

# Una ley general de las diversas modalidades de la energía en tanto que propiedades coligativas

Dr. RODOLFO C. USERA  
Catedrático de Química-Física

El modelo gas perfecto inspiró otros modelos (solución diluída perfecta, etc.) que denuncian una sostenida tendencia: la de reducir la complejidad de los diversos modos de agregación a la propia del gaseoso ideal. No se trata de creaciones meramente semejantes, sino coincidentes en todo aquello en que existe compatibilidad entre los sistemas representativos, de modo que, reconocidas las distintas peculiaridades y circunstancias, se comporten igualmente y verifiquen las mismas leyes. Resumiendo, corresponden diversos modelos de distinta complejidad, a uno mismo, más sencillo, el gaseoso perfecto, comportándose aquéllos como este último.

Es importante destacar ahora la nota común a esos diversos modelos: a todos ellos se les supone en el estado o modo de Avogadro. Esto significa que los sistemas que se ajustan a esos modelos, poseen ciertas propiedades, extensivas e intensivas, denominadas coligativas, que pese a las distintas naturalezas, se modifican idénticamente y adquieren iguales valores cuando incluyen masas correspondientes caracterizadas por números iguales de moléculas, supuesto, desde luego, que han sido contempladas las exigencias impuestas por la correcta comparación. O dicho de otro modo, que atribuyendo a cada sustancia pura, su puesta en el modo de Avogadro, una unidad de masa individual, la masa molar, existen propiedades que en cualquier modo de agregación, alcanzan iguales valores cuando se han satisfecho las condiciones iguales que hacen posible confrontar las mediciones, para

un mismo número molar. Por consiguiente, procede afirmar que desde sus comienzos, la Química-Física se caracterizó por el propósito de estudiar los sistemas reales, refiriéndolos a sistemas ideales en el estado o modo de Avogadro, procurando medir los apartamientos de aquéllos con respecto a estos últimos.

Destacaré que esa tendencia a la coligatividad, en general no enunciada explícitamente, ha dado origen a nuevas funciones termodinámicas, las que han sido objeto de interpretaciones y definiciones, a veces parciales y objetables, a causa, creo, de haberse desconocido, o no tenido presente lo que dejo expuesto, que, por otra parte, no debe considerarse como expresión de un proceso histórico, sino como una exposición de cómo pudo haber ocurrido, o, más bien, cómo una consecuencia lógica de la generalización progresiva de la ciencia.

Comienzo por afirmar la validez del siguiente enunciado que numerosas verificaciones acreditan, y que constituye una ley general de la que la conjunta de los gases perfectos no es más que un caso particular:

*Todo cociente energético, en tanto que propiedad coligativa, es función proporcional directa y exclusiva del número molar, siendo la constante de proporcionalidad universal.*

Llamo *cociente energético* a la relación incremental de una determinada forma de energía, en tanto que propiedad coligativa (fracción de la energía considerada, susceptible de transformarse coligativamente) a la tempe-

temperatura absoluta, entre el estado inicial que abreviadamente denominaré estado cero, y un estado final, cualquiera sea, del sistema considerado.

Por consiguiente, de acuerdo con el anterior enunciado, corresponde la expresión:

$$\frac{E - E_0}{T} = R N \quad (1)$$

donde  $R$ , constante universal, es la propia de la ecuación general de los gases perfectos, lo que se justifica por ser la energía presión-volumen una propiedad coligativa.

$E$  puede representar, indistintamente, a la energía presión-volumen ya citada,  $PV$ ; a la energía interna,  $U$ ; a la energía libre o energía libre de Helmholtz,  $A$ ; a la entalpia libre o energía de Gibbs,  $F$ ; a la energía ligada,  $K$ ; etc., en tanto que propiedades coligativas.

De la expresión (1) resulta

$$E = R T N + E_0 \quad (2)$$

donde  $E_0$ , que difiere de una a otra función coligativa, representa, indistintamente, al caudal característico de cada una de ellas en el estado cero. Así, por ejemplo, tratándose de la energía presión-volumen, siendo

$$E_0 = (PV)_0 = 0$$

se reduce a

$$PV = R T N$$

que es la ecuación general de los gases perfectos.

### Nuevo enunciado

De la expresión (2) resulta la siguiente

$$E - E_0 = R T N \quad (3)$$

cuyo primer miembro es el incremento de cierta forma de energía cuando el estado inicial es invariablemente  $E_0$ . Denominaré a ese incremento *energía relativa al estado cero*, o simplemente, *energía relativa*, que en lo sucesivo representaré solamente con la letra  $E$ , antes utilizada para el primer término de la citada diferencia. Luego,

$$E = R T N \quad (4)$$

Por consiguiente, corresponde el nuevo siguiente enunciado:

*La energía relativa, en cuanto que propiedad coligativa, es, supuesta la temperatura*

*invariable, función proporcional directa del número molar, siendo la constante de proporcionalidad universal.*

### Extensidades e intensidades coligativas

La energía es una magnitud que cuantifica en extensión y en intensidad o comprensión, siendo, por consiguiente, el producto de una magnitud extensiva y de una magnitud intensiva, que denominaremos, respectivamente, extensidad e intensidad, y que, por sus caudales y sus variaciones, caracterizan, como la propia energía, al sistema en que se les reconoce. Pondremos,

$$E = X Y \quad (5)$$

donde  $X$  e  $Y$  representan la extensidad y la intensidad, respectivamente.

Por extensión, denominaremos a  $X$  e  $Y$  extensidad coligativa e intensidad coligativa cuando sean factores de una determinada forma de energía, en tanto que propiedad coligativa.

Relacionando las expresiones (4) y (5) resulta

$$X Y = R T N \quad (6)$$

### Confirmaciones, conclusiones, etc.

Según expresé ya antes, "numerosas verificaciones acreditan esta ley". Su validez puede comprobarse *a posteriori*, porque las ecuaciones, etc., que de ella se deducen, coinciden con las ya obtenidas por otros conductos, y son confirmadas experimentalmente, previa adecuación a los sistemas reales. Es lo que intento a continuación.

I. — Siendo,

$$E = E(X, Y)_{N, T} \quad (7)$$

resulta, prescindiendo de restricciones,

$$dE = \left[ \frac{\delta E}{\delta Y} \right] dY + \left[ \frac{\delta E}{\delta X} \right] dX \quad (8)$$

Por otra parte, a partir de (5), se tiene que

$$dE = Y dY + X dX \quad (9)$$

y entre (8) y (9), que

$$X = \frac{\delta E}{\delta Y} \quad (10)$$

$$Y = \frac{\delta E}{\delta X} \quad (11)$$

Reemplazando en (6) según (11), por ejemplo, se tiene

$$X \frac{\delta E}{\delta X} = R T N \quad (12)$$

de donde,

$$dE = R T N \ln X \quad (13)$$

Se reconocerá, sin dificultad, en la expresión (13) la general correspondiente a particulares, tales como:

$$dF = R T N \ln V \quad (14)$$

$$dK = R T N \ln S, \text{ etc.} \quad (15)$$

donde V, S, etc., representan respectivamente las extensidades volumen, entropía, etc.

Análogas expresiones se hubieran obtenido a partir de las relaciones (6) y (10), en cuyo caso habrían aparecido la intensidad en lugar de la correspondiente extensidad.

Las precedentes ecuaciones diferenciales permiten determinar la variación de la energía puesta en juego por cambio del factor energético de que aquélla depende, directa o indirectamente. Desde luego, debe tratarse de un *sistema coligativo*, esto es, de un sistema cuya evolución tiene lugar por la modificación de una modalidad de energía que es función proporcional directa del número molar, conforme a (4). Esta denominación, —sistema coligativo—, que adopté, no es menos correcta que otras en uso, tales como transformación reversible, etc., en lugar de transformación conducida reversiblemente, etc.

Ejemplificaré escogiendo como sistema coligativo al par galvánico reversible, cuya transformación supone la modificación de la entalpía libre o energía libre de Gibbs, en tanto que propiedad coligativa, en función de un factor energético escogido de acuerdo con la teoría de funcionamiento considerada. La elección no puede ser arbitraria: el factor de acción, cualquiera sea la teoría, debe ser proporcional al correspondiente de la energía que se modifica. Así, por ejemplo, en las concepciones de Nernst o Giribaldo se ha escogido la magnitud intensiva presión osmótica

o actividad electrónica respectivamente. Con el propósito de confirmar lo expresado, pasaré a deducir la *ecuación general de los pares galvánicos en la teoría redox de Giribaldo*.

### Ecuación general redox de los pares galvánicos

Admitido, conforme con la nombrada teoría, que el factor intensivo de acción es la actividad electrónica, (e), si pongo

$$Y = k \cdot (e) \quad (16)$$

donde Y intensidad, y reemplazo en

$$dF = N R T \ln Y \quad (17)$$

resulta

$$dF = N R T \ln (e) \quad (18)$$

de modo que para un incremento finito, supuesto que  $N = 1$ , resultaría

$$\Delta F = R T \ln \frac{(e)_2}{(e)_1} \quad (19)$$

Por otra parte, siendo

$$\Delta F = - n F y \varepsilon \quad (20)$$

según la convención de Lewis, entre (19) y (20) sale,

$$\varepsilon_{(2,1)} = \frac{R T}{n F y} \ln \frac{(e)_2}{(e)_1} \quad (21)$$

o bien,

$$\varepsilon_{(1,2)} = \frac{R T}{n F y} \ln \frac{(e)_2}{(e)_1} \quad (22)$$

de acuerdo con la convención alemana y de conformidad con Giribaldo.

Por consiguiente, la teoría de los pares galvánicos de Giribaldo se reduce, en última instancia, a la siguiente admisión como hipótesis menos compleja: que *el factor intensivo de la energía libre es función proporcional directa de la actividad electrónica*, o de acuerdo con el anterior desarrollo, que *la actividad electrónica es una variable coligativa, exactamente, una intensidad coligativa*.

Finalmente, es interesante destacar que siendo (e) independiente de la naturaleza del sistema, k de la relación (10), debe ser una *constante colectiva*.

### Fugacidad y actividad

De acuerdo con la interpretación que antecede, pienso que la creación de las funciones

fugacidad y actividad es una consecuencia de la tendencia a la coligatividad que oportunamente destaqué y que, por consiguiente, obedece al propósito de reducir el estudio de los sistemas reales al de los sistemas ideales que llamamos coligativos, y caracterizar el comportamiento de los primeros por sus apartamientos del típico de los segundos. En consecuencia, serían las mencionadas variables, intensidades o factores intensivos de la entalpía libre o energía libre de Gibbs,  $F$ , total o parcial molal, en tanto que propiedad coligativa, y en tal carácter, válidas para todos los sistemas coligativos (gaseosos perfectos o no, etc.), contrariamente a lo que ocurre con la presión, la concentración, etc., de aplicación limitada como propiedades de esa clase.

Con el propósito de contemplar la individualidad química y las circunstancias que la afectan, en lugar de referir las citadas funciones, fugacidad y actividad, a la energía libre de una masa cualquiera en condiciones invariables, se les define, en general, para la energía libre molal, parcial que permite caracterizar al constituyente, etc., cualquiera sea el estado accidental en que se encuentre.

Al solo fin de confirmar lo expuesto anteriormente, paso a establecer la expresión

$$d F_i = R T d \ln f_i \quad (23)$$

donde  $f$  simboliza fugacidad de un cierto constituyente de un cierto sistema, por ejemplo, una solución de gases. Prescindiré del subíndice  $i$  destinado a caracterizarlo.

Siendo que en general,

$$F = N F \quad (24)$$

si se admite que existe una variable, denominada fugacidad, de la que la intensidad coligativa de la entalpía libre es función proporcional directa, esto es, que

$$Y = k f \quad (25)$$

resulta que

$$X = \frac{\delta N F}{\delta k f} \quad (26)$$

Por tanto, sustituyendo en (6) según (25) y (26), sale

$$\frac{\delta N F}{\delta k f} k f = N R T \quad (27)$$

de la que surge la expresión (23) buscada.

Análogamente, previa admisión de la hipótesis

$$Y = k' a \quad (28)$$

donde  $a$  representa actividad, se llega a la expresión

$$d F_i = R T d \ln a_i \quad (29)$$

Los apartamientos  $a$  que antes hice referencia, no caracterizan, precisamente, al sistema, sino que denuncian a las variables que no son o que han dejado de ser estrictamente coligativas, y que, por consiguiente, no se comportan exactamente como factores energéticos de  $F$ , en tanto que propiedad coligativa. Tal ocurre, por ejemplo, con la presión cuando se pasa del estudio de los cuerpos gaseosos perfectos al de los cuerpos gaseosos reales. En casos como este último que destaco, ocurre que las cuantificaciones de  $F$  en base a la expresión (13), cuando la variable escogida no es estrictamente coligativa, se "apartan" de las cantidades correspondientes a la "función coligativa". Para que tales variables no estrictamente coligativas, sirvan a los fines de cuantificación de  $F$ , en tanto que propiedad coligativa, es necesario corregirlas, esto es, es preciso determinar los *coeficientes* que convierten un campo de variabilidad propio en el típico de una variable coligativa.

Si, de acuerdo con lo expuesto, represento las variaciones elementales calculadas correspondientes a una variable estrictamente coligativa, tal como  $f$ , y a una variable no estrictamente coligativa, tal como  $P$ , respectivamente con  $dF$  y  $dF'$ , y a la diferencia entre una y otra, con  $dF''$ , resulta,

$$dF - dF' = dF'' \quad (30)$$

Por consiguiente, en el caso concreto considerado, sustituyendo, de (30) sale

$$R T d \ln f - R T d \ln P = dF'' \quad (31)$$

o bien,

$$R T d \ln \frac{f}{P} = dF'' \quad (32)$$

Si pongo,

$$\frac{f}{P} = \gamma \quad (33)$$

resulta que

$$R T d \ln \gamma = dF'' \quad (34)$$

y sustituyendo en (31) según (34), que

$$R T d \ln f = R T d \ln P \gamma \quad (35)$$

donde  $\gamma$  corrige a  $P$  en el sentido expresado antes.

Las precedentes consideraciones permiten encarar las funciones fugacidad, actividad, etc., dentro de una concepción general, tema que me propongo desarrollar extensamente por separado.

#### Nota final

Para determinados fines y posteriores desarrollos, es conveniente introducir en la expresión

$$E = N R T + E_0 \quad (2)$$

de la ley que enuncié anteriormente, un nuevo término destinado a representar *la frac-*

*ción de la energía considerada, no susceptible de transformarse coligativamente, que destacaré con el símbolo  $E'$ . Por consiguiente, resultaría*

$$E = N R T + E' + E_0 \quad (36)$$

o bien,

$$E - E' - E_0 = N R T \quad (37)$$

donde  $E$  es, ahora, el caudal total de la referida modalidad energética, y no como anteriormente, la energía considerada en tanto que propiedad coligativa. Con el propósito de evitar equívocos, convendría subrayar el primer miembro de (2), cuando fuere necesario,

$$E = N R T - E_0 \quad (38)$$

para destacar que

$$E - E_0 = E - E' - E_0 \quad (39)$$

representa la fracción de la energía total que, sobre el estado cero, es transformable coligativamente, o sea, la modalidad energética en tanto que propiedad coligativa a que nos hemos referido antes.

*Rodolfo C. Usera.*

Montevideo, febrero de 1951.