de sustrato para un proceso catalizado por enzimas. b) Linealización de los datos de la derecha de acuerdo con la ecuación de Michaelis-Menten

La estrategia para analizar los datos experimentales se resume en la figura 6.24. Primero se puede hacer una gráfica de velocidad de reacción en función de la concentración de sustrato y determinar la velocidad máxima y la constante de Michaelis como muestra la figura 6.24a. De manera alternativa, se puede graficar la concentración de sustrato, dividida por la

velocidad, en función de la concentración de sustrato (figura 6.24b). Si se obtiene una línea recta, la velocidad máxima es el inverso de la pendiente y la constante de Michaelis es igual a menos el corte de la recta con el eje x.

## Reacciones en la interfaz de un electrodo-electrolito

Supóngase que la especie O se transforma por una reacción de reducción en R mediante una transferencia estequiométrica de  $n$  electrones ( $e$ ) como lo expresa la siguiente reacción:



En este caso la velocidad de reacción ( $v$ ), que es la variación de la cantidad de sustancia (número de moles, m) en el tiempo *por unidad de área* ( $A$ ), va a depender de dos constantes cinéticas ( $k_{Ox}$  y  $k_{Red}$ , que son las constantes de la reacción de izquierda a derecha y de derecha a izquierda, respectivamente) y de las concentraciones tanto de la especie O como de R ( $[O]$ , y  $[R]$ ) en la solución adyacente al electrodo, esto es cuando la coordenada  $x$  es 0:

$$v = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_{Red}[O]_{x=0} - k_{Ox}[R]_{x=0} = \frac{i}{nFA} = D_O \left( \frac{d[O]}{dx} \right)_{x=0} \quad \text{Ec. 6.28}$$

La ecuación anterior también muestra la relación de proporcionalidad entre la velocidad de reacción  $v$  y la corriente  $i$  (que se mide en amperios). La constante de proporcionalidad es el inverso del producto de  $n$  por la constante de Faraday ( $F$ ). Por otro lado, teniendo en cuenta el balance de materia la velocidad de reacción también se puede expresar de acuerdo con la primera ley de Fick para la difusión, como el producto de un coeficiente de difusión ( $D_O$ ) por un gradiente de concentración en la posición  $x=0$ .

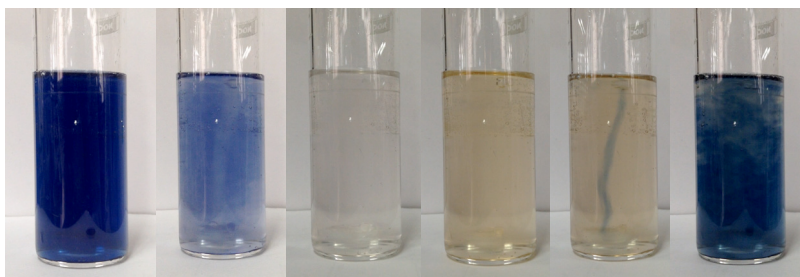
Lo importante de toda esta introducción rimbombante, y posiblemente incomprensible, es que se entienda que las velocidades de reacción en una interfaz dependen del área de contacto entre las fases y del transporte de materia de las distintas especies químicas hacia la interfaz (último término de la ecuación 6.28). Nótese que este transporte de materia debe ser igual a la velocidad de las reacciones químicas en la interfaz (ecuación 6.28). Por otro lado, debe quedar claro que las reacciones químicas en una interfaz son afectadas por los procesos de convección de las fases líquidas o gaseosas, ya que estos afectan el transporte de masa. Recuérdese que un soluto sólido en contacto con un solvente en agitación se disuelve más rápido.

## Reacciones oscilantes

Las reacciones oscilantes son ejemplos de sistemas complejos. Las reacciones químicas oscilantes son aquellas en las que se observa que la concentración de reactivos, intermediarios y productos no varía de manera monótona (no siempre va en aumento o disminuye) sino de una manera intermitente o periódica. La mayoría de procesos metabólicos o fisiológicos son oscilantes como la respiración, el latido del corazón, los complejos relojes biológicos<sup>141</sup> que gobiernan el comportamiento diario y estacional de los organismos, etc.

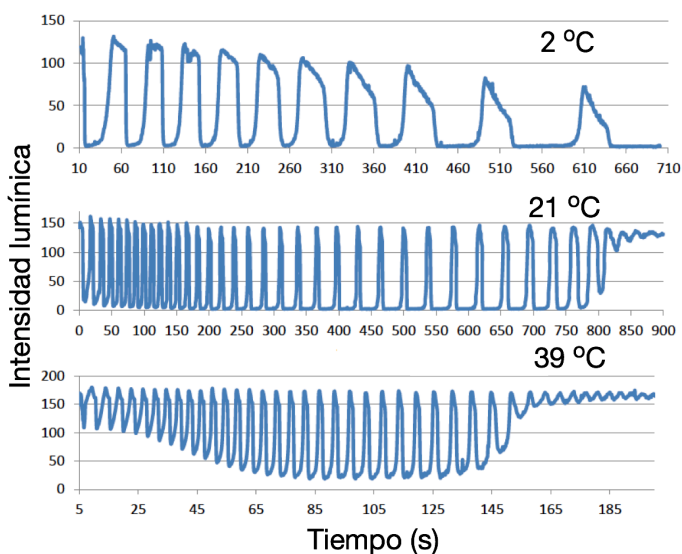
Para que se presenten reacciones químicas oscilantes son necesarias tres condiciones. La primera condición es que los sistemas químicos estén lejos del equilibrio. La segunda es que en algún paso del mecanismo de reacción se presente una reacción autocatalítica, de retroalimentación o alguna clase de *feedback*, esto implica que un producto de un paso de la secuencia de reacciones tiene que influir en su propia velocidad de formación. La tercera condición es que la SEP del proceso presente dos o más mínimos locales separados por barreras energéticas muy pequeñas.

La época moderna de las reacciones químicas oscilantes comienza en 1958 con el descubrimiento al azar, o por serendipia, de una reacción oscilante por el químico ruso B. P. Belousov [80]. Él observó que al disolver en agua ácido cítrico, ácido sulfúrico, bromato de potasio y una sal de cerio, el color de la disolución cambiaba periódicamente de incoloro a amarillo pálido. En poco tiempo, aparecieron muchas variaciones de esta reacción en las que se sustituyeron uno o más componentes por especies químicas análogas. Así surgieron osciladores más rápidos o lentos, o con cambios de distintos colores. La variante más espectacular, desde el punto de vista cromático, es un híbrido de la reacción de Bray (reacción de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada por  $\text{IO}_3^-$ ) y la reacción de Belousov que fue desarrollada por los profesores de bachillerato del Galileo High School de San Francisco, USA, en 1973, Thomas S. Briggs y Warren C. Rauscher [81, p. 496]. En esta reacción (que utiliza peróxido de hidrógeno, ácido malónico, sulfato de manganeso y almidón) la disolución cambia de color en forma periódica: de incoloro a dorado y después a azul, para volver a empezar (figura 6.25).



**Figura 6.25.** Cambio de color de la disolución durante la reacción de Briggs-Rauscher

La amplitud y frecuencia de las oscilaciones de la reacción de Briggs-Rauscher<sup>142</sup> cambian drásticamente con la temperatura. La figura 6.26 muestra cómo a mayor temperatura la frecuencia de oscilación es mayor y el tiempo que tarda oscilando la reacción es menor. Obsérvese que la frecuencia y amplitud de oscilación no son constantes en el tiempo. Esto es debido a que las concentraciones de los distintos reactivos cambian en el tiempo debido al uso de un reactor tipo recipiente sellado en el que no hay flujo de materia a través del reactor. En un reactor de flujo continuo se pueden lograr condiciones estacionarias en las que se observan oscilaciones con una frecuencia constante en función del tiempo.



**Figura 6.26.** Cambio de la intensidad de luz en una sección del reactor registrada con un video en función del tiempo y la temperatura durante la reacción de Briggs-Rauscher

## Deducción semiempírica del efecto de la temperatura y la composición en la velocidad de reacción a partir de las leyes de equilibrio termodinámico

Piénsese en una reacción en fase gaseosa bimolecular. La probabilidad de encontrar las dos moléculas al mismo tiempo en un elemento de volumen determinado (en principio infinitesimal) será igual al producto de las probabilidades de encontrar las moléculas por aparte en dicho elemento de volumen. La velocidad de reacción debe depender de esta probabilidad, ya que, si las moléculas no están lo suficientemente cerca, como para que haya interacción entre ellas, no puede haber intercambio de energía vibracional. Por otro parte, esta probabilidad debe ser proporcional a la concentración. Por tanto, la velocidad de reacción debe ser proporcional al producto de las concentraciones, o presiones parciales, de los reactivos.

Tratemos de partir de las leyes de equilibrio para aproximarnos a las leyes de la cinética de reacción. Se puede asumir que en el equilibrio se cumple la ecuación para reacciones bimoleculares:

$$k_{eq} = \frac{\vec{k}(T)}{\bar{k}(T)} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0(T)}{k_B T}\right) = \frac{\prod_i^P c_i^{v_i}}{\prod_i^R c_i^{v_i}} \quad \text{Ec. 6.29}$$

donde  $k_{eq}$  es la constante de equilibrio,  $\vec{k}$  y  $\bar{k}$  son las constantes cinéticas de las reacciones en sentido directo y opuesto respectivamente,  $\Delta G^0$  es el cambio de energía libre de reacción,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $C_i$  la concentración de la especie  $i$  y  $v_i$  los coeficientes estequiométricos de productos (P) y reactivos (R). El equilibrio necesariamente debe ser el estado en el cual las velocidades de reacción en ambos sentidos son iguales,

$$\vec{v} = \bar{v} \quad \text{Ec. 6.30}$$

Para que la ecuación anterior se pueda separar en dos términos que dependan de variables distintas, necesariamente la velocidad de reacción debe ser el producto de dos funciones, una función que dependa de las concentraciones y otra función de las demás variables que afecten la velocidad de reacción como la temperatura, la SEP, etc. De este modo se pueden escribir las velocidades de la ecuación 6.30 como:

$$\bar{v} = \bar{g}(T, SEP \dots) f(C_i^R) \quad \text{Ec. 6.31}$$

$$\bar{v} = \bar{g}(T, SEP \dots) f(C_i^P) \quad \text{Ec. 6.32}$$

Si se igualan las ecuaciones anteriores se llega a:

$$\frac{\bar{g}(T, SEP)}{\bar{g}(T, SEP)} = \frac{f(C_i^P)}{f(C_i^R)} \quad \text{Ec. 6.33}$$

Igualando los términos correspondientes de la ecuación 6.29 y 6.33 se llega a las ecuaciones:

$$\frac{\bar{g}(T, SEP)}{\bar{g}(T, SEP)} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0(T)}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 6.34}$$

$$\frac{f(C_i^R)}{f(C_i^P)} = \frac{\prod_i^P C_i^{v_i}}{\prod_i^R C_i^{v_i}} \quad \text{Ec. 6.35}$$

y las velocidades de reacción estarán dadas por:

$$\bar{v} = \bar{g}(T, \text{estructura de los reactivos}) \prod_i^R C_i^{v_i} \quad \text{Ec. 6.36}$$

$$\bar{v} = \bar{g}(T, \text{estructura de los productos}) \exp\left(-\frac{\Delta G^0(T)}{k_B T}\right) \prod_i^P C_i^{v_i} \quad \text{Ec. 6.37}$$

Las funciones  $g$  son las que se conocen como constantes de velocidad y la medida de estas a partir de datos experimentales o su predicción teórica son uno de los objetivos de la cinética química. Como se puede ver, tan solo hay que determinar la constante de velocidad en un sentido, ya que el valor de la constante para la reacción en sentido opuesto es el producto de esta función por un factor exponencial que involucra el  $\Delta G^0$  de la reacción. Todo el análisis anterior es únicamente para pasos individuales del mecanismo de reacción (irreducibles a una secuencia de pasos más elementales).

Si reactivos y productos son estables la función de energía potencial en función de la coordenada de reacción debe presentar un máximo, que es cuando se forma el estado de transición (ET). De este modo se pueden escribir las siguientes ecuaciones:





$$\frac{\overleftarrow{k}_1}{\overrightarrow{k}_1} = \exp\left(-\frac{\Delta G_1^0}{k_B T}\right) = \frac{[ET]}{[A][B]} \quad \text{Ec.6.39}$$

$$\frac{\overleftarrow{k}_2}{\overrightarrow{k}_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_2^0}{k_B T}\right) = \frac{[ET]}{[C][D]} \quad \text{Ec.6.40}$$

$$\frac{\overleftarrow{k}_1 \overrightarrow{k}_2}{\overrightarrow{k}_1 \overleftarrow{k}_2} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_1^0}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta G_2^0}{k_B T}\right)} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad \text{Ec.6.41}$$

Si  $\overrightarrow{k}_2$  es igual a  $\overleftarrow{k}_1$ , aproximación que es muy razonable, ya que el estado de transición corresponde a un punto de silla de SEP, entonces,

$$\frac{\overleftarrow{k}_1}{\overrightarrow{k}_2} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_1^0}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta G_2^0}{k_B T}\right)} \quad \text{Ec. 6.42}$$

Como  $\overrightarrow{k}_1$  y  $\overleftarrow{k}_2$  son funciones totalmente independientes una de la otra se llega a la conclusión de que:

$$\overrightarrow{k}_1 \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_1^0}{k_B T}\right) = K_{p,1} \quad \text{Ec.6.43}$$

$$\overleftarrow{k}_2 \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_2^0}{k_B T}\right) = K_{p,2} \quad \text{Ec. 6.44}$$

Las ecuaciones anteriores muestran la dependencia de las constantes cinéticas de la temperatura y de las energías libres de reacción en ambos sentidos ( $\Delta G_1^0$  y  $\Delta G_2^0$ ), más conocidas como energías libres de activación. Las constantes  $K_p$ , son las constantes de equilibrio entre reactivos o productos y el estado de transición. Es necesario tener en cuenta que  $\Delta G$  es función de la temperatura, por tanto, es más correcto escribir las constantes de velocidad como:

$$\overrightarrow{k}_1 \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_1^0(T)}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 6.45}$$

Utilizando las herramientas dadas por termodinámica estadística se puede llegar a la siguiente ecuación para la constante de equilibrio  $K_p$ , que se aplica para el caso de reacciones en las que solo intervienen gases ideales y la presión total es constante:

$$K_p = \left( \prod_j \left( \frac{q_j}{N_A} \right)^{\nu_j} \right) \exp \left( -\frac{\Delta U(0)}{RT} \right) \quad \text{Ec. 6.46}$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $q$  es la función de partición molecular para cada tipo de moléculas  $j$  y está dada por el producto de las funciones de partición traslacional, rotacional, vibracional y electrónica, respectivamente:

$$q_j = q_j^T q_j^R q_j^V q_j^e \quad \text{Ec. 6.47}$$

Cada función de partición estará dada por

$$q_j^M = \sum_i \exp \left( -\frac{U_i^M}{kT} \right) \quad \text{Ec. 6.48}$$

donde  $U_i$  son los distintos niveles energéticos del tipo  $M$  (traslacional, vibracional, etc.) en los que puede estar la molécula  $j$ . Es necesario tener en cuenta que la función de partición es más alta a medida que la temperatura aumenta y a medida que la diferencia entre los niveles energéticos es más pequeña. Las funciones de partición traslacional ( $q^T$ ), rotacional ( $q^R$ ) y vibracional ( $q^V$ ) están dadas por las ecuaciones:

$$q^T = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad \text{Ec. 6.49}$$

$$q^R = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \quad \text{Ec. 6.50}$$

$$q^V = \frac{1}{1 - \exp \left( -\frac{h\omega_0}{k_B T} \right)} \quad \text{Ec. 6.51}$$

donde  $m$  es la masa de la partícula,  $h$  la constante de Plank,  $V$  el volumen,  $\omega$  una frecuencia fundamental de vibración y el momento de inercia  $I$  es igual a

$$I = \sum_{i=1}^N m_i r_i^2 \quad \text{Ec. 6.52}$$

y  $\sigma$  es un factor de simetría.

Utilizando la ecuación 6.46 se pueden reescribir las ecuaciones 6.43 y 6.44 para obtener:

$$\overline{k}_1 \propto \frac{\left(\frac{q_{ET}}{N_A}\right)}{\left(\frac{q_A}{N_A}\right)\left(\frac{q_B}{N_A}\right)} \exp\left(-\frac{\Delta U_1(0)}{RT}\right) \quad \text{Ec.6.53}$$

$$\overline{k}_2 \propto \frac{\left(\frac{q_{ET}}{N_A}\right)}{\left(\frac{q_C}{N_A}\right)\left(\frac{q_D}{N_A}\right)} \exp\left(-\frac{\Delta U_2(0)}{RT}\right) \quad \text{Ec.6.54}$$

donde  $\Delta U_i(0)$  es la diferencia de energía entre el estado de transición y reactivos a cero kelvin. Por tanto, es una función que no depende de la temperatura, pero sí es función de la diferencia de energía vibracional de estado cero (a 0 K) entre el estado de transición y reactivos, ya que a cero kelvin la energía traslacional y rotacional son cero.

Si la ecuación 6.54 se convierte en igualdad se puede ver que la constante de velocidad es igual a:

$$k = \gamma(T) \exp\left(-\frac{\Delta G_1^0(T)}{k_B T}\right) = \gamma(T) \exp\left(\frac{\Delta S_1^0(T)}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_1^0(T)}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 6.55}$$

Una simplificación burda de la ecuación anterior es la llamada ecuación de Arrhenius:

$$k = A_{\text{Arrhenius}} \exp\left(-\frac{\Delta H_1^0(T)}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 6.56}$$

donde se supone que  $A_{\text{Arrhenius}}$  es una constante que no depende de la temperatura, lo que es falso de acuerdo con la ecuación 6.55, y  $\Delta H_1^0$  se asume como una energía de activación para la reacción.

## Ecuación de Eyring-Polanyi

Antes se había supuesto que las constantes  $\overline{k}_2$  y  $\overline{k}_1$  eran iguales (ecuación 6.41), ahora se discutirá un poco más el posible significado de estas constantes. En primer lugar, si se tiene un punto de silla de la SEP, la probabilidad de caer hacia un lado u otro va a ser la misma si la cima alrededor de este punto es simétrica. Eyring y Polanyi asociaron estas constantes con una frecuencia inestable de oscilación, o modo normal de vibración, del ET en la dirección de la trayectoria más probable de reacción (que se llamará TR por trayectoria de reacción). Según la termodinámica estadística debe haber una función de partición asociada a este modo normal de vibración de la forma:

$$q_{v,TR} = \frac{T k_B}{h \omega_{TR}^{\ddagger}} \quad \text{Ec. 6.57}$$

A partir de las ecuaciones 6.29 y 6.46 se puede obtener  $\bar{k}_1^{\ddagger}$

$$\bar{k}_1^{\ddagger} = \bar{k}_1 K_{p,1} = \bar{k}_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_1^{\ddagger 0}}{k_B T}\right) = \bar{k}_1 \frac{\left(\frac{q_{ET}}{N_A}\right)}{\left(\frac{q_A}{N_A}\right)\left(\frac{q_B}{N_A}\right)} \exp\left(-\frac{\Delta U_1(0)}{RT}\right) \quad \text{Ec. 6.58}$$

Si se supone que la función de partición molecular ( $q_{ET}$ ) es el producto de todas las funciones de partición relacionadas con cada una de las formas independientes que tiene la molécula de almacenar energía, se puede escribir la siguiente relación:

$$q_{ET} = q'_{ET} q_{v,TR} = q'_{ET} \left(\frac{T k_B}{h \omega_{TR}^{\ddagger}}\right) \quad \text{Ec. 6.59}$$

Reemplazando la ecuación anterior en la 6.58 se obtiene:

$$\bar{k}_1^{\ddagger} = \bar{k}_1 \left(\frac{T k_B}{h \omega_{TR}^{\ddagger}}\right) \frac{q'_{ET} N_A}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{\Delta U_1(0)}{RT}\right) \quad \text{Ec. 6.60}$$

Finalmente, si  $\bar{k}_1^{\ddagger}$  es igual a  $\omega_{TR}^{\ddagger}$  se llega a otra forma equivalente de la ecuación de Eyring-Polanyi

$$\bar{k}_1^{\ddagger} = \left(\frac{T k_B}{h}\right) \frac{q'_{ET} N_A}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{\Delta U_1(0)}{RT}\right) \quad \text{Ec. 6.61}$$

## Reacciones en una interfaz

Uno de los problemas fundamentales en el estudio de reacciones químicas en la interfaz entre dos fases es determinar si la cinética de la reacción global está controlada por los procesos de transporte de materia, desde o hacia la interfaz, o por la velocidad de las reacciones químicas en la interfaz.

La mayoría de procesos naturales e industriales involucran reacciones en una interfaz como el crecimiento y disolución de cristales<sup>143</sup> o sólidos amorfos a partir de soluciones, las reacciones electroquímicas, la fotosíntesis, etc.

Por ejemplo, los cristales son usados como componentes electrónicos, gemas, reactivos, etc., y suspensiones de microcristales o sólidos amorfos de distintas sustancias se usan como medicamentos, catalizadores o reactivos químicos. En la naturaleza, los cristales de distintos componentes se forman a partir de fluidos naturales y son disueltos y atacados por otros, y la formación de los cristales depende de toda una gama de reacciones elementales que determinarán finalmente si ellos crecen o se disuelven. Los convertidores catalíticos<sup>144</sup> de los automóviles son un ejemplo de reacciones en una interfaz sólido-gas.

Las reacciones químicas en una interfaz se dan mediante mecanismos muy complejos que involucran los siguientes pasos:

1. Adsorción de los reactivos en la interfaz.
2. Difusión superficial.
3. Reacciones químicas en la interfaz que divide las dos fases o sobre la superficie de sólidos.
4. Procesos de transferencia de masa desde o hacia la interfaz.

El último paso involucra usualmente el transporte de materia, debido a procesos de difusión, convección, migración y posiblemente difusión a través de microporos presentes en el sólido. Los pasos 1 y 3 son procesos superficiales y, cuando uno de estos pasos es muy lento comparado con los procesos de transporte, se dice que la reacción de disolución está *controlada cinéticamente por procesos superficiales*. Si el paso lento de la reacción global es el cuarto se dice que la reacción está *controlada por los procesos de transporte*.

## Ecuación general de la cinética química

La variación de la concentración en un punto del espacio al interior de un reactor está dada por la ecuación:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i - \vec{v} \nabla c_i - u_i (\nabla \phi) \nabla c_i + RQ \quad \text{Ec. 6.62}$$

donde el primer término describe la variación de la concentración en el tiempo debida al proceso de difusión; el segundo término, la debida a la convección; el tercero, a la migración y el último, a las reacciones químicas.

El significado de cada uno de los términos es  $c_i$  concentración de la especie  $i$ ,  $D_i$  coeficiente de difusión de la especie  $i$ ,  $\vec{v}$  vector velocidad del fluido,  $u_i$  movilidad iónica de la especie  $i$ ,  $\nabla \phi$  campo eléctrico (o gradiente

<sup>144</sup> <https://www.youtube.com/watch?v=uEwQznnkLPc> (último acceso 15.06.2021)

de potencial) y RQ denota la ley de velocidad de las reacciones químicas en fase homogénea que consumen o producen la especie  $i$ .

Si hay reacciones en una interfaz la anterior ecuación diferencial sigue siendo válida y para resolverla se necesitan las condiciones de frontera apropiadas. La reacción en la interfaz y la ley de conservación de la masa hace que la condición de frontera en la interfaz deba ser que el flujo de masa por difusión en la interfaz sea igual al flujo de masa debido a la reacción química:

$$j_{\text{interfaz}} = -D_i \left( \frac{dc_i}{dx} \right) = RQ_{\text{interfaz}} \quad \text{Ec. 6.63}$$

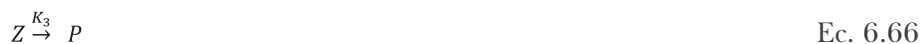
La tabla 6.1 muestra varias condiciones de frontera para algunos mecanismos simples de reacciones en una interfaz.

**Tabla 6.1** Condiciones de frontera cuando hay una reacción en una interfaz

Ecuación cinética en la interfaz	Condición de frontera
Reacción de orden cero	$-D_i \left( \frac{dc_i}{dx} \right) = k$
Disolución y precipitación de un sólido	$-D_i \left( \frac{dc_i}{dx} \right) = k_1 - k_2 c_{i,x=0}$
Velocidad controlada por la concentración superficial de un adsorbato sobre un catalizador ( $\Gamma_i$ )	$-D_i \left( \frac{dc_i}{dx} \right) = k_i \Gamma_i$
Cinética de reacción Langmuir–Hinshelwood	$-D_i \left( \frac{dc_i}{dx} \right) = k_i \Gamma_i = k_1 \frac{k_2 c_{i,x=0}}{1 + k_2 c_{i,x=0}}$

## Cálculos de cinética química

Supóngase que se tiene un mecanismo de reacción como el siguiente:

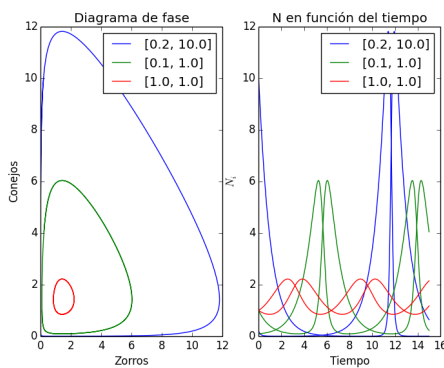


A partir del anterior mecanismo de reacción se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales que determinan la variación de la concentración de cada especie en función del tiempo:

$$\frac{dC}{dt} = k_1PC - k_2ZC \quad \text{Ec. 6.67}$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_2ZC - k_3Z \quad \text{Ec. 6.68}$$

En este caso se asume que la concentración de P es constante. A este modelo compuesto por el sistema de ecuaciones diferenciales 6.67 y 6.68 se le da el nombre de modelo de Lotka-Volterra. Este modelo también puede simular la dinámica de un ecosistema compuesto por una presa y un depredador. En este caso C representa la cantidad de conejos, Z la cantidad de zorros y P la cantidad de comida (por ejemplo, pasto). Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales anterior es necesario saber las concentraciones iniciales de P, C y Z y el valor de las tres constantes de velocidad. Rutinas eficientes para resolver sistemas de ecuaciones diferenciales parciales se pueden encontrar, por ejemplo, en paquetes informáticos de distribución gratuita como Python,<sup>145</sup> Octave y Scilab. La figura 6.27 muestra el diagrama de fase y la evolución de la concentración de zorros y conejos en función del tiempo para el modelo de Lotka-Volterra.



**Figura 6.27.** Diagrama de fase y evolución de la concentración de zorros y conejos en función del tiempo para el modelo de Lotka-Volterra. En el recuadro se ven los valores de las constantes  $k_2$  y  $k_3$  utilizadas para la simulación

Obsérvese cómo el mecanismo de Lotka-Volterra bajo ciertas condiciones experimentales produce un comportamiento oscilatorio de la cantidad de conejos y zorros en el tiempo, similar a lo que ocurre con las reacciones

químicas oscilantes. El diagrama de la derecha de la figura 6.27 se le da el nombre de diagrama de fase. A esta forma particular del diagrama de fase se le da el nombre de ciclo “estable” o el de “atractor tipo ciclo estable”. En internet se pueden encontrar videos muy didácticos que describen el significado de la teoría del caos,<sup>146</sup> que compilan una serie de modelos físicos y matemáticos regidos por ecuaciones diferenciales no lineales (esto quiere decir que no admiten solución analítica), cuya dinámica y evolución en el tiempo son muy sensibles a las condiciones iniciales.<sup>147</sup>

## Preguntas y ejercicios

1. ¿Qué relación hay entre la distribución de densidad de carga, la capacidad de polarización local (dureza) y la reactividad de la molécula?
2. Los datos de la tabla siguiente pertenecen a la reacción  $\text{CO (g)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{NO (g)}$  en la que es posible ver cómo varía la velocidad inicial de la misma en función de las diferentes concentraciones iniciales de ambos reactivos.

Experimento	$[\text{CO}]_{t=0}, \text{ M} \times 10^4$	$[\text{NO}_2]_{t=0}, \text{ M} \times 10^4$	$v_{t=0} (\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}) \times 10^8$
1	3	0,4	2,28
2	3	0,8	4,56
3	3	0,2	1,14
4	6	0,4	4,56
5	18	0,4	13,68

Determine el orden de reacción, la constante de velocidad y la velocidad cuando  $[\text{CO}]_0 = 0,01 \text{ M}$  y  $[\text{NO}_2]_0 = 0,02 \text{ M}$ .

3. La destrucción de la capa de ozono es debida entre otras a la reacción  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ . Las velocidades que se obtuvieron en tres experimentos en los que se variaron las concentraciones iniciales de los reactivos son:

Experimento	$[\text{NO}]_0 (\text{M} \times 10^6)$	$[\text{O}_3]_0 (\text{M} \times 10^6)$	$V_{t=0} (\text{mol/L} \cdot \text{s}) \times 10^5$
1	1,0	3,0	6,6
2	1,0	9,0	19,8
3	3,0	9,0	59,4

146 <https://www.youtube.com/watch?v=eJAs9Qr359o> (último acceso 15.06.2021)

147 <http://www.chaos-math.org/es/caos-vii-atradores-extranos> (último acceso 15.06.2021)



Determine la ecuación de velocidad y el valor de la constante de velocidad.

4. La siguiente tabla muestra los valores de la constante de velocidad de la reacción de solvólisis de cloruro de tert-butilo en metanol a distintas temperaturas.

T °C	$k(s^{-1}) \times 10^6$	T °C	$k(s^{-1}) \times 10^6$
0	0,845	25	35
10	4,59	30	70
14,9	7,93	40	249
20	17,3	50	790

Calcule la entalpía y entropía de activación para esta reacción.

5. Al estudiar la descomposición del peróxido de hidrógeno por acción de la catalasa se encontraron los siguientes resultados experimentales:

$[H_2O_2]_{t=0} / M$	$V_{t=0} (M s^{-1}) \times 10^3$
0	0,00
0,1	1,67
0,2	2,86
0,4	4,44
0,8	6,15
1,6	7,62

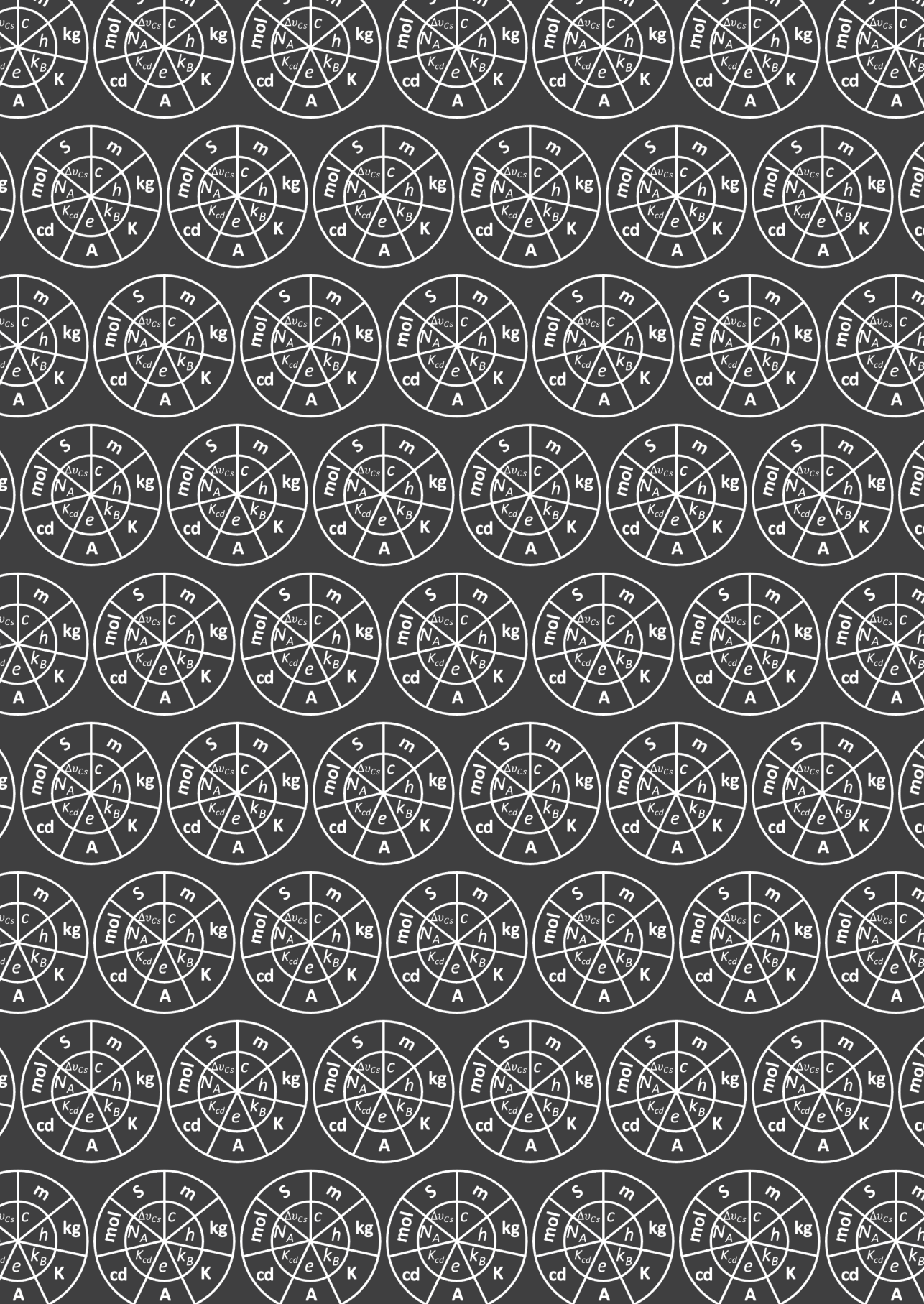
Calcule la constante de Michaelis y la velocidad máxima de la reacción.

6. Cuando la anilina se usa para llevar a cabo una reacción de sustitución electrofílica del anillo aromático se encuentra que la reacción es muy rápida en comparación a cuando se utiliza el nitrobenzeno. Busque, o calcule, los mapas de potencial electrostático de estas moléculas y trate de dar una explicación a este hecho.
7. Busque los mapas electrostáticos del butadieno, del eteno y del ciclohexeno y, a partir de ellos, explique la reacción de Diels-Alder entre el butadieno y el eteno para producir ciclohexeno.
8. Haga una predicción de la estructura tridimensional del propadieno. Después busque el mapa de potencial electrostático de esta molécula y compare sus predicciones con el resultado teórico y experimental.
9. Haga una predicción de la estructura tridimensional del óxido de benceno ( $C_6H_6O$ ). Después busque el mapa de potencial electrostático de esta molécula y compare sus predicciones con el resultado teórico y experimental.

10. Si por una columna de hierro está pasando una corriente de corrosión de  $1 \mu\text{A m}^{-2}$  y la eficiencia de la corriente es del 100% para la oxidación del Fe a FeO, calcule la velocidad de corrosión en mm de espesor perdidos por año. La densidad del Fe es de  $7,874 \text{ g cm}^{-3}$  y su peso atómico relativo es de  $55,847$ . La constante de Faraday es igual a  $96485 \text{ C mol}^{-1}$ .
11. ¿Cómo protegería contra la corrosión un barco hecho de acero?
12. En 1984 ocurrió un accidente en una planta química en Bhopal, India, que producía isocianato de metilo. Averigüe cuáles fueron las causas del accidente y escriba todas las reacciones químicas que condujeron a estos hechos catastróficos. Identifique las reacciones catalíticas y piense en cómo se pudo evitar el desastre.
13. Consulte dos procedimientos que se utilizan en la industria de alimentos para disminuir la velocidad de descomposición de los alimentos en los que se usen aditivos.
14. Consulte en qué consiste la técnica de PCR para amplificar moléculas de DNA. Escriba todas las reacciones químicas que se utilizan en esta técnica y explique por qué se utiliza un cambio de temperatura cíclico bien definido durante el proceso de amplificación de secuencias de ácidos nucleicos.
15. Visite la página web que está en este pie de página<sup>148</sup> en la que se simula el mecanismo de Lotka-Volterra y haga dos simulaciones en las que se utilicen parámetros cinéticos distintos. Explique los resultados.

The background consists of a repeating pattern of circular diagrams. Each diagram is a circle divided into seven segments. The segments are labeled with units and symbols: 'mol' at the top, 'N<sub>A</sub>' in the top-left, 'c' at the top-right, 'h' in the middle-left, 'kg' in the middle-right, 'K<sub>B</sub>' in the bottom-left, 'e' at the bottom, and 'K' in the bottom-right. The central part of the circle contains the Greek letter Δ and the subscript 'cs'.

Capítulo *siete*  
**Sistema  
Internacional de  
Unidades**



## Objetivos de aprendizaje

Se espera que el lector a lo largo de este capítulo reflexione sobre en qué consiste hacer una medida y la importancia de tener un sistema internacional de unidades.

Este capítulo hace una introducción al Sistema Internacional de Unidades basado en constantes físicas y se espera que el lector entienda por qué se seleccionaron esas unidades y constantes fundamentales para medir cualquier propiedad física.

## Introducción

La medición es un proceso básico en las ciencias que consiste en comparar una propiedad específica del objeto de estudio con la que tiene un objeto patrón (real o idealizado), para averiguar cuántas veces la magnitud de la propiedad del patrón equivale a la magnitud de la propiedad del objeto de estudio. Este procedimiento es muy importante para hacer reproducible los experimentos, hacer intercambio de productos de manera reproducible y “equitativa”, producir bienes de consumo en masa y, en general, para poder comunicarnos sin ambigüedades.

Es imposible hacer una medida absoluta de una propiedad por muchas razones. La primera razón es que la definición de todas las propiedades es arbitraria y, en general, no es posible estar seguros de que la propiedad está asociada a un valor preciso. Por ejemplo, la temperatura es una propiedad estadística y por definición toda medida de una propiedad que hable de una población va a tener una dispersión. Para el caso de la velocidad de la luz

hay fuertes evidencias tanto teóricas como experimentales para suponer que es una constante absoluta, pero aun así no se puede estar completamente seguro de ese hecho.

En segundo lugar, toda medida está asociada a una incertidumbre que puede deberse a la naturaleza misma de la propiedad que se pretende medir (como la temperatura), a limitaciones del instrumento de medida, a un control pobre de las condiciones experimentales (temperatura o presión constante, sistema completamente adiabático o cerrado, etc.) y, lo que es más común, falta de pericia del experimentador que está realizando la medida.

En metrología la incertidumbre de una medida es un valor positivo que da información sobre qué tan dispersos son los resultados de una medida hecha muchas veces sobre el mismo objeto o sistema en las mismas condiciones experimentales (como temperatura, presión, humedad, etc.). En este sentido, toda medida se debe reportar con su incertidumbre y unidades correspondientes para que tenga alguna validez. La incertidumbre está asociada también al modelo estadístico que mejor describa la dispersión de los datos. Si los datos se distribuyen de acuerdo con una dispersión normal, la incertidumbre estará asociada a la desviación estándar.

Generalmente en los libros de ciencias se introduce el sistema de unidades<sup>149</sup> en los primeros capítulos, pero en este libro se dejó para el final por varios motivos:

1. Entender el sistema de unidades que rige desde el año 2018 requiere conocimiento de las teorías fundamentales de la física (específicamente de la termodinámica, la mecánica cuántica, la mecánica, la cinemática y la electrodinámica).
2. Se podría decir que la teoría cinético-molecular de la materia es la base para entender el nuevo sistema de unidades basado en constantes físicas. Por tanto, hay que entender este marco conceptual, que ayuda a organizar y predecir los fenómenos naturales, antes de analizar qué significa y cómo se hace una medida científica.

## ¿Por qué es importante tener un sistema universal de unidades de medida?

En 1999 el satélite Mars Climate Orbiter se estrelló contra Marte debido, entre otras cosas, a un error de navegación que consistió en que el equipo

149 Las ideas principales y mucha información de este capítulo son tomadas en gran medida de [82]. Por tanto, se recomienda la lectura de este documento.

de control en la Tierra hacía uso del Sistema Anglosajón de Unidades para calcular los parámetros de inserción y envió así los datos a la nave que transportaba el satélite, cuyo computador abordo realizaba los cálculos con el sistema métrico decimal. [83]

El accidente de Chernóbil (1986) además de poner en evidencia las escasas medidas de seguridad y poca fiabilidad de algunas centrales nucleares, puso de presente el hecho de que no había un sistema estándar de medición de la radiación y unas políticas claras de cómo actuar en casos de accidentes nucleares. Luego del accidente, las autoridades internacionales solicitaron a los países vecinos del accidente información sobre medidas radiológicas. Pero, para que estos datos hubieran sido útiles debían ser comparables en cuanto a los parámetros medidos y las unidades en las que se expresan las mediciones y sus respectivas calibraciones. Si cada país utiliza unidades diferentes, medidas con instrumentos diferentes y cuya calibración no está bien estandarizada: ¿cómo se puede discutir la gravedad de un accidente como el de Chernóbil?

Para muchos, hablar del nivel del mar parece evidente, pero ¿qué es el nivel del mar? El Reino Unido mide la altura en relación a los niveles del mar en Cornwall, mientras que Francia y Suiza mide la altura en relación al mediterráneo y Alemania mide la altura en relación al Mar del Norte. Esto provocó un problema durante la construcción de un puente en Laufenburg, un pueblo que tiene un pie en Alemania y otro en Suiza.

“A medida que las dos mitades de un nuevo puente se acercaban en 2003, se hizo evidente que, en lugar de estar a la misma altura sobre el nivel del mar, un lado estaba 54 cm más alto que el otro. Los constructores sabían que había una diferencia de 27 cm entre las dos versiones de nivel del mar, pero por alguna razón se multiplicó por dos en lugar de restarse. El lado alemán tuvo que ser bajado para poder completar el puente” [83].

Se pueden citar una infinidad de casos adicionales de accidentes o errores cuyo origen está en no tener un sistema universal de unidades, hacer mal las conversiones de unidades o en que simplemente no se tiene una unidad para medir algo cuyo valor exacto es muy importante. Todos estos hechos muestran la necesidad de tener un sistema internacional de unidades.

Por otro lado, un sistema de unidades es importante para el comercio y la ingeniería. Si hay un número muy grande de personas involucradas en la producción de un artículo, ¿cómo se puede garantizar que al final todas las piezas casen bien? Si se están comercializando productos, ¿cómo se garantiza que el cliente obtenga la cantidad precisa del insumo por el cual pagó?

# Anotaciones históricas sobre el origen de las unidades de medida

## La unidad de longitud y masa

Históricamente las dimensiones del cuerpo humano fueron utilizadas como patrones de medida de longitud, como el pie, el codo, la yarda o la pulgada. Estas unidades de medida eran útiles ya que siempre estaban a la mano (como cuando un árbitro de fútbol cuenta pasos para colocar la barrera de un tiro libre) pero tenían el inconveniente de no ser reproducibles.

La masa generalmente se ha medido por comparación con otro objeto en una balanza. Los babilonios tenían ciertas piedras que utilizaban como estándar de comparación. En el reino unido aun hoy en día utilizan como unidad de masa “la piedra” (*stone*) que equivale a 14 libras. En el Egipto antiguo y en Grecia se utilizaban granos de trigo como la unidad de masa más pequeña.

El primer intento de hacer un sistema de unidades universal a partir de patrones reproducibles y bien definidos fue el que hizo la revolución francesa durante los años 1790-1800. El sistema métrico trató de poner orden a los sistemas tradicionales de medición mediante los siguientes principios:

1. Se pretendía definir una única unidad para la medida de cada cantidad.
2. Medidas más grandes o más pequeñas se denotaron mediante prefijos que van a variar cada  $10^3$  órdenes de magnitud con respecto a la unidad original.
3. Las distintas unidades se definían como proporciones y estaban relacionadas unas a otras mediante fracciones.

El sistema métrico inicialmente definió el metro como  $10^{-7}$  veces la distancia que hay entre el ecuador y el polo norte. El kilogramo fue definido como la masa de un decímetro cúbico de agua a  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Los primeros países en adoptar el sistema métrico decimal fueron los países bajos en 1820. Francia lo volvió obligatorio en su territorio hasta 1837. Entre 1850 y 1900 el sistema métrico fue adoptado por la mayoría de países europeos (menos UK), Latinoamérica y otros países.

Uno de los problemas fundamentales de los sistemas de unidades basados en objetos, como la unidad de masa, es cómo asegurar que el objeto conserva su masa en el tiempo. En 1889, el Sistema Internacional de Medidas define la unidad de masa como el prototipo internacional del kilogramo (IPK), que fue un objeto fabricado con una aleación de platino e iridio (en



una proporción en peso de 90 % y 10 %, respectivamente) en forma de cilindro circular recto, con una altura igual al diámetro de 39 milímetros. El problema con esta definición es que el patrón primario del kilogramo es cada vez más liviano si se lo compara con la mayoría de las copias y los patrones de masa oficiales. Las mediciones mostraron que entre 1950 y 1990 perdió aproximadamente 50 µg [84].

## El tiempo

Hay una diferencia muy marcada entre medir cosas “aparentemente” tangibles, como una masa o una distancia, y medir algo que es producto de una abstracción humana, como el tiempo. Lo paradójico es que el tiempo, a pesar de no tener una relación directa con algún sentido humano, es la propiedad que se puede medir con mayor exactitud entre todas las demás propiedades físicas modernas.

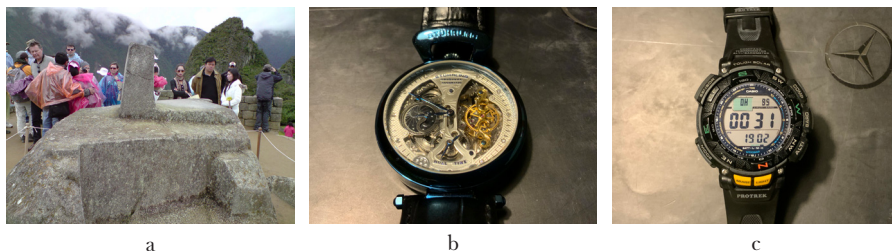
Para el ser humano la noción de tiempo es fundamental para organizar los acontecimientos pasados y predecir la secuencia de acontecimientos futuros. De esta forma la memoria humana registra los acontecimientos en forma secuencial para que las decisiones en el futuro tengan sentido. Para el hombre es muy importante encontrar patrones en la naturaleza, y en cierta extensión los fenómenos en la naturaleza tienen un patrón repetitivo (no importa si son completamente periódicos o caóticos). De este modo las estrellas nacen y desaparecen continuamente; el movimiento de los astros sigue patrones periódicos; el clima, aunque parece aleatorio, en realidad tiene una periodicidad compleja, etc. En este sentido, el hombre necesita saber cuándo va ocurrir la próxima temporada de lluvias para programar sus cultivos, cuándo suceden las temporadas de migración y reproducción de animales para programar la temporada de caza, necesita saber si ya pagó sus deudas o programar pagos futuros de acuerdo con el flujo de la economía, etc.

El tiempo permite ordenar los sucesos en secuencias, estableciendo un pasado, un futuro y un presente. Para ello se necesita encontrar un fenómeno natural que sea periódico a partir del cual el tiempo se pueda medir por unidades del periodo natural. Los hombres empezaron a medir el tiempo por días, ciclos lunares y ciclos anuales ya que estos ciclos eran importantes para la agricultura, la cacería y los ritos sociales. Los ciclos de día y noche y las estaciones del año parecían naturales y todos los organismos en la tierra desarrollaron relojes internos (llamados circadianos) para controlar su actividad metabólica, el sueño, la reproducción, la floración de las plantas, la migración de las aves, la hibernación de algunos mamíferos y reptiles, etc.

La confusión para la medida del tiempo surge cuando se hacen medidas precisas y se observa que la duración del día, del año solar y los ciclos

lunares no son constantes. ¿Entonces cómo se puede tener un patrón de medida del tiempo constante?

Los relojes se fueron perfeccionando a lo largo de la historia desde relojes solares (figura 7.1a), de agua y de arena hasta el desarrollo de los primeros relojes mecánicos (figura 7.1b) alrededor del siglo XIII. Estos relojes monumentales generalmente se instalaban en iglesias y edificios públicos ya que permitían organizar las actividades civiles (sincronizar las actividades de los ciudadanos) y ritos religiosos.



**Figura 7.1** a) Reloj solar en Machu Picchu (Perú), b) reloj mecánico, c) reloj digital

La medida del tiempo con alta precisión es fundamental para la navegación marítima ya que la medida del tiempo se necesita para definir la longitud (esto consiste en establecer el meridiano en el que está la embarcación). Fue precisamente la invención de cronómetros de alta precisión (figura 7.1c) uno de los factores definitivos que permitieron el descubrimiento y posterior colonización de nuevas tierras por parte de los europeos hacia la mitad del siglo XIX.

A mediados del siglo XX se inventaron los relojes atómicos que pueden llegar a retrasarse un segundo en 32 000 años y ahora, en 2021, existen relojes ópticos con incertidumbres relativas del orden de  $10^{-16}$ . ¡Se atrasarían un segundo cada 317 millones de años!<sup>150</sup>

Actualmente, el tiempo se mide en lapsos tan pequeños como de  $10^{-18}$  segundos (tiempo entre la absorción de un fotón por un átomo y la emisión de un electrón) hasta  $5 \times 10^{17}$  segundos (la aparente edad de nuestro universo). Es fácil escribir estos órdenes de magnitud, pero para nuestro cerebro es difícil entender realmente la extensión de estos lapsos de tiempo, ya que están muy apartados de los lapsos de tiempo que manejamos en nuestra vida diaria (de  $1 \times 10^{-3}$  segundos a  $5 \times 10^8$  segundos).

## El amperio

Para un estudiante de ciencias puede no ser claro el por qué se escogió como unidad fundamental relacionada con la electricidad el amperio, y no la carga eléctrica. No es hasta que se trata de medir estas propiedades que se puede dar cuenta de que una vez calibrado un amperímetro es más fácil de medir la corriente que la carga (que generalmente implica la medida de una fuerza).

En la Novena Conferencia General de Pesas y Medidas de 1948, el amperio se definió de la siguiente manera:

Un amperio es la corriente constante que, mantenida en dos conductores rectos paralelos de longitud infinita, de sección circular despreciable, y colocados a un metro de distancia en el vacío, produciría entre estos conductores una fuerza igual a  $2 \times 10^{-7}$  newton por metro de longitud.

Nótese que la definición de amperio se hizo a través de un experimento idealizado (ya que no existe ningún instrumento que pueda hacer esta medida) y no mediante un experimento real en el que las distintas variables estén extremadamente controladas.

Una forma de medir corriente es mediante una gravimetría en un experimento en el que se reduzca un ion metálico sobre un electrodo. Como la cantidad de materia acumulada sobre el electrodo por el proceso de reducción es proporcional a la masa que aumenta el electrodo, y si se sabe la constante de Faraday y el tiempo del experimento, se puede calcular la corriente. Este método tiene el inconveniente de que hay que asegurar que la eficiencia del proceso de reducción sea igual a uno, lo cual no es cierto en la mayoría de experimentos, ya que, en general, hay muchas reacciones electroquímicas que pueden ocurrir al potencial en el que se encuentren los electrodos.

## Fotometría y radiometría

La intensidad y tipo de radiación electromagnética que es capaz de detectar el ojo humano influye radicalmente en muchos aspectos de la vida cotidiana. La luz influye en nuestro estado de ánimo, en los ciclos circadianos, en el metabolismo, en nuestra capacidad de atención y respuesta a estímulos, etc. Piensa en cómo cada ambiente tiene su propia iluminación para condicionar estados de ánimo específicos. Analiza, por ejemplo, lo diferente que es la iluminación de un restaurante, un museo, una biblioteca pública, un templo religioso, una funeraria, una autopista o una discoteca. Por otro lado, el manejo de la luz es fundamental para la fotografía, el cine y, en general, para las artes plásticas. Las aplicaciones tecnológicas que dependen de la intensidad de luz son muchas, como los bombillos, televisores, celulares, relojes, láseres, etc.

La fotometría trata de cuantificar la percepción de la luz por el ojo humano y la radiometría trata de cuantificar la intensidad de luz de una manera objetiva, sin hacer referencia al instrumento que haga la medida. Para el hombre del común es más importante la fotometría que la radiometría. El ojo humano es capaz de detectar fotones cuya longitud de onda va aproximadamente desde los 360 nm hasta los 830 nm, es decir, desde el ultravioleta (uv) hasta el infrarrojo cercano (irc), pero la sensibilidad (la relación entre la potencia irradiada y el estímulo neuronal generado) a estas distintas radiaciones es muy distinta.

El hecho de tomar el ojo humano como instrumento de medida hace muy difícil definir un patrón de intensidad de luz, ya que la percepción de la luz por parte del ojo varía entre sexos, grupos étnico y depende de la edad del individuo. Hasta mediados del siglo xx, antes de que se inventaran los fotodetectores eléctricos lo suficientemente sensibles, se utilizó el ojo humano como comparador visual en la técnica de medición fotométrica. Antes del año 1937 la unidad fotométrica cambiaba de país a país dependiendo del tipo de fuente de luz patrón utilizada. Como fuente de luz patrón se utilizaba la lámpara de Hefner en los países de lengua alemana, la lámpara de Pentan en Inglaterra y la lámpara de Carcel en Francia [85].

En el año 1937 se convino en el Comité Consultatif de Photométrie (CCP, el precursor del actual CCPR, Comité Consultatif de Photométrie et Radiométrie, antes que se incorporara la radiometría) crear una definición uniforme para la unidad de la intensidad luminosa basada en una fuente. Para ese entonces ya se había descubierto que la radiación de una cavidad radiante (cuerpo negro) era independiente del material emisor y dependía tan solo de la temperatura, como ya se explicó en el capítulo de termodinámica. Por tanto, este sistema se puede utilizar como patrón de radiación. En la época se eligió el platino a la temperatura de su punto de fusión como emisor patrón y en 1967 se fijó como unidad de intensidad luminosa a la candela (cd) que se definió como: “[...] la intensidad luminosa, en la dirección perpendicular, de una superficie de 1/600 000 metros cuadrados de un cuerpo negro a la temperatura de solidificación del platino, bajo la presión de 101 325 newton por metro cuadrado” [86].

Esta definición de la candela tiene el inconveniente de estar relacionada con un cuerpo radiante que emite un espectro continuo. Al usar un fotodetector para cuantificar la radiación se tiene el problema de que la respuesta de este a las distintas frecuencias de radiación es distinta y su respuesta cambia con el tiempo. Por otro lado, para que sea reproducible la medida se tendría que hacer en el vacío o con una atmósfera de composición constante, lo que no es fácil.

Por esta razón, en 1979 se acordó en cambiar la definición de candela para relacionar la intensidad luminosa con la unidad de potencia radiométrica mediante el uso de un equivalente definido de radiación. La radiometría

trata de cuantificar la emisión de radiación electromagnética por parte de cualquier cuerpo en todo el rango de frecuencia (rayos gamma, rayos x, uv, vis, ir, etc.). De este modo se redefinió la candela como: la intensidad luminosa, en una dirección dada, de una fuente que emite una radiación monocromática de frecuencia  $540 \times 10^{12}$  Hz y cuya intensidad energética en esa dirección es de  $1/683$  watt por estereorradián. [87]

Esta definición también tiene sus inconvenientes, algunos son que:

- Las fuentes de radiación reales no son monocromáticas, ni siquiera los láseres.
- El color y la intensidad lumínica que percibe el ojo humano no son productos de la acción independiente de fotones sobre los receptores de luz del ojo, sino percepciones producto de un conjunto de frecuencias.
- La definición de candela no hace ninguna declaración sobre cómo evaluar cuantitativamente la emisión a otras frecuencias o longitudes de onda.

## Sistema Internacional de Unidades basado en constantes físicas

La ciencia moderna, entre otras cosas, se basa en la premisa de que la naturaleza está regida por leyes físicas bien definidas y el trabajo de los científicos es encontrar estas leyes. La forma más precisa y lógica de expresar estas leyes es a través de ecuaciones o relaciones matemáticas. De este modo, en toda teoría física las distintas propiedades están relacionadas a través de ecuaciones y constantes. Las teorías más transversales de la naturaleza, como ya se ha visto, son la termodinámica, la mecánica cuántica y la teoría de la relatividad. Cada una de estas teorías tiene una constante fundamental (la de la termodinámica es la constante de Boltzmann, la de la mecánica cuántica es la constante de Planck y la de la relatividad es la velocidad de la luz). En estas teorías estas constantes se asumen exactas.

Ya que la energía es un concepto central en ciencias y esta se encuentra cuantizada en paquetes de energía bien definidos llamados partículas fundamentales, cuya energía es  $mc^2$ , y fotones, cuya energía es igual a  $E=hf$ , la energía se puede utilizar como una unidad primaria. Para conservar las unidades básicas tradicionales no se asumió una unidad de energía como unidad fundamental, pero el concepto de energía, a través de la constante de Planck ( $h = 6,626\,070\,040 \times 10^{-34}$  J s), se utiliza para definir el kilogramo, el kelvin y la candela, como se verá más adelante.

En los capítulos anteriores se mostró que la naturaleza está compuesta por energía y que esta tiende a estar cuantizada en unidades bien definidas llamadas cuantos de energía o partículas. Por otro lado, un hecho científico que no se ha explicado completamente a partir de una teoría es que el valor absoluto de la carga eléctrica de todos los leptones es el mismo. Teniendo en cuenta este hecho se le asignó a la carga del electrón un valor fijo (no sujeto a incertidumbre) a partir del cual se midieron las cargas eléctricas de los demás objetos macroscópicos. La carga del electrón es una de las constantes básicas del nuevo sistema de unidades y corresponde a  $e = 1,6021766208 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

Debido a que estas constantes son universales, es lógico pensar en definir las unidades de medida en función de ellas, ya que cualquier ser inteligente puede replicarlas en cualquier lugar del universo y en cualquier tiempo, sin que se dé lugar a ambigüedades o a propagación de errores de medida por tener patrones de medida no idénticos.

Uno de los inconvenientes de este sistema de unidades es que se asume que existen constantes universales exactas (no sujetas a una incertidumbre natural) o, en otras palabras, que ya se tiene la última palabra al respecto. Esto puede condicionar nuestra visión filosófica de la naturaleza y el tipo de experimentos que se hacen y sus análisis. Pero, en realidad, esta objeción se puede aplicar a todo sistema de medida. Finalmente, hay que tener en cuenta que el sistema si está en permanente revisión y que no hay evidencia contundente que demuestre que la creatividad humana se pueda restringir al implantar un sistema de unidades basado en constantes físicas.

## El segundo (s)

La definición de segundo, aunque parezca extraño, hace uso de la teoría cinético-molecular de la materia y la teoría cuántica. El hecho principal que se utiliza para medir el tiempo es que la frecuencia de los fotones emitidos por un átomo aislado al pasar de un nivel energético alto a otro bajo está bien definida. Según la teoría cuántica los estados energéticos de los átomos aislados están bien definidos, ya sea en ausencia de campos de fuerza o cuando estos campos son constantes. Este hecho es utilizado para hacer análisis cualitativo mediante la técnica de espectroscopía de emisión atómica o para construir relojes atómicos.

La idea básica de cualquier reloj es tener un sistema que se comporte periódicamente como un péndulo. Para el caso de los relojes atómicos se utiliza como fenómeno periódico la frecuencia de un fotón emitido cuando un átomo patrón pasa de un estado energético alto a uno bajo. Así se definió el segundo como el tiempo en el que ocurren 9192631770 ciclos del campo eléctrico y magnético del fotón correspondiente a la transición

entre los dos niveles hiperfinos del estado fundamental de átomos del isótopo  $^{133}\text{Cs}$ . A esta frecuencia característica se le dio el nombre de  $\Delta\nu_{\text{Cs}}$ . Matemáticamente el segundo es:

$$s = 9\,192\,631\,770 \Delta\nu_{\text{Cs}}^{-1}$$

## El metro (m)

Para la definición de la unidad de distancia se utiliza la teoría de la relatividad que estipula que la velocidad de la luz en el vacío ( $c$ ) es constante independientemente del marco de referencia inercial utilizado para la medida (hacia dónde se mueva el observador en el espacio). El metro se define como la longitud del trayecto que recorre la luz en el vacío durante un tiempo de  $1/299\,792\,458$  segundos.

$$1 \text{ m} = (c / 299\,792\,458) \text{ s}$$

$$1 \text{ m} = 30,663\,318 \cdot c \cdot \Delta\nu_{\text{Cs}}^{-1}$$

## El mol

Una de las leyes de la química es que el número de átomos en una reacción química se conserva, en este sentido es importante determinar un número que sirva como base para contar unidades de especies químicas. A esta base se le llama el número de Avogadro. La medida de este número asume el hecho de que todos los átomos de un mismo isótopo de un elemento dado son iguales, lo que implica que tienen la misma masa. De este modo el mol se define como la unidad de la cantidad de sustancia de un sistema conformado por unidades idénticas, que pueden ser partículas fundamentales, átomos, moléculas o iones. El mol queda definido a través de la constante de Avogadro como  $N_A = 6,022\,140\,857 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (en realidad es más útil decir que las unidades de este número son partículas por mol).

## El kilogramo (kg)

El método más sencillo para definir el kilogramo es a través de la construcción de una “esfera de silicio”<sup>151</sup> que se hizo dentro del marco del proyecto Avogadro, que buscaba determinar el número de Avogadro con la mayor

precisión posible. La forma moderna del patrón primario del kilogramo es un monocristal de Silicio 28, fabricado en el PTB en Braunschweig, de forma esférica casi perfecta de aproximadamente 9,4 cm de diámetro y de alrededor de 1 kg de masa.

El elemento silicio se eligió ya que en los últimos años se desarrollaron procedimientos de purificación y cristalización de este elemento que permiten obtener un cristal de altísima pureza y libre de defectos. De este modo si se construye una esfera de  $^{28}\text{Si}$  lo más perfecta posible, se mide su diámetro mediante el uso de un interferómetro y su parámetro de red mediante difracción de los rayos x se puede calcular el número de átomos en la esfera. Con el número de Avogadro y el peso atómico del  $^{28}\text{Si}$  se puede determinar la masa de la esfera. Este método permite que cada entidad interesada en calibrar sus balanzas no necesite adquirir un patrón primario de masa, sino que lo pueda construir.

El kilogramo queda definido a partir de las constantes fundamentales como:

$$1 \text{ kg} = (h / 6,626\,070\,040 \times 10^{-34}) \text{ m}^2 \text{ s}$$

$$1 \text{ kg} = 1,475\,521 \times 10^{-40} \left( \frac{h \cdot \Delta\nu_{\text{Cs}}}{c^2} \right)$$

## El kelvin (k)

La definición de la unidad de temperatura hace uso de las leyes de la termodinámica estadística aplicada a un gas ideal. De acuerdo con esta teoría, la energía interna molar ( $U_m$ ) de un gas monoatómico (que es la energía traslacional total) es igual a:

$$U_m = \frac{3}{2} N_A k_B T \tag{Ec. 7.1}$$

y la entropía para este mismo sistema es igual a:

$$S = N_A k_B \left( \ln(V) + \frac{3}{2} \ln(T) + \frac{3}{2} \ln(m) + \text{constante} \right) \tag{Ec. 7.2}$$

Por otro lado, la termodinámica clásica define la temperatura como:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \tag{Ec. 7.3}$$



Al analizar las ecuaciones 7.1 y 7.2 se puede ver que están de acuerdo con la definición de temperatura:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}} \quad \text{Ec.7.4}$$

La temperatura de un gas ideal se puede determinar midiendo la energía traslacional de un gas ideal, o la entropía de este, y utilizando los valores de las constantes de Avogadro y Boltzmann. Como ya se determinó el número de Avogadro lo que falta es determinar con precisión la constante de Boltzmann para calcular la temperatura de un gas monoatómico ideal. Por otro lado, experimentalmente es más fácil medir la energía que la entropía y por tanto se usa la ecuación 7.1 para la medida de la temperatura.

El método más preciso para medir la constante de Boltzmann es mediante termometría acústica de gases, con el que se mide la velocidad del sonido en el gas, que está relacionada con la temperatura según la ecuación:

$$v_{\text{sonido}} = \sqrt{\frac{\gamma k_B T}{m}} \quad \text{Ec. 7.5}$$

donde  $\gamma$  es el coeficiente de compresibilidad adiabático ( $C_p/C_v$ ), que para un gas monoatómico es igual a  $5/3$  y  $m$  es la masa de un átomo. Con esta técnica se calculó un valor de  $k_B$  como  $1,380\,648\,52 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ .

De este modo el kelvin está definido como:

$$1 \text{ K} = (1,380\,648\,52 \times 10^{-23} / k_B) \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$1 \text{ K} = 2,266\,665 \text{ (h} \cdot \Delta v_{\text{cs}} / k_B)$$

## El amperio o ampere (A)

En primera instancia parece más lógico definir como unidad fundamental la unidad de carga y no la unidad de corriente eléctrica, pero el hecho de que los instrumentos científicos más comúnmente usados miden corriente y no carga, y que el amperio se viene usando desde hace mucho tiempo como unidad fundamental, seguramente fue lo que hizo que el comité del sistema si siguiera utilizando el amperio como unidad fundamental de medida.

En el sistema si nuevo se estipulan dos procedimientos precisos y compatibles entre sí para medir la corriente eléctrica (I) con gran exactitud.

El primero de ellos se basa en la ley de Ohm, que es válida únicamente a corrientes bajas:

$$I = \frac{V}{R}$$

Donde  $V$  es la tensión, o diferencia de potencial eléctrico, y  $R$  es la resistencia del material por el cual fluye la corriente. La resistencia se puede medir con gran precisión mediante el uso del efecto Hall cuántico y la tensión mediante el efecto Josephson.

El segundo procedimiento directo para medir la corriente se basa en el hecho de que en el nuevo sistema si el amperio se relaciona con las “constantes definidoras” de la carga del electrón y  $\Delta v_{Cs}$ . En estos momentos se pueden construir circuitos electrónicos capaces de medir la corriente eléctrica contando los electrones que pasan por él en un intervalo de tiempo dado. De este modo el amperio queda definido en el nuevo sistema si como:

$$1 \text{ A} = 6,789\,687 \times 10^8 \cdot \Delta v_{Cs} \cdot e$$

Una consecuencia de la redefinición de amperio es que este ya no dependerá de las definiciones de kilogramo y metro, sino de la carga del electrón y el segundo. Otra consecuencia de esta redefinición es que la permeabilidad magnética del vacío y las constantes relacionadas con esta, como la permitividad y la impedancia característica del vacío, dejarán de tener un valor exacto definido y en el futuro se determinarán por mediciones experimentales.

## La candela (cd)

La candela en el nuevo si se define como la intensidad luminosa de una fuente que emite una radiación monocromática de frecuencia  $540 \times 10^{12}$  Hz y cuya potencia de radiación es de  $1/683$  W por unidad de ángulo diedro (estereorradián, sr). En función de las constantes fundamentales queda definida como:

$$cd = \frac{1}{683} \text{ W sr}^{-1} = \frac{1}{683} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-3} \text{ sr}^{-1}$$

$$1 \text{ cd} = 2,614\,830 \times 10^{10} \cdot h \cdot \Delta v_{Cs}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$$

Un lumen en el SI está definido como:

$$1 \text{ lm} = \frac{1}{683} \text{ W}$$

Por otro lado, se define una nueva constante en el nuevo SI llamada equivalente fotométrico de radiación ( $K_{\text{cd}}$ ) cuyo valor es  $683 \text{ lm W}^{-1}$  y no tiene unidades fundamentales.

## Preguntas y ejercicios

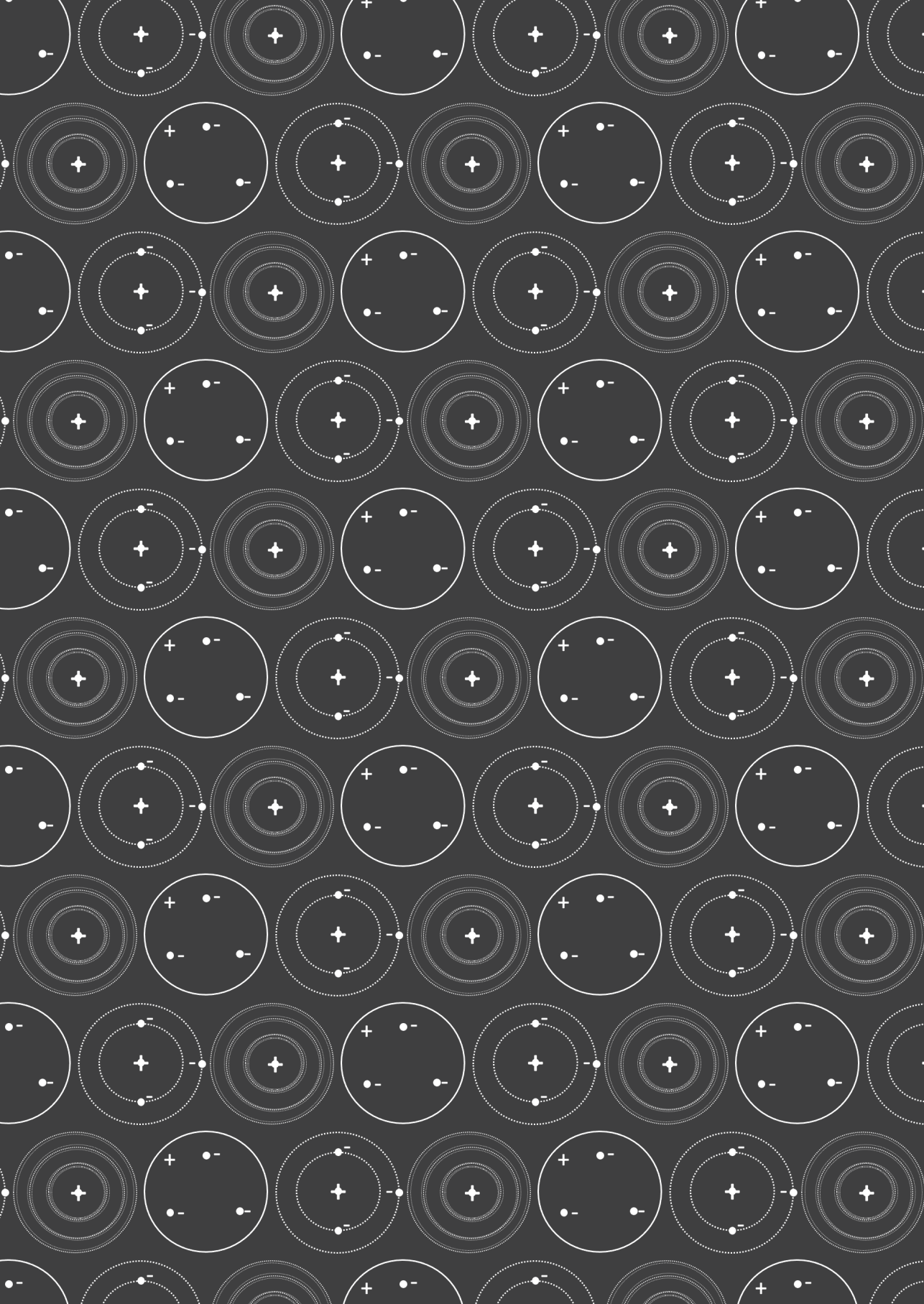
1. ¿En qué consiste hacer una medida física de un sistema?
2. ¿Por qué es indispensable tener un sistema internacional de unidades de medida?
3. ¿Cómo se definieron las unidades fundamentales de medida a partir de constantes fundamentales?
4. La presión atmosférica sobre la superficie de Venus es de 90 atmósferas. ¿A cuántos bares corresponde este valor?
5. Un individuo del Reino Unido tiene una masa 13,5 *stones*. ¿A cuántos kilogramos corresponde este valor?
6. ¿Cuántos átomos de carbono 13 hay en 1 kg de diamante puro? La proporción isotópica del  $^{13}\text{C}$  es de 1,1%.
7. La temperatura de un motor es de 500 °F. ¿A cuántos kelvin equivale este valor?
8. Si un video proyector emite 2000 lumens en total, su eficiencia de emisión de luz es de 30% y el voltaje de trabajo es de 120 V, ¿cuánta energía consume el proyector por segundo y cuál es la corriente eléctrica que pasa por él?
9. Si un barco va a 6 millas náuticas por hora, ¿cuál es su velocidad en metros por segundo?
10. ¿Cuál es el área transversal de una tubería de  $\frac{1}{2}$  pulgada en  $\text{cm}^2$ ?



The background of the page is a repeating pattern of stylized Bohr-style atomic models. Each model consists of a central white plus sign representing the nucleus, surrounded by two concentric circles representing electron shells. The inner shell is a solid line, and the outer shell is a dashed line. Small white minus signs representing electrons are placed at various points on these shells. The models are arranged in a grid-like fashion across the entire page.

Capítulo *ocho*

# Modelos físicos del átomo



## Objetivos de aprendizaje

En este capítulo se analizan varios modelos del átomo obsoletos, pero que tienen cierto fundamento de acuerdo con las leyes físicas de la naturaleza, que se han propuesto a lo largo de la historia con el objetivo de introducir y aplicar algunos conceptos físicos que son muy importantes para entender las propiedades de los átomos o moléculas, como el de fuerza, aceleración centrípeta, momento angular, campo, potencial y energía cinética y potencial.

El modelo moderno de átomo ya se introdujo en el capítulo 2. El lector debe tomar este capítulo como una oportunidad de asimilar algunos conceptos físicos y de contrastar críticamente los distintos modelos de átomo que se han propuesto en el pasado con el modelo moderno basado en la mecánica cuántica.

## Modelo de Thomson

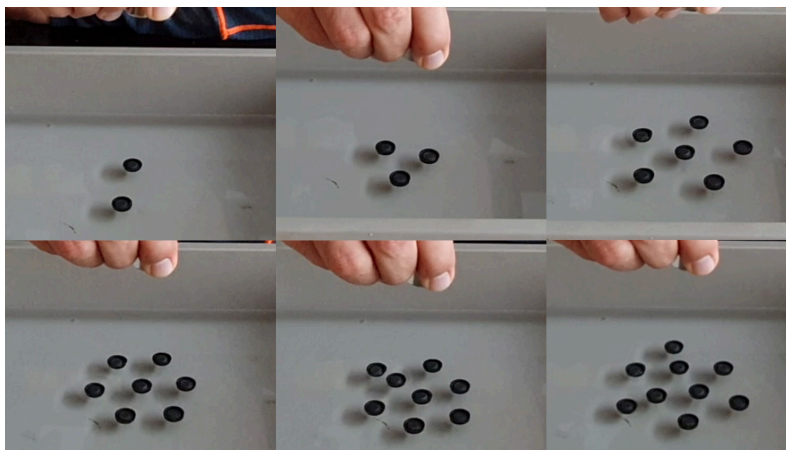
### Introducción

El descubrimiento de la ley periódica de los elementos, hecho entre otros por Julius Lothar Meyer y Dmitri Mendeléyev, dio soporte a la idea de que la materia estaba constituida por átomos y de que estos deberían tener estructuras complejas, lo que les permitiría diferenciarse entre ellos. Ahora se sabe que las propiedades periódicas de los elementos químicos efectivamente son producto de propiedades emergentes que surgen de la

organización de los átomos para formar los elementos químicos macroscópicos y de la estructura interna de los átomos. Esta última se caracteriza por la distribución de la densidad de carga negativa al interior del átomo, la capacidad de polarización de la “nube” electrónica, el momento angular total del átomo y la cantidad de carga positiva que tengan los núcleos atómicos.

En 1878 el físico estadounidense Alfred Mayer publicó una serie de experimentos con imanes flotantes con los que mostró que imanes flotantes<sup>152</sup> de idénticas características, que se repelían entre ellos, al ser atraídos por un imán más fuerte, se organizaban en patrones bien definidos formando estructuras concéntricas (figura 8.1). Basado en estos experimentos, junto con el hecho del descubrimiento del electrón, Thomson propuso su modelo de átomo, en el que supuso que los electrones eran partículas puntuales al interior de una esfera de carga positiva. En este modelo los electrones se disponen en la estructura que corresponda a la mínima energía potencial del sistema, que es a la vez aquella en la que el balance de fuerzas sobre cada electrón es igual a cero si ellos se encuentran en reposo.

El modelo de átomo de Thomson predecía que los electrones se debían organizar al interior de la esfera en patrones bien definidos, formando capas parecidas a las observadas con los imanes flotantes. Kelvin y Thomson señalaron que esta disposición de los electrones en capas era la responsable de las propiedades periódicas de los elementos. El modelo de átomo de Thomson es particularmente relevante ya que fue uno de los primeros intentos de explicar la estructura de la materia y las propiedades periódicas de los elementos a partir de las leyes físicas más consistentes conocidas en la época.



**Figura 8.1.** Posibles estructuras que forman imanes flotantes que se repelen entre sí y a la vez son atraídos por otro imán que se pone sobre ellos en un punto localizado sobre la recta perpendicular que pasa por el centro de estos

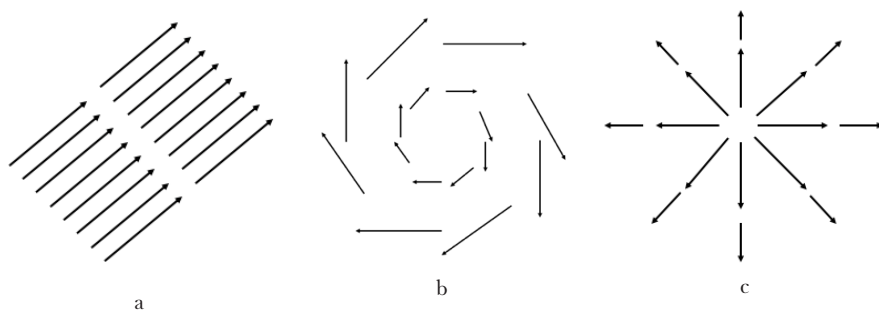
152 [https://www.youtube.com/watch?v=iM5gTBYeBOs&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f\\_6p3ZN7a6XxrKg&index=16](https://www.youtube.com/watch?v=iM5gTBYeBOs&list=PLu7yMIFyIGtAq0Ety2f_6p3ZN7a6XxrKg&index=16) (último acceso 15.06.2021)



## Conceptos físicos fundamentales de electrostática

Cuando Newton definió fuerza como el producto de la masa por la aceleración quedó implícito que aquellos objetos que tuvieran masa son los únicos que sentirán fuerzas y, por tanto, son los únicos susceptibles de ser acelerados. Un fotón, por ejemplo, al no tener masa no puede ser acelerado y siempre viajará a la misma velocidad en el vacío, que es la velocidad de la luz. Recuérdese que cada fuerza de la naturaleza está relacionada con una propiedad que la “genera”. Si un objeto tiene masa este tendrá interacciones gravitacionales con otros objetos con masa, si dos cuerpos están cargados eléctricamente habrá una fuerza eléctrica entre ellos, si un cuerpo tiene espín será afectado por campos magnéticos y si tiene “color” será afectado por fuerzas nucleares fuertes.

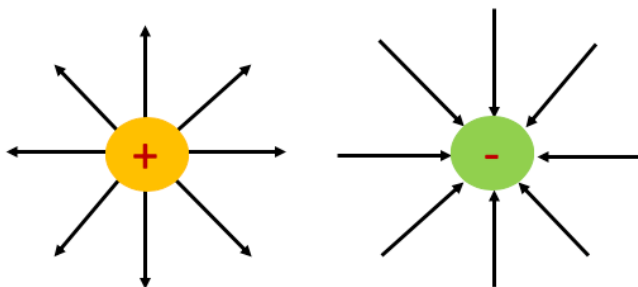
En física, un campo de fuerza vectorial representa una caracterización de cada punto del espacio mediante una magnitud vectorial que indica la magnitud y dirección de la fuerza que sentiría un cuerpo con una masa o carga unitaria en ese punto del espacio. Por ejemplo, la presencia de una masa genera un campo gravitacional, cuya magnitud en cada punto es lo que se conoce como aceleración (o fuerza por unidad de masa). La figura 8.2 muestra distintos campos vectoriales: uno homogéneo, uno circular y uno radial.



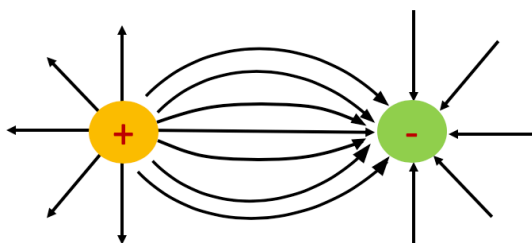
**Figura 8.2.** Ejemplos de campos vectoriales. a) Homogéneo. b) Circular. c) Radial

El campo también se puede ver como un flujo de líneas de campo por unidad de área. La idea detrás de esta abstracción es suponer que los objetos irradian un número de líneas de campo proporcional a la propiedad que genera la fuerza en sentido radial y homogéneamente distribuidas en el espacio. De este modo, si un kilogramo irradian  $n$  líneas de campo gravitacional, dos kilogramos irradian  $2n$  líneas de campo. La figura 8.3 muestra esquemáticamente la dirección de las líneas de campo generadas por cargas eléctricas positivas o negativas. No confunda las líneas de campo (figura 8.4) con los vectores del campo de fuerza (figura 8.3).

Si la magnitud del campo eléctrico es igual al número de líneas de campo por unidad de superficie, a partir de la figura 8.3 se puede observar que a medida que se aleja de las cargas, la magnitud del campo se reduce, ya que las mismas líneas atraviesan superficies más grandes a medida que se alejan de las cargas eléctricas.



**Figura 8.3.** Líneas de campo eléctrico producidas por las cargas eléctricas positivas y negativas

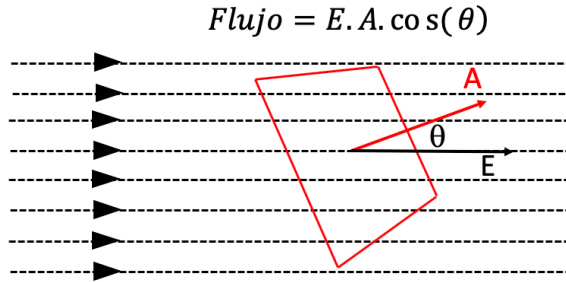


**Figura 8.4.** Líneas de campo cuando dos cargas eléctricas de signo opuesto están interactuando

Si hay dos cargas eléctricas de signo opuesto en el espacio a una distancia dada, un elemento de superficie será atravesado tanto por las líneas de campo de una carga como de la otra. La figura 8.4 muestra que en este caso la densidad de líneas de campo en el espacio entre las dos cargas es mayor que en cualquier otra zona. Tenga en cuenta que si hay líneas de campo que van en direcciones opuestas estas tienden a cancelarse.

Ahora hablemos del significado de área en física. El área está asociada a un vector perpendicular al área en estudio. Esto se debe a que en todas las circunstancias físicas en las que el área de una superficie es importante también es importante la orientación de ella en el espacio. Por ejemplo, la presión es fuerza normal (o perpendicular a la superficie) por unidad de área. De este modo una fuerza tangencial, o de cizalla, genera deformaciones, pero no presión. Si una fuerza actúa sobre un área, la presión estará relacionada únicamente con la componente de la fuerza perpendicular al área.

La intensidad del campo eléctrico depende del número de líneas de campo que atraviesan una unidad de área perpendicular al campo. El número total de líneas de campo que atraviesa una superficie es igual al producto punto entre el vector campo ( $E$ ) y el vector área ( $A$ ), figura 8.5.



**Figura 8.5.** Flujo de líneas de campo

Si se tiene una carga al interior de una superficie cerrada el número de líneas que atraviesa la superficie siempre será constante. La ley de Gauss es consecuencia de este hecho y matemáticamente se escribe como:

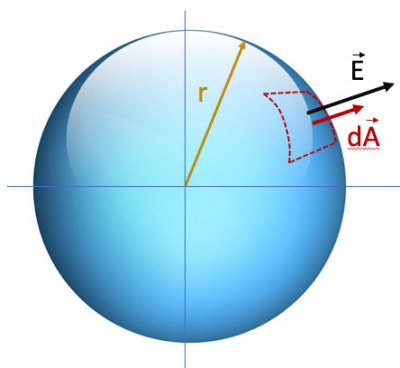
$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{A} = \frac{q_{int}}{\epsilon_0} \quad \text{Ec. 8.1}$$

En palabras, esta ecuación dice que si se suma ( $\int$ ) el producto del flujo de líneas de campo, que es lo mismo que el campo eléctrico ( $\vec{E}$ ), por el elemento infinitesimal de área ( $d\vec{A}$ ) que atraviesa ese flujo a lo largo de toda la superficie cerrada ( $\oint$ ), el resultado de esta suma es proporcional a la cantidad de carga eléctrica encerrada en la superficie ( $q_{int}$ ). La constante de proporcionalidad se conoce como el inverso de la permitividad eléctrica del vacío ( $\epsilon_0$ ).

## El átomo de helio según el modelo de Thomson

J. J. Thomson en 1904 propuso un modelo de átomo compuesto por una esfera con una carga eléctrica positiva homogéneamente distribuida en ella y partículas puntuales al interior de la esfera con una carga eléctrica negativa a la que George Johnstone Stoney en 1891 había llamado electrones. Thomson propuso este modelo ya que de acuerdo con las leyes de la naturaleza conocidas por él (principalmente las leyes de Newton y Maxwell) se obtenían sistemas estables. Un sistema físico estable es aquel que está en un pozo de potencial. Para ver cómo este modelo de átomo da sistemas estables calcúlese, por ejemplo, la distancia de equilibrio de los electrones

al centro de la esfera para el átomo de helio. Si el átomo de helio tiene dos electrones de carga  $-e$ , la carga total de la esfera debe ser  $+2e$  para que el átomo en su conjunto sea neutro y se ajuste a las observaciones experimentales. Para poder resolver el problema lo primero que se debe calcular es el valor del campo eléctrico a una distancia dada del centro de la esfera a partir de la ecuación 8.1.



**Figura 8.6.** Dirección de los vectores de campo eléctrico y diferencial de área para el caso de una esfera cuya carga está en el centro o está homogéneamente distribuida en todo el volumen

La figura 8.6 muestra que el vector asociado a un elemento infinitesimal de área ( $d\vec{A}$ ) es paralelo al vector campo ( $\vec{E}$ ); por tanto, el producto punto entre estos dos vectores es simplemente el producto de estas dos magnitudes, ya que  $\cos(\theta)$  es igual a uno. Por otro lado, la magnitud del campo es la misma en cualquier punto equidistante al centro de la esfera y la ecuación 8.1 se puede escribir como:

$$E \oint dA = \frac{q_{int}}{\epsilon_0} \quad \text{Ec. 8.2}$$

Por definición la suma de todos los elementos infinitesimales de área de toda la superficie de la esfera va a ser igual al área de la esfera ( $4\pi r^2$ ). Así se obtiene la ecuación:

$$E(4\pi r^2) = \frac{q_{int}}{\epsilon_0} \quad \text{Ec. 8.3}$$

Si se desea calcular el campo al interior de la esfera (figura 8.6), la carga encerrada en la esfera de radio  $r$  será proporcional a su volumen. De este modo, se puede escribir la siguiente regla de tres simple:

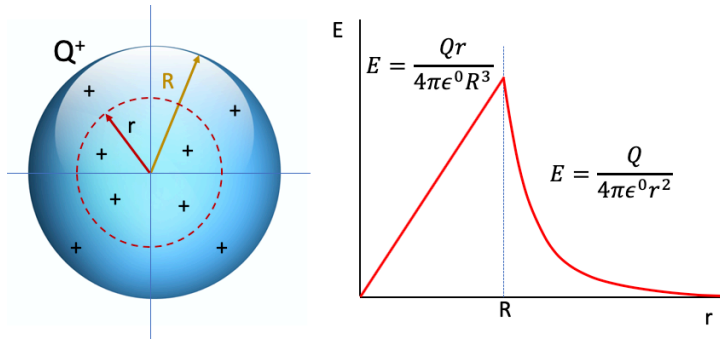
$$q_{int} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} Q = \frac{r^3}{R^3} Q \quad \text{Ec.8.4}$$

Finalmente, la magnitud del campo eléctrico al interior de la esfera es igual a:

$$E = \frac{Qr}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad \text{Ec. 8.5}$$

Si  $r$  es mayor que  $R$  la carga encerrada por la superficie no dependerá del radio  $y$ , por tanto, a partir de la ecuación 8.3 el campo eléctrico es igual a:

$$E = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{Ec. 8.6}$$



**Figura 8.7.** Variación del campo eléctrico en función de la distancia al centro de una esfera cuya carga eléctrica está homogéneamente distribuida en todo el volumen

La figura 8.7 muestra que el campo eléctrico aumenta linealmente desde el centro de la esfera hasta la superficie de esta. Si  $r$  es mayor que  $R$  el campo eléctrico desciende asintóticamente a cero. Por tanto, el campo eléctrico más intenso se observará en la superficie de la esfera.

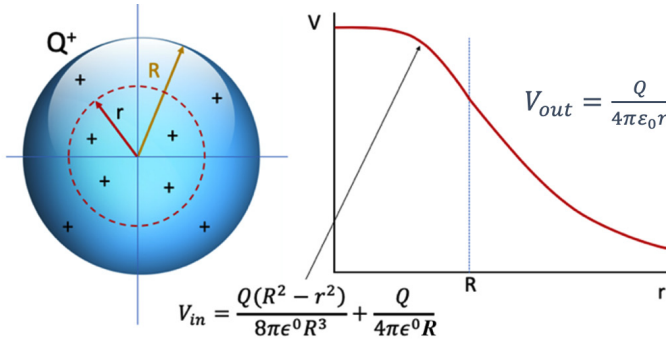
A la energía potencial por unidad de carga se le llama potencial eléctrico y se le da las unidades de voltios ( $1V = 1J / 1C$ ). El potencial eléctrico y el campo eléctrico están relacionados con la ecuación:

$$V = - \int_r^\infty \vec{E} \cdot d\vec{r} \quad \text{Ec.8.7}$$

Al calcular el potencial eléctrico fuera ( $V_{out}$ ) y dentro ( $V_{in}$ ) de la esfera se obtiene:

$$V_{out} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{Ec. 8.8}$$

$$V_{in} = \frac{Q(R^2 - r^2)}{8\pi\epsilon_0 R^3} + \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 R} \tag{Ec. 8.9}$$



**Figura 8.8.** Variación del potencial eléctrico en función de la distancia del centro de una esfera cargada positivamente

El máximo potencial eléctrico se obtiene en el centro de la esfera y es igual a:

$$V_{Máx.} = \frac{3Q}{8\pi\epsilon_0 R} \tag{Ec. 8.10}$$

Retomando el cálculo de la distancia de equilibrio de los electrones al centro del átomo según el modelo de Thomson, es lógico pensar que los electrones se van a distribuir simétricamente al rededor del centro del átomo ya que en esa posición las fuerzas sobre cada electrón se van a anular, y ellos llegarán a su mínimo de energía potencial (figura 8.9). Una forma de calcular la fuerza entre dos objetos cargados es multiplicar el campo eléctrico producido por un objeto en la posición en la que está el segundo ( $\vec{E}_1$ ) por la carga del segundo objeto ( $q_2$ ):

$$F = \vec{E}_1 q_2 \tag{Ec. 8.11}$$

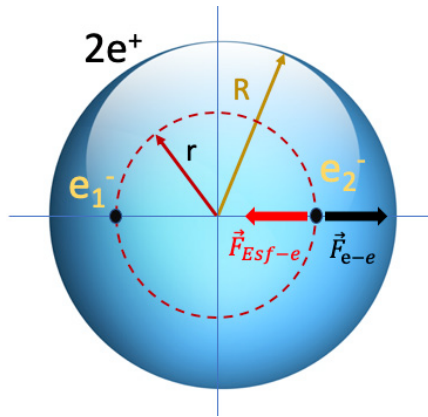
De este modo la fuerza entre un electrón y la esfera positiva a una distancia  $r$  del centro es igual a:

$$\vec{F}_{Esf-e} = -\frac{2e^2 r}{4\pi\epsilon_0 R^3} \tag{Ec. 8.12}$$

y la fuerza de repulsión entre los electrones es igual a:

$$\vec{F}_{e-e} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(2r)^2} \quad \text{Ec. 8.13}$$

La figura 8.9 muestra un esquema de cómo sería el átomo de helio según Thomson. El electrón número 2 estaría sujeto a dos fuerzas: una que tendería a llevarlo al centro de la esfera (fuerza roja), ocasionada por la interacción entre la esfera positiva y el electrón, y otra fuerza de repulsión (fuerza negra), ocasionada por la interacción entre los electrones 1 y 2. En física una fuerza positiva es de repulsión y una fuerza negativa de atracción.



**Figura 8.9.** Esquema del átomo de helio según el modelo de Thomson del átomo

Ya que en la posición de equilibrio la fuerza neta sobre los electrones debe ser cero, se debe cumplir la siguiente ecuación:

$$\vec{F}_{ESf-e} + \vec{F}_{e-e} = 0 \quad \text{Ec. 8.14}$$

$$-\frac{2e^2r}{4\pi\epsilon_0R^3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(2r)^2} = 0 \quad \text{Ec. 8.15}$$

Al despejar  $r$  de la ecuación anterior se obtiene que es igual a  $R/2$ .

## Modelo del átomo de Ernest Rutherford

En 1911 Ernest Rutherford propuso un modelo de la estructura interna del átomo para explicar los resultados de Geiger y Marsden del estudio de la dispersión de partículas alfa (que son núcleos de helio con una carga neta

de  $+2e$ ) al impactar sobre una lámina de oro.<sup>153</sup> Rutherford encontró que el patrón de dispersión no se podía explicar a partir del modelo de átomo de Thomson. Los resultados experimentales mostraron que la mayoría de partículas alfa cruzaban sin ser desviadas, pero unas pocas partículas tenían ángulos de desviación muy grandes. Al tener las partículas alfa energías cinéticas muy altas se necesita que exista una barrera de potencial muy alta confinada en un espacio muy pequeño para poder explicar las observaciones experimentales.

La figura 8.8 y la ecuación 8.10 muestran que para aumentar la altura de la barrera de potencial producida por las cargas positivas de los átomos basta con reducir el radio de la esfera en la que se encuentra confinada la carga positiva. Los cálculos de Rutherford mostraron que había que reducir cinco órdenes de magnitud el radio atómico de Thomson ( $R$  en la ecuación 8.10) para poder explicar los resultados experimentales. Este hecho fue el que lo llevó a postular que la carga positiva de los átomos debería estar confinada en un núcleo muy pequeño en comparación al volumen esperado para el átomo. Rutherford además propuso que los electrones deberían estar girando al rededor del núcleo análogamente como los planetas giran al rededor del sol.

El problema de este modelo es que, según las leyes de la electrodinámica, partículas cargadas sujetas a una aceleración deben emitir energía. Esto significa que los electrones sujetos a una aceleración centrípeta deberían emitir permanentemente energía en forma de radiación electromagnética, lo que implicaría que los electrones en un corto tiempo deberían chocar con el núcleo y los átomos implotarían. Finalmente, los átomos serían incapaces de interactuar con otros átomos para formar compuestos más complejos.

Este modelo de átomo muestra cómo la ciencia se interesa más por lo que no se sabe que por las cosas que conocemos. Lo interesante de este modelo es que genera más interrogantes que respuestas y este es finalmente el impulso de la ciencia, ya que crea más preguntas que merecen ser estudiadas.

## Modelo del átomo de Bohr

En 1913 el físico danés Niels Bohr propuso un modelo para átomos hidrogenoides, que son aquellos con un núcleo y un solo electrón, a partir del cual se podían deducir sus espectros electromagnéticos de emisión y adsorción. Bohr asumió la cuantización de la energía propuesta por Planck y Einstein y trató de dar una explicación de la fórmula empírica propuesta

153 <https://www.youtube.com/watch?v=RszS2WlKscE> (último acceso 15.06.2021)  
<https://www.youtube.com/watch?v=P8A7qwDMcwo> (último acceso 15.06.2021)



por Johannes Rydberg para calcular las longitudes de onda de las líneas espectrales del átomo de hidrógeno. Ya que las leyes de la física clásica (básicamente las de Newton y Maxwell) eran insuficientes para entender la estructura del átomo de hidrógeno y la cuantización de la energía, Bohr propuso los siguientes postulados en los cuales extendió la idea de valores discretos para la energía a otras propiedades como el momento angular y el radio de las órbitas de los electrones:

1. Los electrones describen órbitas circulares en torno al núcleo del átomo sin irradiar energía.
2. Tan solo serán permitidas aquellas órbitas cuyo momento angular sea un múltiplo entero de  $\hbar$ , donde esta constante es igual a la constante de Plank ( $h$ ) dividida en  $2\pi$ .
3. El electrón solo emite o absorbe energía cuando cambia de una órbita permitida a otra. En dicho cambio emite o absorbe un fotón cuya energía es la diferencia de energía entre ambos niveles.

Para comenzar a ver las consecuencias de estos postulados primero hay que entender lo que es una partícula sometida a un movimiento circular uniforme. Si una partícula cambia permanentemente su dirección de movimiento, como ocurre cuando se mueve en círculos, esta debe estar sujeta a una fuerza. Si se supone que se tiene un protón y un electrón interactuando, van a actuar entre ellos tanto la fuerza gravitacional como eléctrica, pero esta última es mucho más intensa que la primera y en consecuencia el modelo tan solo tiene en cuenta la fuerza eléctrica.

Por otro lado, el postulado uno dice que el electrón sujeto a una aceleración centrípeta no irradia energía como se esperaría de acuerdo con las leyes de la electrodinámica. En este sentido, esta teoría es semiempírica y, por tanto, contradice la física clásica, pero el hecho de que sea útil hacer esta suposición sugiere que hay leyes de la naturaleza por descubrir. Este y otros hechos (como el efecto fotoeléctrico, los espectros atómicos, la radiación del cuerpo negro, etc.) dieron lugar al desarrollo de la mecánica cuántica y a establecer otros postulados, o leyes, complementarios o sustitutos de las leyes ya conocidas (ver capítulo 2).

Teniendo en cuenta las definiciones de aceleración centrípeta y de fuerza es posible escribir las siguientes ecuaciones:

$$a = \frac{v^2}{r} \tag{Ec. 8.16}$$

$$F = ma = m \frac{v^2}{r} \tag{Ec. 8.17}$$

donde  $m$  y  $v$  son la masa y la velocidad tangencial del electrón, respectivamente, y  $r$  es el radio de la órbita que describe el electrón. Ya que esta fuerza debe ser igual a la fuerza eléctrica se obtiene:

$$-m \frac{v^2}{r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{Ec. 8.18}$$

Teniendo en cuenta que la energía cinética ( $E_c$ ) y potencial ( $E_p$ ) del electrón son iguales a:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{Ec. 8.19}$$

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{Ec. 8.20}$$

y utilizando la ecuación 8.18, se puede concluir que la energía cinética y potencial del electrón están relacionadas por la ecuación:

$$2E_c = E_p \quad \text{Ec. 8.21}$$

La energía total ( $E_T$ ) del electrón será igual a:

$$E_T = E_c + E_p = -E_c = \frac{E_p}{2} \quad \text{Ec.8.22}$$

Ya que no se conoce el radio de las órbitas y la velocidad tangencial del electrón, se puede hacer uso del segundo postulado de Bohr que establece que el momento angular ( $L$ ) es igual a:

$$L = mvr = n\hbar \quad \text{Ec. 8.23}$$

El momento angular clásico ( $\vec{L}$ ) se define como:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times (m\vec{v}) \quad 8.24$$

donde  $\vec{r}$  es el vector posición y  $\vec{p}$  el vector momento lineal. El símbolo  $\times$  representa el producto cruz entre dos vectores, esto quiere decir que el resultado de la multiplicación es otro vector que es perpendicular al plano que forman los dos vectores originales. El momento angular y lineal total de un sistema aislado son constantes en el tiempo, como sucede con la energía. Por tanto, estas magnitudes son muy importante para describir

un sistema. Estas dos magnitudes están relacionadas con la aceleración a la que está sometida un cuerpo.

$$\vec{F} = m\vec{a} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad \text{Ec. 8.25}$$

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{r} \times \vec{F} = \vec{r} \times m\vec{a} \quad \text{Ec. 8.26}$$

El segundo postulado de Bohr realmente no es un postulado *a priori*, sino una consecuencia de la ley de conservación del momento angular. Teniendo en cuenta que los fotones tienen un momento angular de  $+\hbar$  o  $-\hbar$ , cuando estos son absorbidos o emitidos por los átomos y ocurre un cambio de energía del sistema entre niveles contiguos, la diferencia en el momento angular asociada a esos dos estados energéticos debe ser igual al momento angular que tenía el fotón que se adsorbió o emitió cuando ocurrió la transición energética ( $\hbar$ ). De este modo se concluye que los momentos angulares asociados a cada órbita solo pueden tener valores que deben ser múltiplos enteros de  $\hbar$ . Otro hecho contradictorio de este modelo es que tan solo serían permitidas transiciones de niveles energéticos contiguos, lo que es falso desde el punto de vista experimental.

Las ecuaciones 8.23 y 8.18 conforman un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas a partir del cual se puede hallar el valor de  $r$  y  $v$ :

$$v = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar} \quad \text{Ec. 8.27}$$

$$r = \frac{n^2 \hbar^2 4\pi\epsilon_0}{me^2} \quad \text{Ec. 8.28}$$

A partir de la ecuación 8.27 y 8.22 se puede calcular la energía total como:

$$E_T = -\frac{1}{2}m\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar}\right)^2 = -\frac{me^4}{8(\epsilon_0 n\hbar)^2} \quad \text{Ec. 8.29}$$

El hecho de que la energía total del sistema sea negativa tan solo hace referencia a que el valor absoluto de la energía potencial es mayor que el de la energía cinética y a que por convención la energía potencial de dos cargas separadas por una distancia que tiende a infinito es cero. Por otro lado, cuando un electrón se acerca al núcleo pierde energía potencial y, por esto, el valor de esta energía es negativo.

Ahora se hace uso del tercer postulado de Bohr y de la ecuación de Planck ( $\Delta E = h\nu$ ) para calcular la frecuencia de las líneas del espectro del átomo de hidrógeno:

$$\Delta E = h\nu = \frac{me^4}{8(\epsilon_0 h)^2} \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \text{Ec.8.30}$$

$$\nu = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \text{Ec.8.31}$$

donde  $j < i$ . Teniendo en cuenta que la longitud ( $\lambda$ ) y frecuencia ( $\nu$ ) de una onda electromagnética están relacionadas con la velocidad de la luz ( $c$ ) por la ecuación  $c = \lambda\nu$  y que el número de onda ( $\bar{\nu}$ ) es el inverso de la longitud de onda, de la ecuación anterior se puede llegar a:

$$\bar{\nu} = \frac{me^4}{8c\epsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \text{Ec. 8.32}$$

Rydberg experimentalmente llegó a la ecuación anterior encontrando un valor para la constante  $R_H$  de  $1,097\,373\,156\,8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ . Calcula el valor de la constante  $R_H$  a partir de las constantes fundamentales de la ecuación 8.29 (que debe dar  $1,091\,456\,9 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ) y analiza la posible causa de la diferencia con el valor experimental.

## Preguntas y ejercicios

1. Diga por qué los modelos de átomo de Thomson, Rutherford y Bohr no son completamente consistentes con la mecánica cuántica.
2. En un mismo diagrama, haga una gráfica de cómo variarían el campo eléctrico y el potencial eléctrico en función de la distancia del centro del átomo, según los modelos de Rutherford y de Thomson.
3. Calcule la distancia ( $r$ ) entre el centro del átomo de litio y los electrones utilizando el modelo de Thomson. Suponga que  $R$ , que es el radio del átomo de Li, es igual a un ángstrom.
4. Calcule la distancia ( $r$ ) entre el centro del átomo de helio y los electrones utilizando el modelo de Thomson cuando los electrones se encuentran en movimiento circular uniforme al rededor del centro de la esfera positiva. Suponga que  $R$  es el radio del átomo de Li reportado en la tabla periódica,  $e$  es la carga del electrón,

$m$  la masa del electrón y que su velocidad tangencial,  $v$ , es igual a  $2 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$ .

5. ¿Cuál es la longitud de onda de una onda electromagnética que tienen una frecuencia de  $1 \times 10^{15} \text{ Hz}$ ?
6. ¿Qué es el efecto fotoeléctrico?
7. Según el modelo de átomo de Bohr, ¿cuál es la longitud de onda del fotón emitido cuando el átomo de hidrógeno pasa del cuarto estado energético al segundo? ¿En qué zona del espectro electromagnético se encuentra este fotón?
8. ¿Cuál es la velocidad de una partícula alfa cuya energía cinética es de  $5 \text{ MeV}$ ?

## Referencias

- [1] Bunge M. *Las pseudociencias ivaya timo!* Pamplona, España: Ed. Laetoli, 2010.
- [2] Shermer M. *Las fronteras de la ciencia: entre la ortodoxia y la herejía*, Barcelona, España: Editorial Alba, 2010.
- [3] Guthke KS. *The Last Frontier: Imagining Other Worlds from the Copernican Revolution to Modern Fiction*. Helen Atkins (Tr.). Cornell University Press, 1990.
- [4] Macleod MR, Michie S, Roberts I, Dirnagl U, Chalmers I, et al. “Biomedical research: increasing value, reducing waste”. *Lancet*. 2014;383: 101-104.
- [5] Ioannidis JPA. “How to Make More Published Research True”. *Plos Medicine*. 2014;11:e1001747.
- [6] Feyerabend P. *Contra el método*. Madrid, España: Editorial Tecnos S. A., 1986.
- [7] Hon G, Goldstein BR. “J. J. Thomson’s plum-pudding atomic model: The making of a scientific myth”. *Ann. Phys. (Berlin)*. 2013;525: A129-A133.
- [8] Achenbach J. “The Age of Disbelief” *National Geographic*. Marzo de 2015:30-47.
- [9] Patil PM. “Education: A Way To Development”. *International Educational E-Journal*. 2012;1: 55-59.
- [10] García O, 2019 *visión Colombia 11 centenario*, Dirección de Desarrollo Empresarial, Presidencia de la República, Departamento Nacional de Planeación, Colombia, 2006.
- [11] Cadena-Gómez G. “Un caso excepcional de investigación científica en Colombia”. *Ciencia y Humanismo: 150 años! Revista Aleph (1966-2016)/Manizales: Universidad de Caldas*, 2016. Pp. 479-504.
- [12] García Márquez G. “Por un país al alcance de los niños”. *Colombia: al filo de la oportunidad misión ciencia, educación y desarrollo*, tomo 1. Santafé de Bogotá D.C.: Presidencia de la República - Colciencias, 1995. Pp. 24-28.
- [13] Toffler A. *Future shock*. New York, USA: Random House, 1971.
- [14] Scheffler RM, Hinshaw SP, Modrek S, Levine P. “The Global Market For ADHD Medications” *Health Affairs*. 2007;26: 450-457.
- [15] Feynman RP, Lighton RB, Sands M. *Física*. vol. 1. México: Addison Wesley Longman, 1998.
- [16] Diéguez Lucena A. *Realismo Científico: una introducción al debate actual en la filosofía de la ciencia*. España: Universidad de Málaga, 1998.
- [17] Steiner T. “The Hydrogen Bond in the Solid State”. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2002;41: 48-76.
- [18] Gijbertus de With. *Liquid-State Physical Chemistry: Fundamentals, Modeling, and Applications*. Wiley Online Library, 2013.
- [19] Battersby S. “Dark energy: Staring into darkness”. *Nature*. 2016;537:S201-S204.
- [20] Hecht J. “Dark matter: What’s the matter?”. *Nature*. 2016;537:S194-S197.

- [21] Stodolna AS, Rouzée A, Lépine F, Cohen S, Robicheaux F, Gijbbersen A, Jungmann JH, *et al.* “Hydrogen Atoms under Magnification: Direct Observation of the Nodal Structure of Stark States”. *Phys. Rev. Lett.* 2013;110: 213001(1-5).
- [22] Gross L, *et al.* “The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy” *Science.* 2009;325: 1110-1114.
- [23] Moll N, Gross L, Mohn F, Curioni A, Meyer G. “The mechanisms underlying the enhanced resolution of atomic force microscopy with functionalized tips”. *New Journal of Physics.* 2010;12: 125020.
- [24] Johnson JA. “Populating the periodic table: Nucleosynthesis of the elements”. *Science.* 2019;363: 474-478.
- [25] Lente G. “Where Mendeleev was wrong: predicted elements that have never been found”. *ChemTexts.* 2019;5. <https://doi.org/10.1007/s40828-019-0092-5>
- [26] Matta CF, Gillespie RJ. “Understanding and Interpreting Molecular Electron Density Distributions”. *J. Chem. Edu.* 2002;79: 1141-1152.
- [27] Shusterman GP, Shusterman AJ. “Teaching Chemistry with Electron Density Models”. *J. Chem. Edu.* 1997;74: 771-776.
- [28] Meek TL, Garner LD. “Electronegativity and the Bond Triangle”. *J. Chem. Edu.* 2005;82: 325-333.
- [29] Gross L, *et al.* “Bond-Order Discrimination by Atomic Force Microscopy”. *Science.* 2012;337: 1326-1329.
- [30] Keese R. “Carbon Flatland: Planar Tetracoordinate Carbon and Fenestranes”. *Chem. Rev.* 2006;106: 4787-4808.
- [31] Buchwald SL, Lucas EA, Davis WM. “A bimetallic zirconium complex containing an in-plane bridging aromatic ring”. *J. Am. Chem. Soc.* 1989;111: 397-398.
- [32] Malischewski M, Seppelt K. “Crystal Structure Determination of the Pentagonal-Pyramidal Hexamethylbenzene Dication  $C_6(CH_3)_6^{2+}$ ”. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016;55: 1-4.
- [33] Fernflores F. “The Equivalence of Mass and Energy”. *The Stanford Encyclopedia of Philosophy.* Edward N. Zalta (ed.). Metaphysics Research Lab, Stanford University, 2012. <http://plato.stanford.edu/archives/spr2012/entries/equivME/>
- [34] Spergel DN. “The dark side of cosmology: Dark matter and dark energy”. *Science.* 2015;347: 1100-1102.
- [35] Ford I. *Statistical physics, an entropic approach.* West Sussex, UK: Wiley, 2013.
- [36] Müller I. *A History of Thermodynamics, The Doctrine of Energy and Entropy.* Berlin, Alemania: Springer, 2007.
- [37] Bernhoft RA. “Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature”. *Journal of Environmental and Public Health.* 2011;2012. Article ID 460508. <https://doi.org/10.1155/2012/460508>

- [38] Braun S, Ronzheimer JP, Schreiber M, Hodgman SS, Rom T, Bloch I, Schneider U. “Negative Absolute Temperature for Motional Degrees of Freedom”. *Science*. 2013;339: 52-55.
- [39] Jeffery CA, Austin PH. “A new analytic equation of state for liquid water”. *J. Chem. Phys.* 1999;110: 484-496.
- [40] Schmid G, Corain B. “Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities”. *European J. Inorg. Chem.* 2003;17: 3081-3098.
- [41] Couchman PR, Jesser WA. “Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals”. *Nature*. 1977;269: 481-483.
- [42] Xu Q *et al.* “Large Melting-Point Hysteresis of Ge Nanocrystals Embedded in SiO<sub>2</sub>”. *Phys. Rev. Lett.* 2006;97: 155701(1-4).
- [43] Wagner W, Saul A, Pruss A. “International Equations for the Pressure Along the Melting and Along the Sublimation Curve of Ordinary Water Substance” *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1994;23: 515-527.
- [44] Nakaya U, Matsumoto A. “Simple experiment showing the existence of “liquid water” film on the ice surface”. *J. Colloid Sci.* 1954;9: 41-49.
- [45] Doppenschmidt A, Kappl M, Butt HJ. “Surface Properties of Ice Studied by Atomic Force Microscopy”. *J. Phys. Chem. B*. 1998;102: 7813-7819.
- [46] Steiner T. “The Hydrogen Bond in the Solid State”. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002;41: 48-76.
- [47] Sharp KA. “Water: Structure and Properties”. *Encyclopedia of Life Sciences*. USA: John Wiley & Sons, 2001.
- [48] Steiner T. “The Hydrogen Bond in the Solid State”. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002;41: 48-76.
- [49] Janotti A, Van de Walle C. “Hydrogen multicentre bonds”. *Nature Materials*. 2007;6: 44-47.
- [50] Malenkov G. “Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties”. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009;21: 283101(35p).
- [51] Smith DW. “Ionic hydration enthalpies”. *J. Chem. Educ.* 1977;54: 540-542.
- [52] Kucherak OA, Richert L, Mély Y, Klymchenko AS. “Dipolar 3-methoxychromones as bright and highly solvatochromic fluorescent dyes”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012;14: 2292-2300.
- [53] Bandura AV, Lvov SN. “The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density”. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2006;35: 15-30.
- [54] Levie R. “A pH centenary”. *Electrochimica Acta*. 2014;135: 604-639.
- [55] *Lange’s Handbook of Chemistry*. 10.<sup>th</sup> ed. Compiled and edited by Norbert A. Lange. New York: McGraw-Hill Book Co, 1967. Pp 1661-1665.
- [56] Cipcigan FS, Sokhan VP, Jones AP, Crain J, Martyna CJ. “Hydrogen bonding and molecular orientation at the liquid–vapour interface of water”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015;17: 86-60-8669.
- [57] Rocher-Casterline BE, Ch’ng LC, Mollner AK, Reisler H. “Communication: Determination of the bond dissociation energy (D<sub>0</sub>) of the water dimer, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, by velocity map imaging”. *J. Chem. Phys.* 2011;134: 211101(pp 4).



- [58] Kruh RF, Clayton GT, Head C, Sandlin G. "Structure of Liquid Mercury". *Phys. Rev.* 1963;129: 1479-1480.
- [59] Cohen-Adad R, Lorimer JW. *Alkali Metal and Ammonium Chlorides in Water and Heavy Water (Binary Systems)*. Vol. 47. Oxford: Pergamon Press, 1991.
- [60] Washburn EW. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*. Vol. 3. New York: McGraw-Hill, 1928.
- [61] Handy ST (ed.). *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*. Rijeka, Croacia: InTech, 2011.
- [62] Wasserscheid P, Welton T (eds.). *Ionic Liquids in Synthesis*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH, 2008.
- [63] Muhammad N *et al.* "Dissolution and Separation of Wood Biopolymers Using Ionic Liquids". *Chem. Bio. Eng. Rev.* 2015;2: 257-278.
- [64] Brogan APS, Hallett JP. "Solubilizing and Stabilizing Proteins in Anhydrous Ionic Liquids through Formation of Protein-Polymer Surfactant Nanoconstructs". *J. Am. Chem. Soc.* 2016;138: 4494-4501.
- [65] Welton T. "Ionic liquids in catalysis". *Coord. Chem. Rev.* 2004;248: 21-24.
- [66] Fahlman BD. *Materials Chemistry*. 2.<sup>a</sup> ed. New York, USA: Springer, 2011.
- [67] Colinge JP, Colinge CA. *Physics of Semiconductor Devices*. New York, USA: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [68] Poole CP, Farach HA, Creswick RJ, Prozorov R. *Superconductivity*. 2.<sup>a</sup> ed. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 2007.
- [69] Chikazumi S. *Physics of Ferromagnetism*. Oxford: Oxford University Press, 1997.
- [70] Chen CW. *Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials*. Amsterdam, Holanda: North-Holland Publishing Company, 1977.
- [71] Vollmer M. "Physics of the microwave oven". *Phys. Edu.* 2004;39: 74-81.
- [72] Cronin TW, Caldwell RL, Marshall J. "Tunable colour vision in a mantis shrimp". *Nature*. 2001;411: 547-548.
- [73] Milius S. "Mantis shrimp flub color vision test". *Science News*. 2012 sept. 22:11.
- [74] Abramov I, Gordon J, Feldman O, Chavarga A. "Sex and vision II: color appearance of monochromatic lights". *Biology of Sex Differences*, 2012;3(21):1-15. <https://doi.org/10.1186/2042-6410-3-21>
- [75] Levere TH. *Transforming Matter: A History of Chemistry from Alchemy to the Buckyball*. Baltimore, USA: The Johns Hopkins University Press, 2001.
- [76] Baskin JS, Zewail AH. "Freezing Atoms in Motion: Principles of Femtochemistry and Demonstration by Laser Stroboscopy". *J. Chem. Edu.*, 2001;78:737-751.
- [77] Oteyza DG *et al.* "Direct Imaging of Covalent Bond Structure in Single-Molecule Chemical Reactions". *Science*, 2013;340(6139):1434-1437.
- [78] Daizadeh I, Medvedev ES, Stuchebrukhov AA. "Effect of protein dynamics on biological electron transfer" *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1997;94(8):3703-3708.
- [79] Nilsson A, Pettersson LGM. "Perspective on the structure of liquid water". *Chem. Phys.* 2011;389:1-34.

- [80] Shakhshiri BZ. *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry*. Vol. 2. Wisconsin, USA: The University of Wisconsin Press, 1985.
- [81] Briggs TS, Rauscher WC. "An oscillating iodine clock". *J. Chem. Educ.* 1973;50:496.
- [82] PTB-Mitteilungen: *experimentos para el nuevo SI, el Sistema Internacional de Unidades*. Ed. Especial. 2016;126(2).
- [83] BBC. *10 grandes errores de cálculo de la ciencia y la ingeniería*. Disponible en: [https://www.bbc.com/mundo/noticias/2014/05/140523\\_ciencia\\_diez\\_errores\\_de\\_calculo\\_np](https://www.bbc.com/mundo/noticias/2014/05/140523_ciencia_diez_errores_de_calculo_np) [Consultado 12 de agosto de 2020].
- [84] Stock M, Barat P, Davis RS, Picard A, Milton MJT. "Calibration campaign against the international prototype of the kilogram in anticipation of the redefinition of the kilogram part I: comparison of the international prototype with its official copies". *Metrología*. 2015;52: 310-316.
- [85] Lux H. *Das moderne Beleuchtungswesen*. Lipsia, Alemania: Verlag von B.G. Teubner, 1914.
- [86] Bureau International des Poids et Mesures, *Comptes Rendus des Séances de la 13e Conférence Générale des Poids et Mesures*, Sèvres, Francia, 1968: 1-14.
- [87] Bureau International des Poids et Mesures, *Comptes Rendus des Séances de la 16e Conférence Générale des Poids et Mesures*, Sèvres, Francia, 1979: 1-19.

# Índice analítico

- Agua
  - propiedades, 201
  - autodisociación, 210
- Amperio, 331
- Átomo, 84
- Adiabática
  - compresión, 155
- Bohr
  - modelo atómico, 352
- Cámara
  - de niebla, 62
- Candela, 332, 338
- Calor, 132
  - específico a volumen constante, 126
  - específico a presión constante, 127
- Calorímetro, 151
- Campo, 117
  - de fuerza, 239, 240
- Catalizador, 294
- Ciencia, 33
  - educación, 45
  - en Colombia, 43
  - ética, 48, 49
- fraude, 35
- método, 37
  - paradigma, 40
  - políticas, 47
  - sesgos, 35
- Conocimiento
  - científico, 33
  - deductivo, 38
  - inductivo, 38
- Densidad
  - de carga, 85, 94
- Difusión, 60
- Disolución, 205
- Distribución
  - de Boltzman, 142, 182
  - de velocidades de Maxwell-Boltzmann, 63
- Elastomero, 157
- Electrón, 77
- Elemento
  - químico, 70
- Electrólisis, 66
- Electronegatividad, 87
- Energía, 56, 116
  - cinética, 66, 118
  - interna, 129
  - libre de Gibbs, 167, 168
  - oscura, 123
  - potencial, 120
  - superficial, 212
- Enlace
  - covalente 89
  - iónico, 95
  - de hidrógeno, 200
  - químico, 93, 280
- Entropía, 138
  - de mezcla, 172
- Equilibrio, 144, 176
  - constante de, 172
- Experimento, 33
- Eyring-Polanyi
  - ecuación, 300
- Fase, 126
  - iónica, 225
- Fuerza, 74, 117, 76
  - de Van der Waals, 296
- Fotometría, 331
- Fotón, 121, 239, 259,
- Kilogramo, 335
- Kelvin, 336
- Incertidumbre, 326
- Ley
  - de la naturaleza, 25, 33

- Líquido, 199
  - iónico, 227
- Macroestado, 135, 136
- Máquina
  - térmica, 161
- Materia, 24, 80
  - como forma de energía, 117
  - oscura, 122
- Material, 233
- Maxwell
  - ecuaciones, 239
- Medición, 325
- Metro, 335
- Microestado, 135, 143
- Mol, 335
- Movimiento
  - browniano, 57
  - de los átomos, 105
- Neutrón, 75
- Nucleosíntesis, 85
- Nucleación, 262
- Osmosis, 222
- Partícula
  - elemental, 61
- Periódica
  - ley, 92
- pH, 211
- Plasma, 192
- Polaridad
  - de un solvente, 206
- Potencial
  - de interacción de Lennard-Jones, 72
  - electrostático, 95, 277
  - químico, 169
  - superficie de energía, 283
- Presión
  - de un gas ideal, 64
  - de vapor, 219
- Proceso, 126
- Propiedad, 114
  - coligativa, 217
  - dieléctricas, 252
  - mecánica, 235
  - eléctricas de los materiales, 243
  - magnéticas de los materiales, 248
  - ópticas de los materiales, 254
- Protón, 56
- Rutherford
  - modelo atómico, 351
- Química, 56
  - cinética, 275
  - reacción, 280
- Radiación
  - electromagnética, 243
- Radiometría, 331
- Segundo, 334
- Sistema, 124
  - abierto, 124
  - cerrado, 124
  - aislado, 124
  - estado de un, 125
- Sólido, 199
  - crystalino, 234
  - de red covalente, 225
  - iónico, 225
  - molecular, 226
- Solvatación, 206
- Temperatura, 144-146
  - efecto en la cinética química, 292
- Teoría
  - científica, 33
  - cinético-molecular de la materia, 55
  - cuántica, 79
- Termodinámica, 113
  - ciclos, 153
  - ley cero, 127
  - primera ley, 128
  - segunda ley, 135
- Termómetro, 146

Termoquímica, 162

Thomson

    modelo atómico, 343

Tiempo, 329

Trabajo, 132

Túnel

    efecto, 80

Tyndall

    efecto, 207

