

# Un concepto "mágico" en termodinámica: el potencial químico

Rafael Sánchez Dirzo\*

## Introducción

El vasto uso del potencial químico hace que sus numerosos usuarios pierdan de vista sus orígenes teóricos y experimentales, mismos que tampoco son expuestos a la hora de su enseñanza, reduciéndose la misma a una simple definición.

El potencial químico aparece entonces como un concepto "mágico" por su imprescindible presencia en la práctica, pero cuya génesis y significado se pierde en la oscuridad.

Este artículo pretende dar un poco de luz a la naturaleza de este hueso en verdad difícil de roer.

## 1. La primera ley

1.1 Para vaporizar 100 kilogramos de agua líquida saturada a 50 atmósferas de presión, se requiere proporcionarle 164 millones de joules de calor (Haar, 1980). Tal cantidad de energía ya no permitirá a las moléculas de agua mantenerse unidas ocupando con ello la forma del recipiente que en fase líquida las contenía sino que, separadas en fase gaseosa, empezarán a alejarse del mismo.

Esos 164 millones de joules de calor pueden ser obtenidos quemando unos 3.27 kilogramos de metano y es la misma energía que el agua en estado vapor liberará para su licuación. ¡Ni un joule de calor más, ni un joule de calor menos!

Considerada durante algún tiempo como un fluido llamado calórico, la naturaleza del calor fue brillantemente explicada por el Conde Rumford en 1798 (Moulton, 1986): "¿Qué es el calor? ¿Existe el tal fluido ígneo? ¿Existe algo que, con la propiedad de las palabras, pueda llamarse calórico?". Rumford contesta firmemente que no al describir sus espectaculares experimentos y plantea: "me parece en extremo difícil, si no del todo imposible, formarse idea distinta de algo que pueda excitarse o comunicarse, como se excitó y comunicó el calor en estos experimentos, salvo el movimiento". En efecto, el

calor es movimiento, movimiento de moléculas.

1.2 Mantener durante casi 19 días encendido un foco de 100 watts de potencia, nos proporcionaría unos 164 millones de joules de energía luminosa; la misma cantidad de energía requerida para vaporizar nuestros 100 kilogramos de agua a 50 atmósferas de presión, pero ahora utilizadas para iluminar alguna habitación.

Considerada la naturaleza de la luz como corpuscular por Newton, tal concepción fue abandonada temporalmente ante el cúmulo de evidencias que mostraban a la luz de naturaleza ondulatoria. La idea de Newton fue sacada del baúl 300 años después por Einstein para explicar el fenómeno fotoeléctrico y a tales corpúsculos les llamó «fotones».

En la actualidad, a la luz se le considera de naturaleza dual, esto es, posee las propiedades de partícula y de onda, y la polémica sobre su naturaleza sigue abierta para todos aquellos que deseen participar en ella (Schroedinger, 1975).

Podemos entonces considerar que nuestro pequeño foco es capaz de proporcionarnos movimiento, movimiento de fotones.

1.3 El foco no encendería si no se dispusiera de energía eléctrica, misma que es transportada a través de cables cuyas longitudes pueden alcanzar miles de kilómetros desde las plantas industriales que la generan hasta los lugares donde se consume. Nuestras actuales civilizaciones no pueden concebirse sin este flujo ininterrumpido de energía que, cuando cesa, el caos social no tarda en aparecer.<sup>1</sup>

La energía eléctrica es también movimiento, movimiento de electrones.

1.4 Se dice que los electricistas se atienen a una regla de oro: antes de escribir sobre un descubrimiento nuevo, hay que leer muy atentamente a Faraday. "En

(1) El 15 de enero de 1981, a las 7:00 AM, y durante seis horas, todas las actividades productivas de México (industria, comercio, escuelas, etc.) de once estados de la República en donde se concentra 70% de la población, quedaron suspendidas. Simplemente, 7.5 millones de kilovatios de energía eléctrica dejaron de fluir (70% de la demanda nacional en ese momento). Toda la prensa nacional del siguiente día informó sobre el singular acontecimiento.

\* ENEP-Zaragoza, UNAM

Recibido: 14 de marzo de 1990; Aceptado: 15 de enero de 1991.

99 casos de los 100 resulta que «el gran encuadernador» bien había hecho tal descubrimiento, bien había propuesto trabajar en ese sentido, bien simplemente había pensado en ello” (Kartsev, 1974).

Esta referencia a Faraday no es gratuita, dos terceras partes de la energía eléctrica consumida en el mundo proviene de las plantas termoeléctricas, siendo la restante producida en las plantas hidroeléctricas, nucleoeeléctricas y geotérmicas (Chamont, 1983). Y la manera como es generada la energía eléctrica en tales plantas industriales se debe precisamente a Faraday, quien en 1831 anunció al mundo el extraordinario fenómeno de la inducción electromagnética.<sup>2</sup> Poderosos generadores de inducción eléctrica están permanentemente funcionando produciendo chorros de electrones a su vez transmitidos por miles de kilómetros de cables a nuestros hogares, industria y servicios.

Tales generadores son puestos en movimiento circular a miles de revoluciones por minuto a través de un eje de acero que permite la transmisión de energía mecánica proveniente de las no menos poderosas máquinas llamadas turbinas.

Esta energía mecánica del eje es también movimiento, movimiento circular del eje de transmisión.

1.5 ¿Quién no ha hecho girar un rehilete con un soplo de su boca? Se comprenderá de inmediato la forma en que las turbinas funcionan; las turbinas no son más que rehiletes de acero envueltos en un caparazón también de acero y el “soplo” no es necesariamente de aire sino, por ejemplo, de agua en estado vapor la que, como vimos al inicio, logra su vaporización al transmitirle energía calórica quemando para ello combustible.

¿Cómo es posible que millones de joules de calor obtenidos al quemar, por ejemplo, metano puedan transformarse en el “soplo” que mueve la turbina y que a su vez transmita la energía mecánica generada a través del eje de acero al generador, mismo que la transforma en energía eléctrica que entre otros objetivos permite encender un foco para su transformación en energía luminosa?

¿Qué es lo que permite que energías, cualitativamente tan diferentes, como lo son la molecular del calor, la mecánica del eje, la electrónica de los cables y la fotónica del foco puedan transformarse una en otra?

Resulta que movimientos de tan diferentes entes,<sup>3</sup> como lo son el molecular, el mecánico, el de los electrones y el de los fotones son cuantitativamente equivalentes por lo que su medición puede realizarse con las mismas unidades (joules en el S.I.). Esto es, la energía

(2) Éste y muchos otros fenómenos electromagnéticos son mostrados en el gran Museo Tecnológico de la Comisión Federal de Electricidad, por desgracia un poco descuidado por sus responsables y, también por desgracia, único en el país.

(3) “Para terminar, el lector me preguntará: ¿qué son, entonces, en realidad, estos corpúsculos, estos átomos y moléculas? Habré de confesar, honradamente, que no lo sé...” (Tomado de la referencia de Schroedinger, p. 162, sección “Nuestro concepto de la materia”).

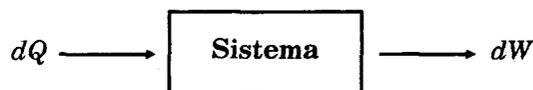
no es otra cosa que el movimiento cuantificado; es por esto que mientras la naturaleza propia de las moléculas, electrones y fotones le da la manifestación particular a su propio movimiento, éste cuantitativamente se conserva.

La conservación de la energía se estableció de manera definitiva a mediados del siglo pasado, y desde entonces el asombro que causa no ha desaparecido en lo más mínimo: “Mi mente captó con avidez, como una revelación, la primera ley cuya validez universal absoluta, independientemente de toda intervención humana, me era conocida: el principio de la conservación de la energía” (Planck, 1987).

1.6 El mundo consume cada año alrededor de 6 mil 834 millones de toneladas de petróleo equivalente, en donde los hidrocarburos constituyen el 84% del total (Ruiz García, 1983). En otras palabras, la energía consumida por el hombre y sus sociedades industrializadas contemporáneas provienen del calor,  $dQ$ , obtenido de la quema de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos (carbón, petróleo y gas natural, respectivamente), con el objetivo de transformarlo y obtener del mismo el trabajo útil,  $dW$ , requerido para satisfacer sus necesidades.

La existencia y desarrollo de nuestras sociedades se debe fundamentalmente a la transformación de la energía calorífica,  $dQ$ , en trabajo,  $dW$ , (energía útil), que puede ser eléctrico, mecánico, luminoso, electromagnético, etcétera.

Esquemáticamente, la argumentación anterior se reduce a:



Por el principio de conservación de la energía, tal esquema se simboliza con una ecuación:

$$\begin{array}{l} \text{Energía} \\ \text{calorífica} \\ \text{introducida al} \\ \text{sistema} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Energía que} \\ \text{"absorbe" el} \\ \text{sistema, llamada} \\ \text{energía interna} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Energía útil} \\ \text{(trabajo) generado} \\ \text{por la} \\ \text{transformación del} \\ \text{calor} \end{array} \quad (1)$$

Simplificando, en forma diferencial:

$$dQ = dE + dW \quad (2)$$

Las ecuaciones (1) y (2) simbolizan la primera ley de la termodinámica, que no es otra que la aplicación del principio de conservación de la energía a los sistemas cerrados, sistemas que no intercambian masa con sus alrededores. Tales ecuaciones fueron obtenidas inicialmente por R. Clausius; “Un día descubrí los tratados de Rudolf Clausius cuyo estilo brillante y claridad de razonamiento me impresionaron profundamente, y mi interés por sus artículos fue cada vez mayor. Era de especial valor para mí la exactitud con que formuló las

dos leyes de termodinámica y la bien definida diferencia que él fue el primero en establecer entre ambas leyes” (Planck, 1987).

## II. La segunda ley

No hay ley natural que tenga tantas interpretaciones y tantas maneras de expresarse como la segunda ley de la termodinámica.

No obstante su menor jerarquía y universalidad con respecto a la primera ley, la segunda es la que imprime el sello particular a todas las consecuencias que se deben a la termodinámica.

Como ya Planck lo señala, R. Clausius no sólo obtuvo las ecuaciones para la primera ley sino que también obtuvo las de la segunda, pero vayamos por partes.

En 1824, es publicada una obra fundamental titulada *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego*. El autor, un joven ingeniero francés llamado Sadi Carnot. Para esa fecha, la máquina de vapor se encontraba en el corazón de la Revolución Industrial y su uso se extendía a todas las ramas industriales (Plum, 1978), pero también producía el choque de filosofías que sobre el Universo existían (y existen), tomando en algunas ocasiones formas asombrosas como por ejemplo las provocadas por el ferrocarril: “Si les vendiéramos las tierras, ustedes deben tratar a los animales como hermanos. Yo he visto a miles de búfalos en descomposición en los campos. Los Caras Pálidas matan búfalos con sus trenes y ahí los dejan tirados, no los matan para comerlos. No entiendo cómo los Caras Pálidas le conceden más valor a una máquina humeante que a un búfalo”, así respondía un jefe apache al presidente de E.U. ante su solicitud de compra de las tierras de los Pieles Rojas: “¿Cómo se puede comprar el cielo o el calor de las tierras? Ésa es para nosotros una idea extravagante...”<sup>4</sup>

La máquina de vapor ponía bajo control del hombre «cuantos» de energía industrial que puede regular a voluntad dependiendo de las necesidades energéticas de los diferentes procesos industriales (Colmenares, 1982); en esta capacidad de fijar a voluntad la cantidad de energía industrial que se requiere, se encuentra precisamente la base técnica de nuestras sociedades industrializadas y, como se comprenderá, reflexionar cómo la máquina de vapor transforma la energía calorífica en mecánica y si su eficiencia es posible incrementarla hasta el infinito no era (ni es) un vano pasatiempo. Y para responder estos cuestionamientos Sadi Carnot fundó toda una ciencia: la termodinámica.<sup>5</sup>

Donde exista una diferencia de temperaturas, donde exista desequilibrio térmico habrá la posibilidad de

<sup>(4)</sup> Esta digna y hermosa respuesta fue citada en la revista *Ciencia y Desarrollo*, 9, (52), 4, septiembre-octubre 1983.

<sup>(5)</sup> La portentosa y única obra de Sadi Carnot, con una excelente introducción de D.S.L. Cardwell fue editada y reproducida por el Instituto Politécnico Nacional.

producir trabajo; S. Carnot fue el primero en afirmarlo. El calor fluye del cuerpo de mayor temperatura al cuerpo de menor temperatura y durante su transmisión Carnot ideó un proceso cíclico, durante el cual, por primera vez se lograba entender cómo funcionaban y funcionan todas las máquinas térmicas. El ciclo de Carnot no sólo respondió cómo se llevaba a cabo la transformación del calor en trabajo, sino que también dejó claro que la eficiencia de las máquinas tiene límites muy rigurosos.

La ecuación de la eficiencia es de gran sencillez y profundidad:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3)$$

donde  $\eta$  es la eficiencia definida como el trabajo producido por la transformación del calor total que se alimenta a la máquina a través de un combustible;  $T_1$  es la temperatura de la fuente caliente y  $T_2$  de la fuente fría. Cuando el equilibrio térmico es alcanzado ( $T_1 = T_2$ ) entonces  $\eta = 0$  y por lo tanto no hay producción de trabajo. De la ecuación (3) se observa que la única manera de transformar todo el calor en trabajo es que  $T_1 \rightarrow \infty$ , lo cual es imposible, o que  $T_2 \rightarrow 0$  K lo que también lo es. Con esto, S. Carnot propone el primer enunciado de la segunda ley: no es posible transformar todo el calor en trabajo, la máxima conversión se calcula con la ecuación (3).

Alcanzar tal límite en la práctica implica la ausencia total de fricción en todos los mecanismos que componen la máquina; significa, en otros términos, realizar procesos reversibles.

Para darse una idea de la eficiencia de nuestras actuales máquinas térmicas, las mejores de las mismas difícilmente alcanzan el 40% (Faires; Nashchokin, 1979; Rihzhkin, 1979). Y como se puede observar, la manera como nuestras sociedades obtienen la energía requerida para su funcionamiento es de gran derroche y contaminación, siendo el problema de la diversificación y optimación de nuestras alternativas energéticas uno todavía sin solución.

“A un proceso que de manera alguna puede ser invertido completamente lo denominé «proceso natural». El término que en la actualidad se emplea universalmente es el de irreversible” (Planck, 1987); nuestras máquinas realizan, sin excepción, procesos irreversibles; la fricción siempre estará presente, es por esto que su eficiencia siempre será menor que el límite concebido por Carnot.

La obra de Carnot alcanzó su máxima expresión en manos de Clapeyron, Kelvin y Clausius. Este último en particular formuló la segunda ley en su forma más general, introduciendo en 1865 la función que la caracteriza, a la que llamó «entropía»:

$$ds \geq \frac{dQ}{T} \quad (4)$$

donde la desigualdad se aplica cuando los procesos que realiza el sistema son irreversibles y la igualdad en caso de los reversibles. A pesar de la claridad con la que Clausius interpretó la entropía (y con ella la segunda ley), y la defensa que Planck realizó de la misma, se hace difícil explicar por qué la segunda ley adquirió tal fama universal de "misteriosa". Un autor mexicano (García Colín, 1986) cita a Clausius, quien escribió:

"...podemos formular las leyes fundamentales del Universo correspondientes a las dos leyes de la teoría mecánica del calor en la forma simple siguiente:

1. La energía del Universo es constante
2. La entropía del Universo tiende a un máximo".

García Colín dice: "El abuso y el mal uso que se le ha asociado a la entropía, proviene...de una concepción equivocada y extralimitada de esta ambiciosa versión universal de las leyes de la termostática". En efecto, la segunda ley no tiene la universalidad de la primera, por ser una ley sólo aplicable a sistemas macroscópicos y limitados que, al aislarse, de la ecuación (4) se concluye que si dentro de tales sistemas se llevan a cabo procesos irreversibles, su transcurrir siempre estará acompañado de un incremento de entropía. Tal aumento no es indefinido sino que tiene un límite máximo que es característico de cada sistema. Dicho valor máximo corresponde precisamente al estado de equilibrio, el cual es alcanzado de manera espontánea por el sistema en estudio. Con esto, la segunda ley permite establecer criterios de equilibrio de los sistemas y predecir la dirección de los procesos que se desarrollan dentro de los mismos.

El criterio de dirección y equilibrio para los sistemas aislados, finitos y macroscópicos lo constituye la entropía. Ésta crece mientras los procesos se desenvuelven espontáneamente hasta alcanzar un valor máximo que corresponde a su estado de equilibrio.

Desalumbrado por las ideas de Clausius, M. Planck se dedicó a desarrollarlas y a aplicarlas en reacciones químicas, a las disociaciones de los gases, a las propiedades de las soluciones, etcétera, guiado precisamente por la naturaleza de la entropía ya que, puesto que su valor máximo indica un estado de equilibrio, todas las leyes del equilibrio físico y químico derivan del conocimiento de la entropía (Planck, 1987), pero él mismo lo aceptó, todos sus fructuosos resultados habían sido obtenidos antes en "forma aún más universal, por el gran físico teórico norteamericano, Josiah Willard Gibbs". (Planck, 1987)

### III. La primera y segunda leyes unificadas para los sistemas cerrados

Un sistema que lleva a cabo la transformación de calor

en trabajo de expansión-compresión sin intercambiar masa con sus alrededores se dice que es un sistema simple cerrado (Kirillin, 1976); tal trabajo es calculado por la ecuación:

$$dW = p dV \quad (5)$$

Por lo que la primera ley se reduce a:

$$dQ = dE + pdV \quad (6)$$

Combinándola con la segunda ley y reorganizando, obtenemos:

$$dE \leq Tds - pdV \quad (7)$$

De la definición de entalpía  $H = E + pv$  y aplicando las reglas de diferenciación obtenemos:

$$dH \leq Tds + vdp \quad (8)$$

De la definición de la energía de Helmholtz  $A = E - Ts$  y las reglas de diferenciación, obtenemos:

$$dA \leq -sdT - pdV \quad (9)$$

y de la definición de la energía de Gibbs  $G = H - Ts$  obtenemos, en forma similar:

$$dG \leq -sdT + vdp \quad (10)$$

Para comprender las expresiones (7)-(10), regresemos a la interpretación de Clausius de la segunda ley, pero ahora en palabras de Gibbs: "Del aumento general de entropía que acompaña los cambios que ocurren en un sistema aislado cualquiera, infiérese naturalmente que, al llegar al máximo la entropía del sistema, se hallará éste en estado de equilibrio. Aunque de ninguna manera han dejado de parar mientes los físicos en este principio, no se le ha dado, al parecer, toda la importancia que se merece. Poco se ha hecho para desarrollar este principio como fundamento de la teoría general del equilibrio termodinámico" (Moulton, 1986, p. 440). Tal principio en las palabras de Gibbs constituye «una norma de equilibrio».

Tal teoría fue establecida por el mismo Gibbs y en el corazón de la misma se halla el concepto de potencial químico, pero vayamos por partes.

Lograr las condiciones del aislamiento en nuestros laboratorios para los sistemas fisicoquímicos es, además de complicado, poco práctico. Sabiendo Gibbs que bajo tales condiciones la entropía constituye "una norma de equilibrio", lo que hizo fue proponer otras variables que, bajo las condiciones de nuestros laboratorios, constituyeran a su vez "normas de equilibrio", y esto es lo que se deduce de las expresiones (7)-(10), que unifican la primera y segunda leyes para los sistemas simples y cerrados. De tales expresiones observamos que están constituidas de una función de dos variables independientes, a saber:  $E = E(s, v)$ ,  $H = H(s, p)$ ,  $A = A(T, v)$  y  $G = G(T, p)$ , respectivamente, que al mantener constantes sus variables, el transcurrir de los procesos naturales conlleva a que las funciones tiendan

a disminuir.

$$\begin{aligned}(\partial E)_{s,v} < 0 & \quad (\partial H)_{s,p} < 0 \\ (\partial A)_{p,v} < 0 & \quad (\partial G)_{p,T} < 0\end{aligned}\quad (11)$$

Tal disminución no es indefinida. Al llegar el sistema al equilibrio, las funciones alcanzan su valor mínimo correspondiente a ese estado de equilibrio:

$$\begin{aligned}(\partial E)_{s,v} = 0 & \quad (\partial H)_{s,p} = 0 \\ (\partial A)_{p,v} = 0 & \quad (\partial G)_{p,T} = 0\end{aligned}\quad (12)$$

Por lo tanto, las igualdades de las expresiones (7)-(10) representan las condiciones de equilibrio de los sistemas termodinámicos en estudio y son llamadas las ecuaciones fundamentales de la termodinámica:

$$dE = Tds - pdv \quad (13)$$

$$dH = Tds + vdp \quad (14)$$

$$dA = -sdT - pdv \quad (15)$$

$$dG = -sdT + vdp \quad (16)$$

Por la propiedad de disminución de los valores de  $E$ ,  $H$ ,  $A$ , y  $G$ , a medida que el sistema alcanza el equilibrio, hasta llegar a un límite mínimo, tales funciones se les llama también «potenciales termodinámicos», en analogía a los potenciales de la mecánica.

Hay que observar que las ecuaciones (13)-(16) no son más que cuatro diferentes maneras de expresar la primera y segunda leyes unificadas. Esto es, son matemáticamente equivalentes y esto se demuestra al sustituir las definiciones de  $H$ ,  $A$  y  $G$  para obtener la misma ecuación y el lector se preguntará ¿por qué expresar una misma cosa de diferentes formas? y la respuesta está en que los potenciales  $A$  y  $G$  son las “normas de equilibrio” requeridas en el laboratorio por ser sus variables independientes (la presión, la temperatura, y el volumen), las mismas variables que son controladas y medidas directamente por nuestros instrumentos en el laboratorio.

#### IV. La primera y la segunda leyes unificadas para los sistemas abiertos

Como ya podrá el lector inferir a estas alturas, los fundamentos que sustentan al potencial químico no son más que la primera y segunda leyes unificadas, pero por ahora sólo hemos obtenido a los potenciales termodinámicos  $E$ ,  $H$ ,  $A$  y  $G$  como las “normas de equilibrio” alternativos a la entropía con el objetivo de aplicarlos a los sistemas cerrados bajo las condiciones de nuestro laboratorio, pero todavía no está claro de dónde pueda surgir el concepto de potencial químico. Antes tenemos que extender nuestra discusión a los sistemas abiertos.

¿Cuáles serán las “normas de equilibrio” que regirán a los sistemas que, además de energía, intercambian masa con sus alrededores?

Sea  $D$  cualquier variable termodinámica extensiva ( $v$ ,  $E$ ,  $s$ ,  $H$ ,  $G$  ó  $A$ ) y sea  $\bar{D}$  la respectiva variable intensiva ( $v$ ,  $\bar{E}$ ,  $s$ ,  $\bar{H}$ ,  $\bar{G}$  ó  $\bar{A}$ ) cuya relación es:

$$D = n\bar{D} \quad (17)$$

donde  $n$  son las moles del sistema.

Escribamos las ecuaciones fundamentales en términos de las variables intensivas para un sistema conformado de un solo componente:

$$d\bar{E} = Td\bar{s} - p d\bar{v} \quad (18)$$

$$d\bar{H} = Td\bar{s} + \bar{v} d\bar{p} \quad (19)$$

$$d\bar{A} = -\bar{s} d\bar{T} - p d\bar{v} \quad (20)$$

$$d\bar{G} = -\bar{s} d\bar{T} + \bar{v} d\bar{p} \quad (21)$$

Tomemos la ecuación (17) para desarrollar la ecuación (18)

$$E = n\bar{E} \quad (22)$$

Variemos la energía interna de un sistema abierto, es decir, diferenciamos la ecuación (22)

$$dE = n d\bar{E} + \bar{E} dn \quad (23)$$

Sustituyamos la ecuación (18) en la (23), rearreglemos y obtengamos finalmente:

$$dE = Tds - pdv + (\bar{E} + p\bar{v} - T\bar{s}) dn \quad (24)$$

Realizamos lo mismo para las restantes ecuaciones para obtener:

$$dH = Tds + vdp + (\bar{H} - T\bar{s}) dn \quad (25)$$

$$dA = -sdT - pdv + (\bar{A} + p\bar{v}) dn \quad (26)$$

$$dG = -sdT + vdp + \bar{G} dn \quad (27)$$

Las ecuaciones (24)-(27) son las ecuaciones fundamentales para los sistemas abiertos constituidos por un solo componente y la variación de los potenciales con respecto a las moles del sistema nos lleva a un mismo resultado:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_{s,v} &= \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{s,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial n}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \\ &= \bar{E} + p\bar{v} - T\bar{s}\end{aligned}\quad (28)$$

A este resultado común se le define como potencial químico:

$$\mu = \bar{E} + p\bar{v} - T\bar{s} \quad (29)$$

Por lo que las ecuaciones (24)-(27) se reducen a:

$$dE = Tds - pdv + \mu dn \quad (30)$$

$$dH = Tds + vdp + \mu dn \quad (31)$$

$$dA = -sdT - pdv + \mu dn \quad (32)$$

$$dG = -sdT + vdp + \mu dn \quad (33)$$

Para comprender la importancia del potencial químico

mico analicemos qué es lo que predicen estas ecuaciones fundamentales.

Cuando en un sistema coexisten dos o más fases se dice que es un sistema heterogéneo. Las variables extensivas  $D = (E, H, s, G, A, v)$  en un sistema heterogéneo en dos fases, satisfacen la siguiente condición:

$$D = D_1 + D_2 \quad (34)$$

En forma diferencial

$$dD = dD_1 + dD_2 \quad (35)$$

Es decir, la propiedad del sistema heterogéneo es la suma de las propiedades de las fases que lo constituyen.

A esta condición se le conoce como la propiedad de aditividad.

Como sabemos ya, en el equilibrio los potenciales adquieren un valor mínimo, siendo su condición la señalada en las ecuaciones (12).

Combinando la condición de equilibrio con la propiedad de aditividad para la energía interna del sistema, obtenemos:

$$dE_1 = -dE_2 \quad (36)$$

Lo mismo para la entropía

$$ds_1 = -ds_2 \quad (37)$$

Combinando el principio de conservación de la masa con la propiedad de aditividad para el volumen y las moles del sistema, obtenemos:

$$dv_1 = -dv_2 \quad (38)$$

$$dN_1 = -dN_2 \quad (39)$$

Sustituyendo y rearrreglando las ecuaciones (30), (37), (38) y (39) en la ecuación (36), obtenemos:

$$(T_1 - T_2)ds_1 + (p_2 - p_1)dv_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 = 0 \quad (40)$$

Esta ecuación sólo es satisfecha si:

$$T_1 = T_2$$

$$p_1 = p_2 \quad (41)$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

Las ecuaciones (41) son otra manera de expresar las condiciones del equilibrio termodinámico y son consecuencia de la unificación de la primera y segunda leyes, de la conservación de masa y la propiedad de aditividad aplicada a los sistemas abiertos de un solo componente.

La generalización para los sistemas de más de un componente se realiza solamente introduciendo en la propiedad de aditividad las llamadas propiedades molares parciales y el teorema de Euler de las funciones homogéneas, pero tal generalización no la tocaremos aquí y sólo diremos que sus consecuencias son análogas

a las ecuaciones (41). Lo mismo sucede cuando el sistema es complejo, es decir, cuando además de trabajo de expansión realiza otros tipos de trabajo.

El potencial químico es pues la "norma de equilibrio" en los sistemas abiertos de uno o más componentes que coexisten en una o más fases y que pueden ser simples o complejos, por lo cual el espectro de su aplicación es asombrosamente amplio.

No es raro que el mismo Planck reconociera en la obra de Gibbs resultados fundamentales en "forma aún más universal" que los que él mismo obtuvo.

Y actualmente es fácil comprender a Planck; el potencial químico es imprescindible en todos los cálculos de los equilibrios de fase, el equilibrio químico, en los procesos de separación y, en general, en todos los cálculos fisicoquímicos que son sustento de toda la ingeniería básica donde la química es la ciencia fundamental. Tales aplicaciones tuvieron un gran impulso sobre todo a partir de la introducción de G.N. Lewis de los conceptos de fugacidad, actividad y sus respectivos coeficientes, pero esto ya es otra historia. (Prausnitz, 1986; Daubert, 1985; Krestovnikov, 1980).

## Bibliografía

- Colmenares, F., *Petróleo y lucha de clases en México 1964-1982*, Ediciones El Caballito, México, 1982.
- Chamont, C.M.A., "La energía hidroeléctrica y termoeléctrica en nuestros días", *El Petróleo* 1 (2), 44-51, agosto 1983.
- Faires/Semmang, *Termodinámica*, Ed. UTEHA, 6a. edición.
- Daubert, T.E., *Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, N. York, 1985.
- García Colín, L., *De la máquina de vapor al cero absoluto*, Colección "La ciencia desde México", Fondo de Cultura Económica, México, 1986.
- Kartsev, V., *Tres milenios del imán*, MIR, Moscú, 1974, p. 80
- Krestovnikov, A.N. y Vigdorovich, V.N., *Termodinámica química*, MIR, Moscú, 1980.
- Haar, L., Gallagher, J.S. y Rell, G.S., *Tablas de vapor*, Interamericana, 1a. edición, México, 1980.
- Kirillin, J.A., Sichev, V.V. y Sheindlin, A.E., *Termodinámica técnica*, MIR, Moscú, 1976.
- Moulton, F.R. y Schiffers, J.J., *Autobiografía de la ciencia*, Fondo de Cultura Económica, 2a. edición, México, 1986, p. 226.
- Nashchokin, V., *Engineering Thermodynamics and Heat Transfer*, MIR, Moscú, 1979.
- Planck, M., *Autobiografía científica*, serie "Seminario de problemas científicos y filosóficos", UNAM, 2a. edición, México, 1987.
- Plum, W., *Revolución industrial*, Ediciones Internacionales, México, 1978.
- Prausnitz, J.M., *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice Hall, N. York, 1986.
- Rizhkin, V.A., *Centrales termoeléctricas*, MIR, Moscú, 1979.
- Ruiz García, E., "El tercer mundo y los países industrializados ante el consumo de energía", *El Petróleo* 1 (2), 3-17, agosto 1983.
- Schroedinger, E., *¿Qué es una ley de la naturaleza?*, Fondo de Cultura Económica, México, 1975.