Termodinámica para Ciencias de la Tierra:

fundamentos y aplicaciones

Rogelio Soto Ayala
Javier Arellano Gil
Ana Laura Pérez Martínez
Genaro Muñoz Hernández
Alejandro Rojas Tapia

Dirección General de Asuntos del Personal Académico

PROYECTO PAPIME PE 101920

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

SOTO AYALA Rogelio, ARELLANO GIL Javier, PÉREZ MARTÍNEZ Ana Laura,
MUÑOZ HERNÁNDEZ Genaro, ROJAS TAPIA Alejandro,
Abimael Anaya Jonathan, Aguilar Madera Carlos Gilberto,
Alfaro Fuentes Ricardo, Almanza Valdez Anayantzin,
Arcos Hernández José Luis, Arroyo Valenzuela Fernanda,
Briones Carrillo Jorge Alberto, Calderón Oropeza Mónica Alicia,
Calla Choque Dandy, Canales García Iza, Castro Herrera Israel,
Chacón Baca Elizabeth, Elizalde Ortiz Flor Daniela, Flores Cano José Valente,
Flores Cruz Esther, Franco Hernández Gaspar, García Morales Luis Alberto,
Guerrero Arenas Rosalía, Guerrero Sarabia Teodoro Iván,
Heredia Barbero Alejandro, Hernández Treviño José Teodoro,
Herrera García Alexander, Ibarra Santoyo Alan, Jiménez Hidalgo Eduardo,
Kahl Jonathan David, Macedo Serrano Ernesto, Martínez Cabañas Berenice Anell,
Martínez Martínez Laura, Matías Pérez Víctor, Mejía Díaz Yamirel,
Mejía Rojo Alejandro, Miguel Ramírez Ana Karen, Miranda Abad Luz Ailinne,
Montoya Lilia, Mori Laura, Navarro Aguilar Marco Antonio,
Negrón Mendoza Alicia, Pedraza Avilés Rey Arturo,
Pérez Galván Isabel Josseline, Ramírez Figueroa Gabriel,
Ramos Rosique Aldo, Reyes Saínos Brenda Sofía,
Rodríguez Mendoza Taidé Adela, Rubio Ramos Marco Antonio,
Salinas Calleros Gabriel, Sánchez Guillén Leticia,
Santamaría Orozco Demetrio Marcos, Santillán Piña Noé,
Schulze Schreiber Carlos Heinrich, Segura Bailón Brenda Anahí,
Soto Villalobos Roberto, Molina Espinosa Lázaro y Victoria Morales Alfredo.

México, UNAM; Facultad de Ingeniería, 2023, 962pp.

Revisión de estilo: Perfecto Arellano Gil, Angélica Torres Rojas y Lorena Alicia Priego Ortiz
Diseño de Portada e interiores: Antón Barbosa Castañeda

Prohibida la reproducción o transmisión total o parcial de esta obra por cualquier medio o sistema electrónico o mecánico (incluyendo fotocopiado, la grabación o cualquier tipo de medio o sistema de recuperación o almacenamiento de información) sin consentimiento por escrito de la Facultad de Ingeniería, UNAM.

Derechos reservados
©2023, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria CP 04360, Ciudad de México.
Editorial: Universidad Nacional Autónoma de México (607-30)

ISBN: 978-607-30-7666-1

Primera edición, mayo de 2023.
Para distribución por medio digital.

Índice de autores

Prefacio

Rogelio Soto Ayala, Javier Arellano Gil, Ana Laura Pérez Martínez, Genaro Muñoz Hernández y Alejandro Rojas Tapia†

Introducción

Javier Arellano Gil, Rogelio Soto Ayala, Ana Laura Pérez Martínez, Genaro Muñoz Hernández y Alejandro Rojas Tapia†

UNIDADES TEÓRICAS Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Capítulo 1. Conceptos fundamentales y la Ley Cero de la Termodinámica.
Genaro Muñoz Hernández

Capítulo 2. Primera Ley de la Termodinámica.
Genaro Muñoz Hernández e Isabel Josseline Pérez Galván

Capítulo 3. Propiedades de las sustancias puras.
Alejandro Rojas Tapia† y Rogelio Soto Ayala

Capítulo 4. El balance de energía. Aplicaciones de la Primera Ley de la Termodinámica
Alejandro Rojas Tapia†, Genaro Muñoz Hernández y Rogelio Soto Ayala

Capítulo 5. Segunda Ley de la Termodinámica.
Rogelio Soto Ayala, Ernesto Macedo Serrano y Yamirel Mejía Díaz

Capítulo 6. Tercera Ley de la Termodinámica.
José Alejandro Mejía Rojo, Javier Arellano Gil, Ana Laura Pérez Martínez

Capítulo 7. Espontaneidad y equilibrio químico.
Ana Laura Pérez Martínez, Alan Ibarra Santoyo, Flor Daniela Elizalde Ortiz y Esther Flores Cruz

Capítulo 8. Termodinámica de disoluciones.
Ana Laura Pérez Martínez, Luis Alberto García Morales, Rogelio Soto Ayala y Javier Arellano Gil.

TEMAS SELECTOS Y CASOS DE APLICACIÓN

Capítulo 9. Diagramas Ellingham y sus implicaciones en Termodinámica.
Ricardo Alfaro Fuentes

Capítulo 10. Termodinámica y petrología.
Carlos Heinrich Schulze Schreiber†, Gabriel Salinas Calleros y José Teodoro Hernández Treviño

Capítulo 11. Proceso de dolomitización en sistemas sedimentarios y sus implicaciones termodinámicas.
Noé Santillán Piña, Rey Arturo Pedraza Avilés, José Luis Arcos Hernández, Jonathan Abimael Anaya.

Capítulo 12. Isótopos, fraccionamiento isotópico y Termodinámica.
Rosalía Guerrero Arenas y Eduardo Jiménez Hidalgo

Capítulo 13. Diagramas de fases de sistemas magmáticos.
Laura Mori, Aldo Ramos Rosique y Laura Martínez Martínez

Capítulo 14. Procesos metamórficos y la Termodinámica.
José Luis Arcos Hernández, Alfredo Victoria Morales y Noé Santillán Piña

Capítulo 15. La Termodinámica en sistemas acuáticos.
Iza Canales García y Taidé Adela Rodríguez Mendoza

Capítulo 16. Fundamentos de Termodinámica de procesos hidrotermales.
Gabriel Salinas Calleros y Marco Antonio Rubio Ramos

Capítulo 17. Aspectos meteorológicos y termodinámicos de la atmósfera.
Jonathan Kahl David, Rogelio Soto Ayala, Alexander Herrera García y Fernanda Arroyo Valenzuela

Capítulo 18. La Termodinámica en la disolución y precipitación mineral del carbonato de calcio (calcita-aragonita).
Noé Santillán Piña, Luz Ailinne Miranda Abad, José Luis Arcos Hernández y Jonathan Abimael Anaya

Capítulo 19. La Termodinámica y el estudio de las inclusiones fluidas.
Aldo Ramos Rosique y Laura Mori

Capítulo 20. Termodinámica en los sistemas biológicos.
Mónica Alicia Calderón Oropeza y Rosalía Guerrero Arenas

Capítulo 21. Consideraciones termodinámicas en el proceso de generación de hidrocarburos.
Demetrio Marcos Santamaría Orozco, Javier Arellano Gil, Marco Antonio Navarro Aguilar y Leticia Sánchez Guillén

Capítulo 22. La Tierra primitiva: Una perspectiva termodinámica sobre el origen de la vida.
Elizabeth Chacón Baca, Alejandro Heredia Barbero, Alicia Negrón Mendoza, Lilia Montoya y Roberto Soto Villalobos

Capítulo 23. Transferencia de calor en ductos petroleros.
Teodoro Iván Guerrero Sarabia, Berenice Anell Martínez Cabañas y Ana Karen Miguel Ramírez

Capítulo 24. La Termodinámica y la Tectónica de Placas.
Brenda Sofía Reyes Saínos, Javier Arellano Gil, Marco Antonio Rubio Ramos e Isabel Josseline Pérez Galván

Capítulo 25. Efecto de los cambios de temperatura en pruebas de presión en yacimientos petroleros.
Israel Castro Herrera

Capítulo 26. Termodinámica y seres vivos: el estudio del metabolismo de los dinosaurios.
Rosalía Guerrero Arenas y Eduardo Jiménez Hidalgo

Capítulo 27. Importancia de la Termodinámica en la administración integral de proyectos petroleros.
Gaspar Franco Hernández y Anayantzin Almanza Valdez

Capítulo 28. La ventilación de minas subterráneas: una aplicación de la Termodinámica.
Gabriel Ramírez Figueroa

Capítulo 29. La Termodinámica en la recuperación mejorada del petróleo. El balance de energía para el método de la combustión in-situ.
Carlos Gilberto Aguilar Madera, Víctor Matías Pérez, José Valente Flores Cano, Jorge Alberto Briones Carrillo y Lázaro Molina Espinosa

Capítulo 30. Procesos de combustión.
Brenda Anahí Segura Bailón y Dandy Calla Choque

Capítulo 31. Termodinámica en la fundición.
Dandy Calla Choque y Brenda Anahí Segura Bailón

APÉNDICES
Recopilados por: Ana Laura Pérez Martínez e Isabel Josseline Pérez Galván

PREFACIO

Rogelio Soto Ayala
Javier Arellano Gil
Ana Laura Pérez Martínez
Genaro Muñoz Hernández
Alejandro Rojas Tapia†

Nuestra existencia conlleva interesantes transformaciones de energía, sin las cuales la vida no sería posible. La cantidad de energía en el universo es constante y su forma más común es el calor, el cual se manifiesta de variadas maneras en el interior y exterior de la Tierra.

La invención de la máquina de vapor y la revolución industrial formalizaron su estudio y el de la temperatura dando nacimiento a una fascinante ciencia: la termodinámica, disciplina que estudia el movimiento del calor. Es, por tanto, pilar y soporte ineludible de la tecnología. Este sistema ha contribuido de forma notabilísima en el desarrollo de otras áreas del conocimiento como la mecánica clásica, la mecánica cuántica, la cinética química y el electromagnetismo. Sus leyes permiten comprender y explicar las transformaciones de la energía en diferentes niveles: desde subpartículas atómicas, hasta sistemas planetarios.

El ser humano ha sido incesante en su pretensión de descifrar su entorno, su existencia y sus motivos para estar en este preciso punto del universo, con las peculiaridades que lo singularizan y, puesto que la materia es la manifestación más concentrada de la energía, es necesario acudir a la termodinámica y las Ciencias de la Tierra para explicar los múltiples procesos que acaecen en nuestro Planeta y que involucran transformaciones de masa y de energía a nivel macroscópico y microscópico, como la formación de cristales, de rocas, de minerales, de metales, la existencia y comportamiento de los yacimientos petroleros y del medio ambiente, entre otros eventos que, sin duda, son fascinantes y en cuya explicación la termodinámica ha jugado un papel preponderante.

Así, la relevancia de esta ciencia en la ingeniería es innegable. Muchos de los grandes avances que ha conquistado la humanidad han sido realizados por ingenieros, algunos de los cuales han logrado aportaciones teóricas,

1 2 3 4 CONTENIDO LIBRO

mientras que muchos otros, dotados de un gran sentido práctico, han sistematizado diversos planteamientos que han posibilitado a la humanidad elevar el nivel científico y tecnológico que ahora conocemos.

En la Facultad de Ingeniería de la UNAM se imparten 15 carreras, 11 de las cuales, en sus planes de estudio, incluyen aspectos relacionados con la termodinámica. Cuatro de esas carreras están vinculadas con las Ciencias de la Tierra: Ingeniería Geológica, Ingeniería Geofísica, Ingeniería Petrolera e Ingeniería de Minas y Metalurgia. La aplicación de la termodinámica en cada una de estas áreas ha sido clave para su desarrollo. Cada una de ellas contribuye de manera fundamental en el progreso de la ciencia y en la comprensión de múltiples fenómenos que ocurren en nuestro Planeta, con el propósito preeminente de que todos los que habitamos en él vivamos en las mejores condiciones de salud y bienestar.

La inquietud por elaborar este libro digital surgió de la ingente necesidad de contar con una alternativa didáctica que pudiera contribuir en el favorecimiento del aprendizaje significativo de los estudiantes. En un solo documento se han incorporado fundamentos teóricos de la asignatura, así como casos selectos y múltiples aplicaciones en las Ciencias de la Tierra, con la intención de acercar al alumnado al estudio de la Termodinámica con mayor interés, pero, sobre todo, logrando una profunda comprensión de las bases teóricas y de sus aplicaciones.

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones es una obra que pretende constituir un sólido apoyo tanto para estudiantes, como para profesores de Ciencias Básicas y de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, ya que en sus unidades teóricas se desarrollan los conceptos fundamentales de la termodinámica y la fisicoquímica y, en los casos de aplicación y temas selectos, planteamos ejemplos y ejercicios correspondientes a Ciencias de la Tierra, con problemas reales de México. Estimamos que el libro también podrá ser útil, como un material de consulta complementario, para aquellos ingenieros que se desempeñan en diferentes actividades profesionales de las Geociencias.

Un grupo de académicos de la UNAM, la mayoría adscritos a la Facultad de Ingeniería, de las divisiones de Ciencias Básicas y de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, especialistas en termodinámica, ciencias de la ingeniería e ingeniería aplicada, se dieron la tarea de elaborar, de manera colegiada, este trabajo. Una parte esencial fue la generación de recursos humanos, mediante la participación de alumnos, algunos de los cuales, por su constancia y tesón obtuvieron su título profesional, luego de diseñar y producir material didáctico, mientras que otros, desempeñaron actividades de servicio social o coadyuvaron como becarios.

El presente libro digital está inscrito en el “Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME PE101920), con una temática que abarca el contenido y los objetivos de la asignatura Termodinámica que se imparte en la Facultad de Ingeniería. Adicionalmente, aborda temas complementarios que se imparten en cualquier curso regular de fisicoquímica, con la intención de que el alumno alcance una formación académica integral mejor sustentada. Los cuestionarios de autoevaluación y los casos prácticos constituyen un material que puede resultar interesante y motivante para quienes accedan a este libro. En los casos de aplicación y temas selectos, se plantean tópicos relacionados con otras asignaturas de las ciencias de la ingeniería y de ingeniería aplicada a nivel licenciatura, además de asignaturas de las especialidades y del posgrado en Ingeniería en Ciencias de la Tierra, en contexto nacional.

Agradecimientos

La elaboración de material escrito y digital que fomente el mejoramiento en la enseñanza de la ingeniería es una de las tareas sustantivas de cualquier institución de educación superior. Sin embargo, la elaboración de dichas obras requiere de la participación comprometida y entusiasta de múltiples actores, tales como instituciones, profesores, investigadores, técnicos académicos, ayudantes de profesor, personal administrativo, personal de apoyo y muchos más. Es por ello que, los autores y editores de esta obra agradecemos a las siguientes instituciones y personas su colaboración en la consolidación de este proyecto:

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a sus autoridades por el soporte institucional recibido, ya que su apoyo es fundamental en la elaboración de publicaciones que contribuyen a la formación profesional de los estudiantes y, en consecuencia, al desarrollo de México.

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México y a sus autoridades, en especial a los Doctores Gerardo René Espinosa Pérez, Jefe de la División de Ciencias Básicas y a Enrique Alejandro González Torres, Jefe de la División de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, por el apoyo recibido.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), en especial a las autoridades que coordinan el Programa de Apoyo para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) y al Comité Académico de las Ciencias Físico Matemáticas y de las Ingenierías (CAACFMI), quienes nos apoyaron con los recursos necesarios para la realización del proyecto PAPIME (PE101920), cuyo objetivo principal fue la elaboración de este libro digital.

A la Unidad de Apoyo Editorial de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, en particular al Ing. Gonzalo López de Haro (q.e.p.d.) y al M.I. Gerardo Ruiz Solorio, quienes se desempeñaron como secretarios generales de la Facultad de Ingeniería durante el desarrollo de la obra. Asimismo, a la Mtra. María Cuairán Ruidíaz y a la Licenciada Patricia Eugenia García Naranjo, que fungieron como jefas de la Unidad de Apoyo Editorial, de quienes recibimos apoyo y asesoría invaluables para la publicación de libros digitales y por la realización de trámites de registro de derechos de autor (ISBN).

A todos los autores que realizaron de manera colegiada la elaboración de los 31 capítulos que conforman la obra, por su gran compromiso, entrega oportuna de sus aportaciones y modificaciones a sus manuscritos originales. Un reconocimiento muy especial a los ingenieros Alejandro Rojas Tapia y Carlos Heinrich Schulze Schreiber, compañeros y amigos muy queridos, así como excelentes académicos, quienes se nos adelantaron en el camino, pero cuya participación en la elaboración de esta obra fue muy valiosa. Que en paz descansen.

Al Dr. Héctor García Ortega, Investigador de la División de Estudios de Posgrado en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química, de la UNAM, por la revisión técnica de la obra y por sus aportaciones y sugerencias que mejoraron el contenido de esta.

Al Lic. Perfecto Arellano Gil, por la revisión y corrección de estilo, la que realizó de manera ágil y desinteresada, sus sugerencias fueron muy valiosas para mejorar la calidad de la obra, en cuanto a la redacción, ortografía y uso correcto del lenguaje.

Asimismo, a la Lic. Angélica Torres Rojas, a la C. Lorena Alicia Priego Ortiz y a la M. en C. Leticia Sánchez Guillén por haber contribuido en la revisión y corrección de estilo de capítulos de casos especiales contenidos de la obra.

A Yamirel Mejía Díaz y a Isabel Josseline Pérez Galván por sus destacadas participaciones, con un gran compromiso y apoyo logístico, en la elaboración y edición tanto de figuras, como de tablas contenidas en la obra.

A los siguientes alumnos y exalumnos de la Facultad de Ingeniería de las Carreras de Ciencias de la Tierra, que se titularon o que están en proceso de titulación en la modalidad de elaboración de material didáctico en el marco del proyecto PAPIME (PE101920), cuyo contenido de sus trabajos formó parte de alguno de los capítulos de la obra: Taidé Adela Rodríguez Mendoza, José Alejandro Mejía Rojo, Brenda Sofía Reyes Saínos, Marco Antonio Navarro Aguilar, Laura Martínez Martínez, Rey Arturo Pedraza Avilés, Alexander Herrera García, Alan Ibarra Santoyo, Luis Alberto García Morales y Luz Ailinne Miranda Abad. Su trabajo fue clave en la elaboración de textos y figuras que forman parte de este libro.

A los directores de los trabajos de titulación en la modalidad de elaboración de material didáctico, que con su asesoría contribuyeron a la formación profesional de diez alumnos participantes en el proyecto y que, con su trabajo, fomentaron la obtención de sus grados, contribuyendo a la mejora de la eficiencia terminal de la Facultad de Ingeniería.

A los alumnos de servicio social: Javier Enrique Salazar Bejarano, Abigail Abundio Ascensión, Luz Ailinne Miranda Abad, José de Jesús Carrasco Vega, Marco Antonio Navarro Aguilar, Rey Arturo Pedraza Avilés, Héctor Vicente Soto Flores, Rafael Ramírez Gómez, Yamirel Mejía Díaz, Jonathan Ventura Santos, Isabel Josseline Pérez Galván, Carlos Josué Galván Rivera, Carlos Jair Córdoba Zárate, Cynthia Marlene Martínez García, Mario Alberto Rojas Rosado, José Cruz Bravo, Irving Fernando Frías Torres y Lorena Alicia Priego Ortiz, quienes apoyaron a los autores y editores en algunos capítulos del libro, realizando la captura de textos, la elaboración de tablas, gráficas y figuras. Su contribución fue de gran relevancia en la elaboración del libro electrónico.

A los alumnos que participaron como becarios del proyecto: José de Jesús Carrasco Vega, Marco Antonio Navarro Aguilar y Carlos Jair Córdoba Zárate, cuya labor fue indispensable para que el proyecto terminara con excelentes resultados.

A la Dra. Ana Laura Pérez Martínez por la recopilación y edición de las tablas, constantes e información general que conforma el apéndice de la obra.

Al Lic. Antón Barbosa Castañeda por el diseño digital de todos los componentes del libro y por todo el apoyo y compromiso recibido durante la estructuración y presentación de la obra final.

Finalmente, agradecemos a aquellas personas que, de forma directa o indirecta, contribuyeron en la elaboración de esta obra, que será de beneficio no sólo a los alumnos y profesores de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, sino a todos aquellos interesados en conocer la importancia que tiene la termodinámica en la Ingeniería en Ciencias de la Tierra y áreas afines.

INTRODUCCIÓN

Javier Arellano Gil
Rogelio Soto Ayala
Ana Laura Pérez Martínez
Genaro Muñoz Hernández
Alejandro Rojas Tapia†

La Termodinámica es una ciencia de inconmensurables alcances que aporta grandes beneficios a la humanidad. Está relacionada, fundamentalmente, con aquellos procesos en los cuales ocurren intercambios de masa y energía entre un sistema y sus alrededores. Basta una mirada a todo aquello que nos rodea para percatarnos de la enorme utilidad que ha tenido en la explicación de los fenómenos que existen en la vida cotidiana, particularmente en aquellos procesos y recursos naturales que son explorados y explotados en nuestro planeta, sistema natural en el cual suceden frecuentes transformaciones de un tipo de energía a otra y donde las modificaciones acaecidas son consecuencia de su dinámica. Es por ello, por lo que hablar de cualquier proceso geológico es hablar inherentemente de termodinámica.

Así, en todas las manifestaciones de la naturaleza se suscitan constantemente cambios energéticos que son explicados con aparente sencillez a partir de las leyes de la termodinámica, las cuales se refieren al movimiento del calor y a la cantidad de energía en el universo, así como de sus transformaciones constantes y la espontaneidad de los procesos. Esta disciplina ha servido para explicar las profundas transformaciones que ocurren en el universo desde sus inicios, incluido el origen y evolución de las formas de vida. Sus leyes son pilar fundamental de la ciencia.

La termodinámica ha experimentado, como todas las ciencias, un crecimiento paulatino que le ha permitido posicionarse como una de las disciplinas más importantes y útiles en varios campos de aplicación. En lo que a las Ciencias de la Tierra se refiere, la utilización de sus leyes y el conocimiento de las propiedades de las sustancias, con la aportación de otras disciplinas, permiten comprender y explicar mejor la dinámica del planeta, el origen de los materiales que lo conforman y, en consecuencia, planificar y ejecutar de forma inteligente y responsable la exploración-explotación de los recursos naturales.

1
2
3
4
CONTENIDO LIBRO

En un primer acercamiento a las Ciencias de la Tierra, salen a la luz algunos procesos fundamentales, como el ciclo de las rocas, el cual explica las transiciones de material en el tiempo geológico y propicia que toda roca pueda transformarse en sedimentaria, metamórfica o ígnea. Esta transformación ocurre porque el citado ciclo está vinculado con los ciclos del agua, del carbono y del nitrógeno, pero también está fuertemente influenciado por la dinámica de las placas tectónicas.

Un segundo ejemplo está referido a la generación de combustibles fósiles, los cuales proceden de la descomposición de materia orgánica de animales, plantas y microorganismos y cuyo proceso de transformación tarda millones de años. Productos tales como el gas, el petróleo y el carbón son resultado del reordenamiento progresivo de las moléculas de las sustancias orgánicas que buscan un estado de equilibrio bajo las condiciones de presión y temperatura existentes.

Otro aspecto relevante entre la termodinámica y las Ciencias de la Tierra está relacionado con riesgos geológicos, como la sismicidad y el vulcanismo, fenómenos que liberan una gran cantidad de energía. La primera se da, primordialmente entre los límites de las placas tectónicas, mientras que el segundo está vinculado con la fusión parcial de las rocas en el interior de la Tierra. La liberación de energía en forma de ondas sísmicas y de calor provoca modificaciones en muchos de los ecosistemas, invariablemente afectados por los cambios de presión, volumen y temperatura.

Es un hecho que la aportación por sí sola de la termodinámica no es suficiente para que el ingeniero proponga las mejores alternativas de solución a un problema, sino que se requiere de una formación integral en las ciencias básicas, ciencias de la ingeniería e ingeniería aplicada. Precisamente esta es la visión que deben ofrecer las universidades a sus egresados, entre ellas, la UNAM, la cual contempla este objetivo como prioritario y con un elevado sentido de responsabilidad ética y social.

De las 4 carreras en Ciencias de la Tierra que la Facultad de Ingeniería de la UNAM ofrece a sus alumnos, el Plan de Estudios de Ingeniería Geofísica incluye la asignatura de Termodinámica, mientras que los Planes de Estudio correspondientes a las carreras de Ingeniería en Minas y Metalurgia e Ingeniería Petrolera ofrece a sus estudiantes la asignatura de Fundamentos de Termodinámica y Electromagnetismo. Dichas asignaturas se ubican en el tercer semestre de la carrera. En cuanto a la carrera de Ingeniería Geológica los fundamentos de termodinámica son parte de la asignatura de Geoquímica.

Uno de los objetivos de este libro electrónico es vincular los conceptos teóricos de los cursos de termodinámica que se ofrecen en la Facultad de Ingeniería de la UNAM, con ejemplos prácticos desarrollados por especialistas en diferentes áreas de las Ciencias de la Tierra. Se espera que este enfoque teórico-práctico proporcione a los alumnos una perspectiva más interesante y motivante.

El libro está conformado por 8 capítulos de unidades teóricas y 23 capítulos con casos de aplicación y tópicos selectos relacionados con las Geociencias. Pretende cubrir una necesidad de material bibliográfico que fortalezca el aprendizaje de la termodinámica en los estudiantes de las carreras de Ingeniería Geológica, Geofísica, Petrolera y de Minas y Metalurgia. Por su contenido y diseño, el libro digital está dirigido a estudiantes de licenciatura y

a profesores interesados en esta área del conocimiento. La obra cuenta con ejemplos y ejercicios correspondientes a problemas reales, muchos de los cuales fueron diseñados con información real referida a México. También incluye cuestionarios de autoevaluación, los cuales permitirán una retroalimentación inmediata al terminar el estudio de cada tema, contribuyendo, de este modo, en la mejora del aprendizaje y en el impulso del enfoque autodidacta. Sobre todo, en las modalidades de educación a distancia y en línea, mismas que, en la actualidad, constituyen una alternativa relevante en la formación de recursos humanos.

La obra que tiene en sus manos es inédita en su diseño y estructura. En la época actual no existen libros en español a nivel nacional e internacional que ofrezcan un enfoque como el que sustenta este material, aunque muchas publicaciones presentan ejemplos prácticos asociados con los conceptos teóricos sustentados, o bien, brinden una colección interesante de problemas después de una exposición teórica muy breve. Este material tiene la originalidad de mantener un equilibrio razonable entre la descripción de los conceptos y las aplicaciones. Así como, una excelente calidad en el diseño gráfico.

La generación de material como ebook nos permite hacerlo, por un lado, de fácil acceso y, por otro, muy atractivo para los estudiosos de la termodinámica y de las Ciencias de la Tierra.

Cada uno de los autores, de la presente obra, declara su responsabilidad absoluta en la elaboración de los textos, las figuras, las gráficas, etc., expuestos en los capítulos que contribuyó y se reserva los derechos de autor.

Contenido

UNIDADES TEÓRICAS Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Capítulo 1. Conceptos fundamentales y la Ley Cero de la Termodinámica

1.1 Introducción
1.2 Campo de estudio de la termodinámica clásica
1.2.1 Orígenes de la Termodinámica
1.2.1.1 Etapa empírica
1.2.1.2 Etapa tecnológica
1.2.1.3 Etapa científica
1.3 Sistemas termodinámicos cerrados y abiertos
1.3.1 Sistema de yacimiento cerrado
1.4 Propiedades macroscópicas de las sustancias
1.4.1 Propiedad extensiva
1.4.2 Propiedad intensiva
1.4.3 Propiedad específica
1.5 Equilibrio termodinámico. Volumen, volumen específico, densidad, densidad relativa y peso específico
1.5.1 Masa (m)
1.5.2 Volumen (V)
1.5.3 Volumen específico (v)
1.5.4 Densidad (ρ)
1.5.5 Densidad relativa (δ)
1.5.6 Peso específico (Y)
1.5.7 Fuerza (F)
1.6 Presión. Gradiente de presión – Ecuación fundamental de la hidrostática
1.6.1 Gradiente de presión
1.6.2 Hidrostática
1.6.3 Tipos de presión en yacimientos
1.6.3.1 Presión original
1.6.3.3 Presión de sobrecarga

1.6.3.4 Presión de fractura
1.6.4 Vasos comunicantes
1.6.5 Determinación experimental de la presión atmosférica
1.6.6 Manometría
1.6.6.1 Manómetro diferencial
1.6.6.2 Manómetro de Bourdón
1.7 Modelo matemático que representa la relaciona entre los valores experimentales de presión y la profundidad en un fluido en reposo
1.7.1 Significado físico de la pendiente de la recta obtenida
1.8 Temperatura. Ley cero de la Termodinámica y equilibrio térmico
1.8.1 Ley cero de la termodinámica
1.9 Escalas de temperatura y propiedades termométricas
1.9.1 Comparación de escalas de temperatura
1.10 Postulado de estado y procesos casiestáticos: isobáricos, isométricos, isotérmicos, adiabáticos y politrópicos
1.10.1 Propiedades PVT de los hidrocarburos
1.10.2 Postulado de estado
1.11 Diferenciales exactas e inexactas
1.12 Conclusiones
1.13 Autoevaluación
1.14 Referencias bibliográficas

Capítulo 2. Primera Ley de la Termodinámica

2.1 Introducción
2.2 Concepto de calor (sensible y latente)
2.2.1 Calor
2.2.1.1 Transmisión de calor
2.2.1.2 Calor sensible
2.2.1.3 Yacimiento Geotérmico
2.2.1.3.1 Yacimientos de alta temperatura
2.2.1.3.2 Yacimientos de temperatura media
2.2.1.3.3 Yacimientos de muy baja temperatura
2.2.1.4 Calor latente
2.3 Modelo matemático que relaciona los valores experimentales del calor y la temperatura
2.3.1 Mecanismos de transmisión de calor
2.3.1.1 Conducción
2.3.1.2 Convección
2.3.1.3 Radiación
2.4 Aplicación del modelo en la resolución de problemas de calorimetría
2.5 Trabajo casiestático de una sustancia simple compresible. Interpretación gráfica del trabajo en el diagrama (v,P)
2.5.1 Definición termodinámica del concepto de trabajo
2.5.2 Convención de signos
2.6 El trabajo y los cambios de energías cinética y potencial
2.6.1 El cambio en la energía potencial

2.6.2 Cambio en la energía cinética
2.6.3 Formas “casiestáticas” de efectuar trabajo
2.7 Experimentos de Joule
2.8 Relación de equivalencia entre el calor y trabajo
2.9 1ª ley de la termodinámica
2.9.1 La energía termodinámica como propiedad de la sustancia
2.10 Principio de conservación de la energía
2.11 1ª ley de la termodinámica en ciclos
2.11.1 Eficiencia térmica
2.12 Balances de masa y de energía. Aplicación en sistemas abiertos
2.12.1 Principio de conservación de masa para un volumen de control
2.12.2 Ecuación de continuidad
2.12.3 Definición de régimen permanente
2.12.4 Definición de estado estacionario
2.12.5 Balance de energía
2.13 Entalpía
2.14 Balances de energía en casos especiales
2.14.1 El caso de un fluido incompresible
2.15 Balances de energía en equipos de interés en la Termodinámica
2.15.1 Toberas y Difusores
2.15.2 Mezcladores y separadores
2.15.3 Regla mnemotécnica
2.15.4 Equipos de transferencia de calor
2.16 Energía interna y calor a volumen constante: la (cv)
2.17 Entalpía y calor a presión constante: la (cp)
2.18 Conclusiones
2.19 Autoevaluación
2.20 Referencias bibliográficas

Capítulo 3. Propiedades de las sustancias puras

3.1 Introducción
3.2 El estado termodinámico de los sistemas
3.2.1 Definición de una sustancia pura
3.2.2 Entalpía de transformación
3.2.3 Propiedades termodinámicas intensivas necesarias para expresar el estado termodinámico
3.3 Las sustancias puras y el postulado de estado
3.4 Relaciones Presión-Volumen-Temperatura (PVT) para las sustancias puras
3.4.1 Punto crítico de una sustancia
3.4.2 Punto triple de una sustancia
3.4.3 La calidad
3.4.4 Representación de los procesos termodinámicos de una sustancia pura en los diagramas de fase
3.4.5 Coeficiente de Joule-Thomson
3.4.6 La línea de inversión
3.5 Tablas de las propiedades termodinámicas

3.5.1 Región de vapor sobrecalentado
3.5.2 Líquido-vapor saturado y región de vapor húmedo
3.5.3 Región de líquido comprimido o subenfriado
3.6 Procedimiento para la lectura de las tablas de propiedades termodinámicas
3.6.1 Estructura de las tablas de propiedades termodinámicas de algunas sustancias de trabajo, como el agua y algunos refrigerantes
3.6.2 Uso de programas de computadoras para obtener los valores numéricos de las propiedades termodinámicas de las sustancias de trabajo
3.6.3 Ejemplos de aplicación, uso y manejo de tablas de propiedades termodinámicas
3.7 Definición de gas ideal
3.8 Experimento de Jacques Charles y Louis Gay-Lussac
3.8.1 La temperatura absoluta
3.9 Experimento de Robert Boyle y Edme Mariotte
3.10 Experimento de Amedeo Avogadro en el gas ideal
3.11 Relación de las leyes del gas ideal para la determinación de la ecuación de estado
3.12 La energía interna y la entalpia del gas ideal
3.13 La ecuación de Mayer para el análisis de los procesos: isócoro, isobárico, isotérmico, politrópico y adiabático
3.13.1 Caracterización de los diferentes procesos con base en el valor del índice politrópico, n
3.13.2 Cálculo del trabajo para los diferentes procesos
3.13.3 Ejemplo de aplicación
3.14 Conclusiones
3.15 Autoevaluación
3.16 Referencias bibliográficas

Capítulo 4. El balance de energía. Aplicaciones de la 1ª ley de la Termodinámica
4.1 Introducción
4.2 Metodología general en la resolución de problemas
4.3 Energía y sus diferentes manifestaciones
4.3.1 Energía potencial
4.3.2 Energía cinética
4.3.3 Energía mecánica
4.3.4 Calor
4.3.5 Trabajo
4.3.6 Energía interna
4.4 Primera ley de la termodinámica
4.4.1 Sistemas cerrados
4.4.2 Sistemas abiertos
4.4.2.1 Conservación de la masa en un volumen de control o ecuación de continuidad
4.4.2.2 Formulación general de la primera ley de la termodinámica para un volumen de control
4.4.2.3 Procesos de régimen permanente y estado estacionario
4.5 Aplicaciones de la Primera ley de la termodinámica
4.5.1 Toberas y Difusores
4.5.2 Turbinas y Compresores
4.5.3 Calderas o generadores de vapor

4.6 Conclusiones
4.7 Autoevaluación
4.8 Referencias bibliográficas

Capítulo 5. Segunda Ley de la Termodinámica
5.1 Introducción
5.2 Postulados de Kelvin-Planck y de Clausius
5.2.1 Depósito de energía térmica
5.2.2 Máquina térmica
5.2.3 Eficiencia térmica
5.2.4 Postulado de Kelvin- Planck
5.2.5 Refrigerador
5.2.6 Coeficiente de rendimiento
5.2.7 Bomba de calor
5.2.8 Postulado de Clausius
5.2.9 Equivalencia de los dos postulados
5.3 Procesos reversibles y causas de irreversibilidad
5.3.1 Espontaneidad
5.3.2 Irreversibilidades
5.3.3 Procesos interna y externamente reversibles
5.4 Teorema de Carnot. La escala termodinámica de temperaturas absolutas
5.4.1 Ciclo de Carnot
5.4.2 Ciclo de Carnot inverso
5.4.3 Eficiencia térmica máxima
5.4.4 Principios de Carnot
5.4.5 Escala Termodinámica de temperatura
5.5 La desigualdad de Clausius como consecuencia de la Segunda ley de la Termodinámica
5.6 Entropía
5.7 La entropía como propiedad de la sustancia. Principio del incremento de la entropía
5.8 Balance de entropía en sistemas cerrados y abiertos
5.8.1 Aplicación del concepto de entropía en las Geociencias
5.9 Conclusiones
5.10 Autoevaluación
5.11 Referencias bibliográficas

Capítulo 6. Tercera Ley de la Termodinámica
6.1 Introducción
6.2 Teoremas, enunciados y conceptos de la Tercera ley de la termodinámica
6.3 Calores específicos y otras propiedades a baja temperatura
6.4 Evidencia experimental de la Tercera ley de la termodinámica
6.5 Obtención de las constantes de equilibrio y funciones termodinámicas
6.6 Cero absoluto
6.7 Aplicaciones en Ciencias de la Tierra
6.8 Conclusiones
6.9 Autoevaluación
6.10 Referencias bibliográficas

Capítulo 7. Espontaneidad y equilibrio químico

7.1 Introducción
7.2 Reacciones químicas
7.3 El criterio de Gibbs y la espontaneidad
7.4 Potencial químico
7.5 Reacciones reversibles y el equilibrio químico
7.6 Constantes en equilibrio
7.6.1 Equilibrios Heterogéneos
7.6.2 Constante del producto de solubilidad
7.6.3 Efecto del ion común
7.6.4 Equilibrio de solubilidad
7.6.5 El efecto del ion común y solubilidad
7.6.6 El pH y la solubilidad
7.7 Influencia de algunas variables en el equilibrio
7.8 Mezcla de gases ideales en equilibrio: uso de la primera y segunda Ley de la Termodinámica
7.9 Conclusiones
7.10 Autoevaluación
7.11 Referencias bibliográficas

Capítulo 8. Termodinámica de disoluciones

8.1 Introducción
8.2 Definición y características generales
8.2.1 Concentración de las disoluciones
8.2.1.1 Concentración Molar o molaridad (M)
8.2.1.2 Fracción molar (Xi)
8.2.1.3 La masa del componente representado en porcentaje (%m/m)
8.2.1.4 Partes por millón (ppm)
8.2.2 La solubilidad en función de la temperatura
8.3 Leyes de Raoult y de Henry
8.3.1 Ley de Henry
8.3.2 Ley de Raoult
8.4 Potencial químico de las disoluciones, disoluciones reales e ideales
8.4.1 Potencial químico
8.4.2 Cantidad Parcial Molar
8.4.3 Relación Gibbs-Duhem
8.4.3.1 Disolución ideal
8.4.3.1.1 Potencial químico en disoluciones ideales
8.4.3.2 Disolución real
8.4.3.2.1 Potencial químico en disoluciones reales
8.5 Fugacidad, actividad, coeficientes de actividad y estados estándares
8.5.1 Actividad y coeficiente de actividad
8.5.2 Estados estándar
8.6 Disoluciones separadas (inmiscibilidad y exsolución)
8.6.1 Líquido inmiscible y regla de fases
8.6.2 Desmezcla de una solución (exsolución)

8.7 Conclusiones
8.8 Autoevaluación
8.9 Referencias bibliográficas

TEMAS SELECTOS Y CASOS DE APLICACIÓN

Capítulo 9. Diagramas de Ellingham y sus implicaciones en Termodinámica

9.1 Introducción
9.2 Antecedentes
9.3 Reacción de Boudouard
9.4 Construcción de la escala secundaria del Equilibrio de Boudouard
9.5 Diagrama de Ellingham
9.6 Autoevaluación
9.7 Referencias bibliográficas

Capítulo 10. Termodinámica y petrología

10.1 Introducción
10.2 Reacción entre minerales con solución sólida
10.2.2 Relicto mineral
10.2.2 Texturas de reacción
10.3 Primera Ley de la Termodinámica
10.3.1 Ecuaciones de equilibrio
10.3.2 Entropía total
10.4 La primera y la segunda ley de la termodinámica
10.4.1 Potencial químico
10.5 Energía libre de Gibbs y el potencial químico
10.5.1 Determinación de G y μ
10.5.2 Potencial químico definido por la entalpía y la entropía
10.5.3 Entalpía y entropía molar parcial de una componente i en una fase a
10.5.4 Dependencia de la temperatura de H y S, μ y G
10.5.5 La Cp para la S
10.5.6 Para la entropía
10.5.7 La entalpía libre o energía libre de Gibbs
10.5.8 Dependencia de la presión
10.5.9 Dependencia de la T y P de μ y G
10.5.10 Cálculo a altas presiones
10.6 Entropías de fases puras
10.6.1 Diagrama andalucita, kyanita y sillimanita
10.6.2 La regla de las fases de Gibbs y el sistema polimórfico Al2SiO5
10.7 Conclusiones
10.8 Autoevaluación
10.9 Referencias bibliográficas

Capítulo 11. Proceso de dolomitización en sistemas sedimentarios y sus implicaciones termodinámicas

11.1 Introducción
11.2 Mineralogía presente durante la dolomitización
11.3 Condiciones termodinámicas (presión y temperatura) que controlan el proceso de dolomitización
11.3.1 Consideraciones generales
11.3.2 Dolomitización por reemplazamiento como sistema
11.3.3 Dolomitización por reemplazamiento y la relación volumétrica
11.3.4 Equilibrio termodinámico
11.4 Reacciones termodinámicas durante el proceso de dolomitización
11.4.1 Dolomitización por precipitación (Reacción)
11.4.2 Dolomitización por reemplazamiento (Reacción)
11.5 Texturas generadas durante la dolomitización, relación con los modelos de dolomitización-estudio de caso
11.5.1 Nucleación
11.5.2 Efectos de crecimiento
11.5.3 Tamaño del Cristal
11.5.4 Texturas
11.5.5 Estudio de caso
11.6 Porosidad en el proceso de dolomitización
11.6.1 Reemplazamiento mol a mol
11.6.2 Reemplazamiento volumen por volumen
11.6.3 Disolución de calcita microcristalina
11.7 Conclusiones
11.8 Autoevaluación
11.9 Referencias bibliográficas

Capítulo 12. Isótopos, fraccionamiento isotópico y termodinámica

12.1 Introducción
12.2 Fundamentos de Química
12.2.1 Átomos
12.2.2 Isótopos, isótonos e isóbaros
12.3 Termodinámica y fraccionamiento isotópico
12.4 Aplicaciones en las Ciencias de la Tierra
12.4.1 Sistemas isotópicos y la formación de rocas
12.4.2 Fechamiento de rocas
12.4.3 Estudios paleoecológicos de especies fósiles
12.4.3.1 Análisis de dietas de mamíferos fósiles
12.4.3.2. Análisis de movilidad con isótopos de estroncio en mamíferos fósiles
12.5 Conclusiones
12.6 Autoevaluación
12.7 Referencias bibliográficas

Capítulo 13. Diagramas de fases de sistemas magmáticos

13.1 Introducción

13.2 Comportamiento de los magmas durante la cristalización
13.3 Regla de las fases de Gibbs
13.4 Sistemas magmáticos de un componente
13.5 Sistemas magmáticos de dos componentes (binarios)
13.5.1. Sistemas binarios con solución sólida
13.5.1.1 El sistema albita-anortita
13.5.1.2 El sistema fayalita-forsterita
13.5.2 Sistemas binarios con eutéctico (sistema diópsido-anortita)
13.6 Sistemas magmáticos de tres componentes (ternarios)
13.6.1 Sistemas ternarios con eutéctico (sistema diópsido-anortita-forsterita)
13.7 Conclusiones
13.8 Autoevaluación
13.9 Referencias bibliográficas

Capítulo 14. Procesos metamórficos y la termodinámica
14.1 Introducción
14.2 El origen de las rocas
14.3 Tectónica global y metamorfismo
14.4 Fundamentos del Metamorfismo
14.5 Las asociaciones minerales en las rocas metamórficas
14.6 Las facies metamórficas
14.7 Aplicación del estudio de las rocas metamórficas
14.8 Conclusiones
14.9 Autoevaluación
14.10 Referencias bibliográficas

Capítulo 15. La termodinámica en sistemas acuáticos
15.1 Introducción
15.2 Fundamentos teóricos
15.3 Parámetros de medición
15.3.1 Parámetros físicos
15.3.2 Parámetros químicos
15.3.3 Parámetros biológicos
15.3.4 Parámetros geológicos
15.4 Variables termodinámicas del océano
15.4.1 Temperatura del océano
15.4.2 Relación profundidad-presión en el océano
15.5 Zonas térmicas
15.5.1 Zonas térmicas del océano mundial
15.5.2 Zonas térmicas en mares mexicanos
15.6 Temperatura de lagos
15.7 La importancia de la medición de la temperatura en estos sistemas
15.8 Conclusiones
15.9 Autoevaluación
15.10 Referencias bibliográficas

Capítulo 16. Fundamentos de termodinámica de procesos hidrotermales

16.1 Introducción
16.1.1 Geotermia
16.1.2 Clasificación de los Recursos Geotérmicos (RG`s)
16.2 Parámetros geológicos, geofísicos y geoquímicos para la evaluación de Recursos Geotérmicos
16.2.1 Parámetros geológicos
16.2.2 Parámetros geofísicos
16.2.3 Parámetros geoquímicos
16.3 Tecnologías de aprovechamiento
16.3.1 Máquinas térmicas
16.3.2 El ciclo de vapor de Carnot
16.3.3 Ciclo Rankine: El ciclo ideal para los ciclos de potencia de vapor
16.3.4 ¿Cómo incrementar la eficiencia del ciclo Rankine?
16.3.5 El ciclo Rankine ideal con recalentamiento
16.4 Sistemas termodinámicos para recursos de media y alta entalpía
16.4.1 Conversión directa
16.4.2 Expansión súbita de una etapa o simple flash
16.4.3 Expansión súbita de doble etapa o doble flash
16.4.4 Ciclo binario
16.4.4.1 Rankine orgánico
16.4.4.2 Rankine orgánico regenerativo
16.4.4.3 Kalina
16.4.5 Ciclo combinado
16.5 Cogeneración
16.6 Conclusiones
16.7 Autoevaluación
16.8 Referencias bibliográficas

Capítulo 17. Aspectos Meteorológicos y Termodinámicos de la atmósfera

17.1 Introducción
17.2 Origen, composición y estructura vertical de la atmósfera
17.2.1 Origen y composición de la atmósfera
17.2.2 Estructura vertical de la atmósfera. Tasa de lapso adiabático seco
17.3 Propiedades físicas del aire
17.3.1 Hipótesis de Avogadro
17.3.2 Mezcla de gases ideales. Ley de Dalton
17.4 Vapor de agua en el aire
17.4.1 Ecuación del gas ideal para el vapor de agua
17.5 Equilibrio hidrostático
17.6 Primera ley de la termodinámica aplicada a algunos procesos atmosféricos
17.6.1 La parcela de aire
17.6.2 La Primera ley de la termodinámica y la atmósfera
17.6.3 Procesos adiabáticos y temperatura potencial
17.6.4 La tasa de lapso adiabático húmedo
17.7 La segunda ley de la termodinámica y la atmósfera

17.7.1 La ecuación de Clausius-Clapeyron
17.7.2 Enunciado generalizado de la Segunda ley de la termodinámica
17.8 Autoevaluación
17.9 Referencias bibliográficas

Capítulo 18. La Termodinámica en la Disolución y Precipitación Mineral del Carbonato de Calcio (calcita-aragonita)
18.1 Introducción
18.2 La disolución y la precipitación del $CaCO_3$
18.3 Condiciones termodinámicas (presión y temperatura) favorables para la disolución y precipitación del $CaCO_3$
18.4 Reacciones termodinámicas durante la disolución y precipitación de la calcita-aragonita
18.5 La porosidad de los yacimientos petroleros
18.5.1 Clasificación y tipos de porosidad
18.5.2 Porosidad en calizas
18.5.3 Porosidad en yacimientos carbonatados
18.5.4 Procesos diagenéticos que afectan a los yacimientos carbonatados
18.6 Conclusiones
18.7 Autoevaluación
18.8 Referencias bibliográficas

Capítulo 19. La Termodinámica y el Estudio de las Inclusiones Fluidas
19.1 Introducción
19.2 Clasificación de las inclusiones fluidas
19.3 Microtermometría de inclusiones fluidas
19.3.1 Microtermometría de inclusiones acuosas
19.3.2 Microtermometría de inclusiones de hidrocarburos
19.4 Las inclusiones fluidas y su aplicación en Ciencias de la Tierra
19.4.1 Sistemas hidrotermales
19.4.2 Sistemas petroleros
19.4.3 Sistemas magmáticos
19.4.4 Gemología
19.5 Conclusiones
19.6 Autoevaluación
19.6 Referencias bibliográficas

Capítulo 20. Termodinámica en los sistemas biológicos
20.1 Introducción
20.2 Conceptos básicos
20.3 Formas de energía
20.3.1. Energía y ambiente
20.4 Estudio termodinámico de los sistemas biológicos
20.5 Metabolismo
20.5.1 Principios termodinámicos del metabolismo
20.6 Diversidad biológica y metabólica

20.7 Aprovechamiento de recursos
20.8 Microorganismos en la industria
20.8.1 Investigaciones termodinámicas con bacterias (incluidas Archaea y Monera)
20.8.2 Aplicaciones en investigaciones de organismos unicelulares fotosintéticos
20.9 Conclusiones
20.10 Autoevaluación
20.11 Referencias bibliográficas

Capítulo 21. Consideraciones Termodinámicas en el Proceso de Generación de Hidrocarburos
21.1 Introducción
21.2 Procesos de sedimentación y de acumulación de la materia orgánica
21.3 Materia orgánica
21.3.1 Naturaleza de la materia orgánica
21.4 Los kerógenos y sus transformaciones
21.4.1 Tipos de kerógeno
21.5 Los procesos de generación de hidrocarburos
21.5.1 Diagénesis
21.5.2 Catagénesis
21.5.3 Metagénesis
21.6 Termodinámica y generación de hidrocarburos
21.6.1 Cinética del kerógeno
21.6.2 Evolución de los modelos cinéticos-termodinámicos
21.6.3 Particularidades de los parámetros cinéticos de los tipos de kerógeno y uso del método gráfico
21.6.4 Alteración del petróleo
21.6.5 Degradación bioquímica
21.7 Pirólisis
21.7.1 Técnicas de pirólisis
21.7.2 Rock-Eval
21.7.3 Pirólisis hidratada
21.7.4 Diferencias entre las técnicas de pirólisis
21.8 Conclusiones
21.9 Autoevaluación
21.10 Referencias bibliográficas

Capítulo 22. La Tierra primitiva: Una perspectiva termodinámica sobre el origen de la vida
22.1 Introducción
22.2 Antecedentes
22.3 ¿Qué es la vida?
22.4 Termodinámica y origen de la vida
22.4.1 Termodinámicas de sistemas biológicos
22.4.2 Primera y Segunda Ley de la Termodinámica
22.4.3 Sistemas irreversibles
22.5 Termodinámica del metabolismo
22.5.1 Metabolismo y energía de mantenimiento
22.5.2 Cuanto mínimo de energía

22.5.3 Potencia metabólica
22.6 La Tierra del Hadeano
22.6.1 Ambientes prebióticos
22.6.2 Interacciones minerales primitivas
22.6.3 Posibilidades termodinámicas en el Hadeano
22.7 Conclusiones
22.8 Autoevaluación
22.9 Referencias bibliográficas

Capítulo 23. Transferencia de calor en ductos petroleros
23.1 Introducción
23.2 Modos de transferencia de calor
23.2.1 Conducción
23.2.2 Convección
23.2.3 Radiación
23.3 Resistencia térmica y coeficiente global de transferencia de calor
23.3.1 Resistencia eléctrica vs. Resistencia térmica
23.3.2 Resistencias térmicas por conducción, convección y radiación
23.3.3 Circuitos térmicos
23.3.4 Coeficiente global de transferencia de calor
23.4 Modelo de transferencia de calor en ductos
23.4.1 Consideraciones
23.4.2 Balance de materia
23.4.3 Balance de cantidad de movimiento
23.4.4 Balance de energía
23.4.5 Ecuación de balance de energía en términos de la temperatura
23.5 Problema tipo
23.5.1 Planteamiento
23.5.2 Estrategia de solución
23.6 Conclusiones
23.7 Autoevaluación
23.8 Referencias bibliográficas

Capítulo 24. La Termodinámica y la Tectónica de Placas
24.1 Introducción
24.2 Antecedentes
24.3 Definiciones y componentes del planeta Tierra de acuerdo con su composición química elemental
24.4 Definiciones y componentes del planeta Tierra de acuerdo con sus propiedades físicas-mecánicas
24.5 Principales placas tectónicas
24.6 Placas tectónicas de México
24.7 Termodinámica y tectónica de placas
24.7.1 Límites entre placas tectónicas
24.7.1.1 Márgenes divergentes
24.7.1.2 Márgenes convergentes
24.7.1.3 Sistemas de fallas transformantes (Bordes pasivos)

24.7.1.4. Hot Spots (puntos calientes) y magmatismo
24.8 Riesgos geológicos y recursos naturales
24.9 Conclusiones
24.10 Autoevaluación
24.11 Referencias bibliográficas

Capítulo 25. Efecto de los cambios de temperatura en pruebas de presión en yacimientos petroleros
25.1 Introducción
25.2 Pruebas de variación de presión
25.3 Antecedentes del flujo isotérmico y no isotérmico en el pozo
25.4 Análisis de sensibilidad
25.5 Conclusiones
25.6 Autoevaluación
25.7 Referencias bibliográficas

Capítulo 26. Termodinámica y Seres Vivos: El Estudio del Metabolismo de los Dinosaurios
26.1 Introducción
26.2 Metabolismo y su relación con la termodinámica
26.2.1 Conceptos básicos
26.2.2 El metabolismo como sistema termodinámico
26.3 Evolución y termodinámica
26.4 Metabolismo de los dinosaurios
26.5 Conclusiones
26.6 Autoevaluación
26.7 Referencias bibliográficas

Capítulo 27. Importancia de la termodinámica en la administración Integral de proyectos petroleros
27.1 Introducción
27.2 Definiciones
27.3 Administración Integral de Proyectos Petroleros
27.4 La ingeniería petrolera y la termodinámica
27.4.1 Termodinámica en la Ingeniería de Yacimientos
27.4.1.1 Comportamiento de fase
27.4.1.2 Estudios PVT
27.4.1.3 Recuperación Secundaria y Mejorada
27.4.2 Termodinámica en la Ingeniería de Perforación
27.4.2.1 Diseño de pozos
27.4.2.2 Sistema de circulación del fluido de perforación
27.4.3 Termodinámica en la Ingeniería de Producción
27.4.3.1 Sistemas Artificiales de Producción (SAP)
27.4.3.2 Flujo multifásico en tubería
27.4.3.3 Precipitación y depósitos de parafinas y asfaltenos
27.5 Conclusiones

27.6 Autoevaluación
27.7 Agradecimientos
27.8 Referencia bibliográficas

Capítulo 28. La ventilación de minas subterráneas, una aplicación de la termodinámica en la carrera de Ingeniería de Minas y Metalurgia

28.1 Introducción
28.2 Clima y confort humano
28.3 Psicrometría del aire
28.4 Ventilación Natural y Ventilación Mecánica
28.5 Normas oficiales y parámetros de cumplimiento
28.6 Conclusiones
28.7 Autoevaluación
28.8 Referencias bibliográficas

Capítulo 29. La Termodinámica en la Recuperación Mejorada del Petróleo. El Balance de Energía para el Método de la Combustión in-situ

29.1 Introducción
29.2 Ecuaciones fundamentales
29.3 Caso de aplicación. Simulación de tubo de combustión
29.3.1 Ecuaciones gobernantes
29.4 Conclusiones
29.5 Autoevaluación
29.6 Referencias bibliográficas

Capítulo 30. Procesos de Combustión

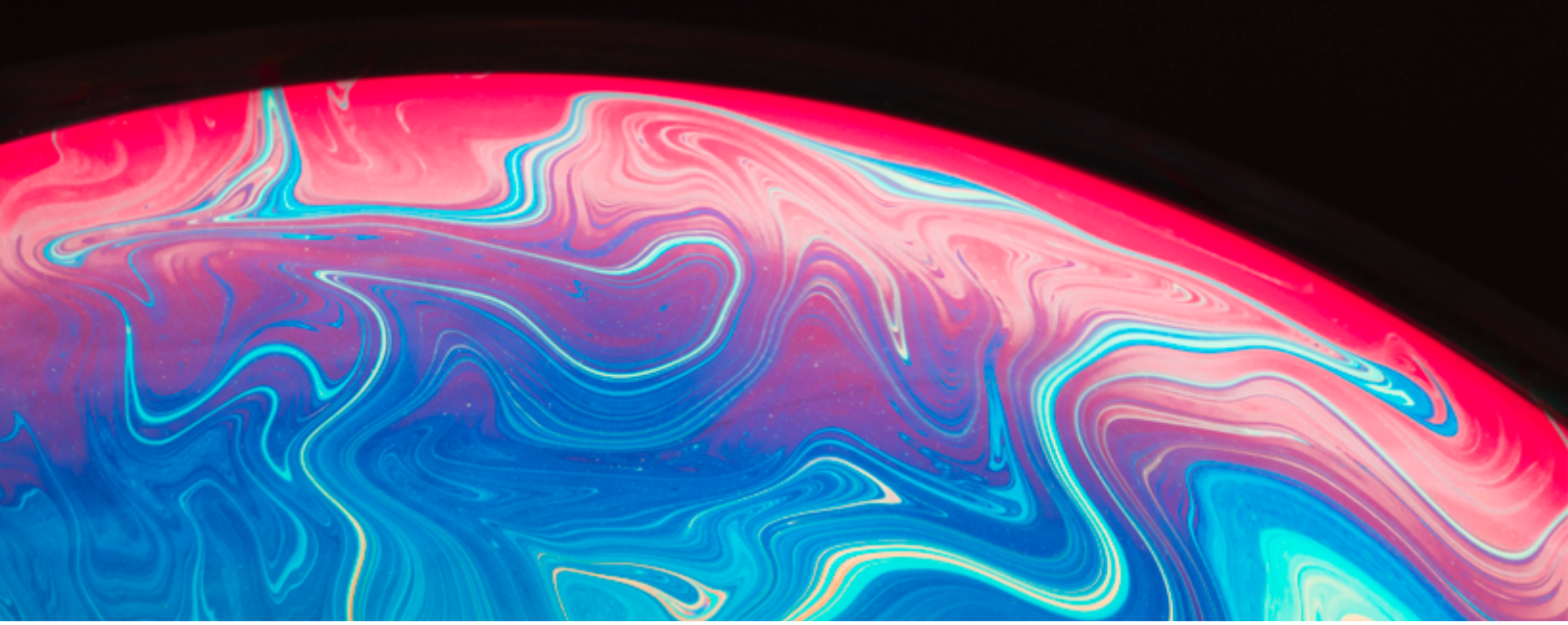
30.1 Introducción
30.2 Combustión y factores de combustión
30.2.1 Tipos de combustión y sus características
30.2.2 Reacción de combustión
30.3 Termodinámica de combustión
30.3.1 Estequiometría en mezclas
30.3.2 Calor de formación y reacción
30.3.3 Valor de calentamiento
30.3.4 Temperatura de flama adiabática y límite de inflamabilidad
30.4 La combustión en las Ciencias de la Tierra: análisis sobre casos de estudio
30.5 Autoevaluación
30.6 Referencias bibliográficas

Capítulo 31. Termodinámica en la Fundición

31.1 Introducción
31.2 Aspectos fundamentales
31.2.1 Fundición
31.2.2 Historia breve
31.2.3 Tipos de fundiciones

31.2.4 Clasificación de los sistemas de fundición
31.3 Fundición y parámetros en el proceso de fundición
31.3.1 Calentamiento del metal
31.3.2 Vaciado del metal fundido
31.3.3 Análisis del vaciado
31.3.4 Solidificación y enfriamiento de moldes
31.3.5 Contracción
31.4 Procesos de fundición y sus características
31.5 Termodinámica de la fundición
31.6 Aplicaciones
31.6.1 ¿Cómo se involucra la fundición en el proceso de obtención del plomo?
31.6.2 ¿Cómo se involucra la fundición en el proceso de menas de cobre a escala industrial?
31.7 Ejercicio resuelto
31.8 Conclusiones
31.9 Autoevaluación
31.10 Referencias bibliográficas

Apéndices



UNIDADES TEÓRICAS Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Capítulo 1

Conceptos fundamentales y la Ley Cero de la Termodinámica

Genaro Muñoz Hernández

Sumario

1.1 Introducción
1.2 Campo de estudio de la termodinámica clásica
1.3 Sistemas termodinámicos cerrados y abiertos
1.4 Propiedades macroscópicas de las sustancias
1.5 Equilibrio termodinámico. Volumen, volumen específico, densidad, densidad relativa y peso específico
1.6 Presión. Gradiente de presión – Ecuación fundamental de la hidrostática
1.7 Modelo matemático que representa la relaciona entre los valores experimentales de presión y la profundidad en un fluido en reposo
1.8 Temperatura. Ley cero de la Termodinámica y equilibrio térmico
1.9 Escalas de temperatura y propiedades termométricas
1.10 Postulado de estado y procesos casiestáticos: isobáricos, isométricos, isotérmicos, adiabáticos y politrópicos
1.11 Diferenciales exactas e inexactas
1.12 Conclusiones
1.13 Autoevaluación
1.14 Referencias bibliográficas

1.1 Introducción

El presente apartado abarcará los conceptos fundamentales y la Ley Cero de la Termodinámica, las definiciones de presión, presión absoluta, presión relativa (manométrica y vacuométrica), la variación de la presión en los fluidos estáticos, la temperatura, la relación de las diversas escalas de temperatura, las condiciones de equilibrio de un sistema según sus restricciones y las características distintivas de las propiedades de las sustancias.

Partimos del entendimiento de que la termodinámica es la ciencia que trata de las transformaciones de la energía y de las relaciones entre las propiedades físicas de las sustancias afectadas por dichas transformaciones (Wark, 2001).

1.2 Campo de estudio de la termodinámica clásica

La Termodinámica es la ciencia que aborda los procesos a través de los cuales se efectúan las transformaciones de una forma de energía a otra, así como del estudio de las propiedades físicas de las sustancias involucradas en dichas converciones energéticas.

Está firmemente sustentada en la experimentación y se ha desarrollado a partir de cuatro leyes fundamentales. Leyes de la termodinámica, también denominadas “principios”, debido a su carácter restringido.

Las leyes de la Termodinámica no se pueden verificar en forma directa y exhaustiva por determinados experimentos. Ellas representan generalizaciones obtenidas a partir de experimentos restringidos y su validez se establece por la experiencia; es decir, a partir del hecho de que todas las consecuencias derivadas de ellas han podido ser verificables experimentalmente.

1.2.1 Orígenes de la Termodinámica

La Termodinámica, como muchas disciplinas, surge de procedimientos empíricos que dieron como resultado algunos dispositivos muy útiles en la vida humana. Presenta un comportamiento especial pues sus inicios son nebulosos y en la actualidad, tiene vital importancia en la descripción de las transformaciones de la energía y su utilización en procesos industriales. Sobre todo, es fundamental para explicar y procesar transformaciones en el ambiente relacionadas con el problema de la contaminación.

Su origen se ubica en el momento en el que el hombre se interesa en el movimiento producido por la energía que proporciona el vapor de agua. El objetivo primordial fue el perfeccionamiento de las máquinas que hacen más fácil el trabajo al reemplazar el trabajo manual por equipamiento y sistemas que permiten producir con mayor calidad y rapidez, e impactando favorablemente la economía de los pueblos. Ejemplifican esta aseveración los sistemas de bombeo de aguas desde el interior de las minas y el transporte. En la actualidad se han incorporado a esta disciplina nuevas áreas relacionadas con los motores de combustión interna y la aeronáutica, además de la construcción de calderas de grandes dimensiones. En consecuencia, se han presentado inconmensurables logros en la combinación de máquinas térmicas y la Termodinámica.

Los avances de la Termodinámica, desde de las primitivas máquinas térmicas se ubican en tres etapas: la empírica, la tecnológica y la científica.

1.2.1.1 Etapa empírica

El origen de la termodinámica está ligado a eventos casuales considerados experiencias que fueron modificándose con el paso del tiempo. Las primeras máquinas no fueron propiamente experiencias de laboratorio y se les dio seguimiento por mera curiosidad. Otras fueron diseñadas con propósitos prácticos como la creación de movimientos autónomos, sin la participación evidente del hombre o de un animal de carga.

Se ha considerado a la eolípila de Herón (10 d.C. - 70 d.C.) como la primera máquina térmica de la historia, aunque durante mucho tiempo no fue científicamente estudiada y sirvió sólo como juguete o para entretenimiento. En 1629 Giovanni Branca diseñó una máquina capaz de realizar un movimiento obtenido del impulso que producía una rueda de vapor que salía por una tubería, empero, no existe certeza acerca

de la construcción física de ese artefacto. No obstante, es evidente que puede ser estimado como un primer intento de las que hoy son las turbinas de acción.

La máquina de Savery (mejorada en 1712 por Thomas Newcomen) se considera la primera aplicación del trabajo mediante la fuerza del vapor, Consiste en un cilindro conectado mediante una cañería a la fuente de agua que debía ser bombeada, se llenaba de vapor y era cerrada la válvula de retorno. Al enfriarse el vapor, se producía condensación, fenómeno que generaba un vacío que permitía el ascenso del agua.

1.2.1.2 Etapa tecnológica

En esta etapa observamos la intencionalidad de construir máquinas propiamente dichas, poseedoras de partes móviles y capaces de aumentar la magnitud del vacío para desplazar más agua. A esta categoría pertenece la máquina de vapor de Thomas Newcomen, la cual contenía partes móviles, fue construida en 1712 y la más notable innovación más notable consistía en la utilización de vacío en un cilindro que permitía mover un pistón que, a su vez, proveía de movimiento a un brazo de palanca que actuaba sobre una bomba convencional de las llamadas aspirante-impelente. Así fue considerado el primer mecanismo alternativo del que se tiene conocimiento y con él comienza la historia de las máquinas térmicas.

La máquina de Newcomen presenta la ventaja de producir un movimiento oscilatorio, el cual admite usarla para otros servicios que requieren movimiento alternativo, es decir, de vaivén. En esa época no existían métodos que permitieran medir la potencia desarrollada por las máquinas, ni unidades de comparación de su rendimiento. Son referente las condiciones en las que un dispositivo funcionó en una mina en Francia: el cilindro de 76 [cm] de diámetro y poseía 2.7 metros de altura. Con él se realizó un trabajo de desagote en el curso de 48 horas, equivalente al desarrollado por 50 hombres y 20 caballos, durante una semana, en turnos de 24 horas.

El ingeniero inglés John Smeaton (1742-1792) perfeccionó dicho mecanismo para satisfacer una solicitud de Catalina II de Rusia: había que bombear agua a los diques secos del fuerte de Kronstadt. La tarea realizada con molinos de viento de 100 metros de altura demoraba un año y la máquina de Smeaton la realizó en dos semanas. Las mejoras consistieron en la optimización de los mecanismos y los cierres de válvulas.

Por su parte, James Watt (1736-1819) se propuso estudiar la magnitud del calor involucrado en el funcionamiento de la máquina, lo que permitiría evaluar su rendimiento. El mayor obstáculo que encontró este investigador fue el desconocimiento de los valores de las constantes físicas involucradas en el proceso. A raíz de ello debió realizar un proceso de mediciones para establecer datos confiables. Sus mediciones experimentales le permitieron verificar que la máquina de Newcomen sólo aprovechaba un 33 % del vapor consumido para realizar el trabajo útil.

1.2.1.3 Etapa científica

Sadi Carnot (1796-1832) es reconocido como el fundador de la Termodinámica al categorizarla como disciplina teórica. Sus escritos fueron ignotos durante 25 años hasta que el físico Lord Kelvin retomara y diera relevancia a las propuestas contenidas en ellos.

Los fundamentos de esta disciplina siempre han existido, pero como sapiencia se instaura cuando Thomas Savery, en 1697, y Thomas Newcomen, en 1712, construyeron las primeras máquinas de vapor exitosas, a pesar de ser lentas y poco eficientes. A partir de ellas se abrió el camino para el desarrollo de la Termodinámica como ciencia.

Las leyes primera y segunda fueron configuradas a partir del año 1850 con los trabajos de William Rankine, Rudolph Clausius y Lord Kelvin. El término “termodinámica” fue utilizado primeramente, en una publicación de Lord Kelvin, en 1849, y William Rankine escribió un texto pionero en 1849, siendo profesor de la Universidad de Glasgow.

Actualmente se ha logrado mejorar notablemente el funcionamiento de las máquinas térmicas a partir de las teorías propuestas por Clausius, Kelvin y Carnot. La variedad de máquinas térmicas va desde las grandes calderas de las centrales nucleares hasta los motores cohete que impulsan los satélites artificiales, pasando por el motor de explosión, las turbinas de gas, las turbinas de vapor y los motores de retropropulsión.

Habiendo tenido un origen empírico, como muchas secciones del conocimiento, la termodinámica interactúa con otras disciplinas como la química, la biología, la geología, la geofísica, etc. Con Watt inicia el perfeccionamiento de la tecnología, se plasman y comprenden sus principios básicos y se identifican las variables que intervienen en el funcionamiento de una máquina; así mismo, es introducida la unidad para medir la potencia y así propiciar la comparación entre sistemas.

1.3 Sistemas termodinámicos cerrados y abiertos

Un sistema termodinámico es una región del espacio o una cantidad de materia delimitada por una superficie arbitraria, seleccionada para llevar a cabo un análisis del tipo termodinámico. Si la cantidad de materia dentro de dicha región es constante y no intercambia masa con los alrededores, se denomina cerrado. En un sistema **cerrado**, también llamado **masa de control**, se permite que la energía cruce las fronteras del sistema y que la sustancia cambie su composición química mientras permanezca dentro de las fronteras. Si la masa y la energía se intercambian entre el sistema y sus alrededores, el sistema se denomina **abierto**, también nombrado volumen de control y a su frontera, **superficie de control**.

La superficie que delimita el sistema termodinámico es conocida como **frontera** y es la región que separa a un sistema de sus alrededores. Dicha frontera puede ser real o imaginaria, puede hallarse en reposo o en movimiento y puede variar de tamaño o forma.

La selección de la frontera constituye un requisito fundamental cuando se llevan a cabo análisis termodinámicos, ya que una selección inapropiada puede requerir análisis físicos y matemáticos más complicado que lo que se realizarían si la frontera fuese elegida de manera correcta, por supuesto. Consideremos, como ejemplo, el análisis de un gas dentro de un sistema cilindro-émbolo. Si se considera como sistema al gas encerrado, el análisis termodinámico tendría que abarcar la variación en las propiedades físicas del cilindro y del émbolo, además del gas, por lo que la elección correcta del sistema es sólo el gas. Las fronteras corresponden al cilindro y al émbolo.

Las fronteras pueden ser clasificadas en función de las interacciones que puedan surgir entre un sistema y su entorno.

Flujo de masa:	permeable	(sí lo permite)
	Impermeable	(no lo permite)
Influencia	rígida móvil o elástica	(sí lo permite)
Mecánica	rígida inmóvil	(no lo permite)
Influencia térmica	diatérmica	(sí lo permite)
	adiabática	(no lo permite)

La frontera (pared) es el límite que señala la superficie de contacto que comparten el sistema y su entorno. Se supone, idealmente, que la frontera tiene un espesor nulo, por lo que no contiene ni masa ni ocupa ningún volumen en el espacio. La frontera o límite de un sistema puede estar fijo o ser móvil.

El término entorno o alrededores se reduce a la región específica que interacciona de alguna manera con el sistema y tiene, por tanto, una influencia sobre él que puede cuantificarse.

La importancia de los conceptos de sistemas cerrado y abierto, así como el de frontera son de vital importancia en Ciencias de la Tierra y un ejemplo para esta área es un yacimiento petrolero, el cual se visualiza como una acumulación anómala de un material en un área geográfica que, en consecuencia, podemos considerarlo como un sistema. De manera formal se entiende por yacimiento a una unidad de volumen limitado que se caracteriza por ser poroso y permeable, además de contener hidrocarburos en fase líquida y/o gaseosa. También se acostumbra a citar al yacimiento como:

> “Sitio donde se halla naturalmente un recurso natural como vapor de agua, hidrocarburos o minerales”
>
> “Un sistema también puede ser homogéneo o heterogéneo. Un sistema homogéneo contiene únicamente una sola fase, mientras que uno heterogéneo contiene más de una”

Un yacimiento de hidrocarburos debe presentar 6 componentes básicos:

- Fuente, roca generadora y generación de hidrocarburos
- Camino migratorio, conocido como migración
- Trampa
- Almacenaje o porosidad (roca almacenadora)
- Transmisibilidad o permeabilidad
- Sello (frontera)

Estos sistemas pueden contener:

- Combustibles o energéticos (carbón, aceite, gas o aceite-gas).
- Materiales no metálicos o industriales (arcillas, rocas ornamentales, minerales refractarios, abrasivos, absorbentes, lubricantes, entre otros).
- Materiales metálicos (Incluye todos los minerales de los que se extraen oro, plata, plomo, zinc, etc.).

El entorno dependerá del tipo de yacimiento que ahí se encuentre. No son idénticas las condiciones del entorno de un yacimiento de material sólido que el de un yacimiento con material líquido. Por ejemplo un yacimiento de recursos naturales que se encuentra en el subsuelo está sujeto al gradiente geotérmico natural del sistema Tierra, en el cual se incrementa la temperatura con la profundidad, así como la presión (presión litostática o presión de sobrecarga).

> "Cualquier análisis termodinámico comienza con la selección del sistema, sus fronteras y su entorno".

El análisis de procesos termodinámicos incluye el estudio de las transferencias de masa y energía a través de las fronteras del sistema. Cuando ni la masa ni la energía atraviesan la frontera, el sistema es conocido como **sistema aislado**, caso particular del **sistema cerrado**. Aun en flujo en tuberías se puede encontrar un sistema cerrado si las fronteras acompañan siempre a la sustancia. En las figuras 1.1 se muestran algunos sistemas cerrados y sus fronteras. En la figura 1.1a) se presenta una tubería con un fluido circulando, un globo con gas y una tubería sujeta a presión, mientras que en la figura 1.1b) se muestra una cámara magmática en una zona volcánica.

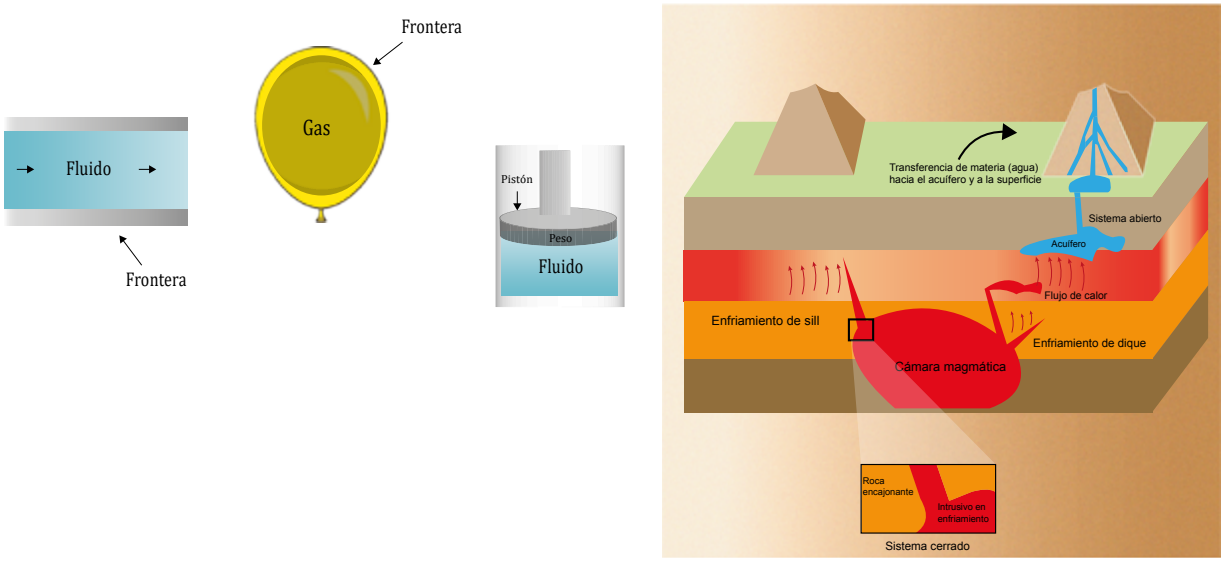


Figura 1.1. Casos particulares de sistemas cerrados. a) b) Cámara magmática.

1.3.1 Sistema de yacimiento cerrado

Un sistema de **yacimiento cerrado** es aquél que interactúa con su entorno sin intercambio de materia; es decir, no existe una extracción de recursos que transfiera materia del sistema al entorno o del entorno al sistema. Simplemente existe una interacción energética que puede ser, por ejemplo, la radiactividad, producida por algunos minerales que contienen uranio o torio.

Otro caso puede ser el de un yacimiento geotérmico, zona del subsuelo que cuenta con una fuente importante de calor que puede ser aprovechado para calentar agua y aplicarlo en la generación de energía eléctrica si la temperatura lo permite. Si la temperatura es menor, este recurso es adecuado para su utilización en balnearios o algunos centros de recreación.

1.3.2 Sistema de yacimiento abierto

Un sistema de yacimiento abierto es aquél que interactúa con su entorno al extraer los recursos. Se trata de una transferencia de materia; sin embargo, la interacción con la energía podría no manifestarse, a menos que energía en forma de calor sea transferida del entorno al sistema.

Los procesos de extracción de recursos en yacimientos abiertos corresponden a todos los concernientes a la industria minera, petrolera y geotérmica. Identificamos de manera específica la extracción de minerales, petróleo o gas natural, carbón, vapor de agua o todo recurso tangible en el sistema o yacimiento.

1.4 Propiedades macroscópicas de las sustancias

Después de seleccionar el sistema termodinámico y sus fronteras, es muy importante describir su evolución en términos cuantitativos; es decir, mediante la aplicación de fórmulas matemáticas que permitan predecir su comportamiento en el tiempo. Para ello, es necesario conocer cómo cambian las propiedades termodinámicas macroscópicas del sistema a medida que evoluciona. Para que el sistema esté perfectamente definido, es menester que cada una de estas propiedades tenga un valor claramente definido en un estado específico y que sea independiente de cómo el sistema llegó a dicho estatus. Desde este punto de vista, una propiedad se define como cualquier cantidad que sólo depende del estado del sistema, pero no de su trayectoria.

Definimos como **sustancia pura** a aquélla cuya estructura química es única. Verbigracia, el agua identificada como H_2O en cualquiera de sus tres fases: sólida, líquida y gaseosa. Por su parte, **propiedad** es toda característica observable y medible (directa o indirectamente) de un sistema. Una propiedad puede ser **intensiva** o **extensiva**.

1.4.1 Propiedad extensiva

Si el valor de una propiedad es igual a la suma de los valores de las partes del sistema, se denomina **extensiva**.

Son extensivas la masa, el volumen y el peso, entre otras.

1.4.2 Propiedad intensiva

Es aquélla que tiene en cualquier parte de un sistema homogéneo, el mismo valor que en la totalidad del sistema mismo.

Son intensivas la temperatura, la presión, la densidad, el color, el sabor, el olor, etc.

1.4.3 Propiedad específica

Es obtenida al dividir por la masa o magnitud del sistema a la propiedad extensiva.

Una propiedad específica se comporta como propiedad intensiva.

Generalizando son propiedades el volumen, la masa, el color, el olor, el sabor, la velocidad, la densidad, el calor específico, la forma, etc.

Para averiguar qué propiedad es intensiva o extensiva debe ser aplicado el siguiente proceso:

1. Identificar la propiedad que será analizada.
2. Medir el valor de dicha propiedad en un sistema definido.
3. Dividir dicho sistema en varias partes.
4. Medir el valor de la propiedad en cada una de sus partes.
5. Concluir a partir de lo observado.

Entonces, para saber si una variable macroscópica x de un sistema es intensiva o extensiva, debemos considerar si el sistema se divide en dos partes iguales o distintas. Si denotamos con x_1 y x_2 a los valores correspondientes a la variable x en cada uno de los subsistemas, se dice que x es intensiva si x_1 es igual a x_2 y extensiva sí $x = x_1 + x_2$.

En muchos problemas de ingeniería, se desconoce la masa de la sustancia. Por lo tanto, es conveniente determinar las magnitudes extensivas por unidad de masa, en cuyo caso se trata de variables específicas. En general, se emplean letras mayúsculas para las variables extensivas y letras minúsculas para las variables específicas. Así, por ejemplo, el volumen específico, la energía interna específica y la entalpía específica se representan como:

$$v = \frac{V}{m}, \qquad u = \frac{U}{m}, \qquad h = \frac{H}{m}$$

donde m representa la masa de la sustancia y las letras mayúsculas las correspondientes variables extensivas.

Observamos que las variables específicas son, en realidad, variables intensivas del sistema.

Ejemplo.

900 gramos de agua líquida a $80[°C]$ se evaporan por completo a una presión de $1.0133[bar]$. El cambio del volumen estará determinado de la siguiente manera:

Datos:

$$T_{inicial} = 80[°C]$$

$$m_{H_2O} = 900[g] = 0.9[kg]$$

$$f \rightarrow g$$

$$P = 1.0133\ [bar]$$

Incógnita:

$$\Delta V = ¿?$$

Solución.

$P = 1.0133[bar]$. En tablas de saturación: $v_g = 1.673[\frac{m^3}{kg}]$

$T_{inic} = 80[°C]$. Tabla de saturación $v_{inic} = 1.0291 \times 10^{-3}[\frac{m^3}{kg}]$

$$\Delta V = m_{H_2O}(v_g - v_{inic})$$

$$\Delta V = 0.9[kg]\left(1.673[\frac{m^3}{kg}] - 1.0291 \times 10^{-3}[\frac{m^3}{kg}]\right)$$

$$\Delta V = 1.50477[m^3]$$

Ejercicio.

Indique si la frase coincide con el comportamiento de una propiedad extensiva o intensiva:

a) La suma algebraica de dos cantidades extensivas.

b) El cociente de dos cantidades extensivas.

c) El producto es de dos cantidades intensivas.

d) La derivada de dos cantidades intensivas.

e) La derivada de dos cantidades extensivas.

f) La derivada de una cantidad extensiva respecto de una intensiva.

g) La derivada de una cantidad intensiva respecto de una extensiva.

Ejercicio.

La energía interna de dos moles de un cierto sistema que contiene solo un componente presenta una dependencia con respecto a la presión y al volumen dada por la siguiente expresión:

$$U = APV^2$$

Donde:

$$A = 10\ [cm^{-3}]$$

a) Compruebe que al duplicar el sistema, el volumen, la energía interna y la cantidad de sustancia también se duplican, pero no la presión, la cual permanece constante.

b) Determine la relación funcional que hay entre la energía interna, la presión y el volumen para una cantidad de sustancia arbitraria.

$$R: U = \frac{BPV^2}{n},\ \ B = 20\ [cm^{-3}]$$

El valor de la integral de una diferencial exacta entre cualesquiera dos puntos es independiente de la trayectoria elegida para ir de un punto a otro. Esto implica que el valor de la integral esté en función solamente de los estados inicial y final del proceso, es decir, como el valor de la función en el estado final menos el valor de la función en el estado inicial. Las funciones que satisfacen esta condición se llaman funciones de estado.

Por otra parte, el valor de la integral de una diferencial que no es exacta depende de la trayectoria de integración. Las funciones que satisfacen esta condición se llaman funciones de trayectoria.

Ejercicio.

Considere las siguientes trayectorias en un diagrama $W - Z$:

a) Demuestre, mediante las integrales correspondientes que la función ZW es una función de estado, es decir, que adquiere el mismo valor independientemente si se elige la trayectoria $1 - 2 - 4$ o la trayectoria $1 - 3 - 4$.

$$\int_1^4 (ZdW + WdZ)$$

Una propiedad de un sistema es cualquier cantidad cuyo cambio, cuando el sistema evoluciona de un estado a otro, depende solamente del valor de esa cantidad en el estado inicial y del valor de esa cantidad en el estado final. Esto significa que la diferencial de cualquier propiedad es una diferencial exacta. Inversamente, cualquier función termodinámica que es una diferencial exacta debe representar la

diferencial de una propiedad, ya que satisface la condición de ser una cantidad cuyo cambio está asociado solamente a los valores que adquiere dicha función en el estado inicial y final, respectivamente.

1.5 Equilibrio termodinámico. Masa, volumen, volumen específico, densidad, densidad relativa y peso específico

El estado de un sistema es la condición que éste guarda, sistema descrito por el valor de sus propiedades.

Un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico si no es capaz de experimentar un cambio finito, espontáneo, hasta otro estado, sin un cambio finito del estado en su entorno. Por tanto, un sistema en equilibrio estable no puede cambiar su estado sin una interacción con su entorno, como se muestra en la figura 1.2.

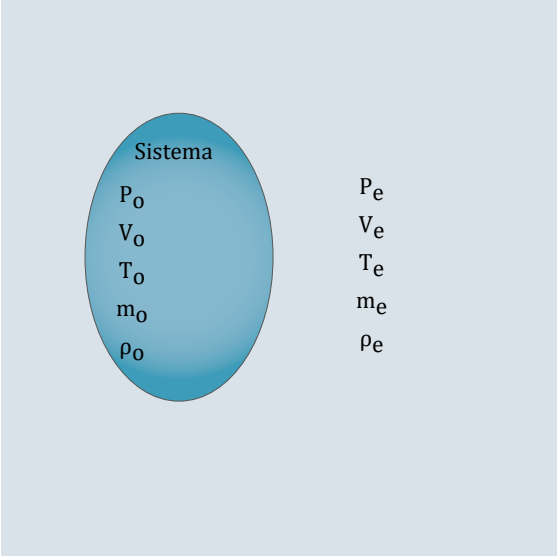


Figura 1.2. Relación entre el sistema y su entorno.

Al transcurrir el tiempo "t", observamos que las propiedades del sistema y lasde su entorno podrían cambiar o mantenerse constantes, por lo cual el estado de equilibrio depende de los cambios en las propiedades, siendo consecuencia el cambio en el sistema debido al entorno o viceversa.

P_o = cte. ⇒ Pe = cte.

V_o = cte. ⇒ Ve = cte.

T_o = cte. ⇒ Te = cte.

T_o ↗ sube o ↘ baja ⇒ T_e (muy poco)

Resulta conveniente rememorar las definiciones y significados de algunas de las propiedades termodinámicas más importantes:

1.5.1 Masa (m)

Con forme a la 2ª Ley de Newton un cuerpo sometido a la acción de un sistema de fuerzas sufrirá una aceleración proporcional a la resultante del sistema de fuerzas y a una propiedad del cuerpo llamada **masa**. Tengamos presente, también, que la inercia es la resistencia de los cuerpos a cambiar su estado de reposo o de movimiento rectilíneo uniforme. Por consiguiente, podemos definir a la masa de un cuerpo como la medida de su inercia o como la fuerza por unidad de aceleración. Sin embargo, en Termodinámica resulta de utilidad considerar a la masa como la cantidad de materia de un cuerpo,

concepto justificable desde el punto de vista de la Mecánica Clásica, la cual establece que la masa de las partículas no varía con su velocidad y que la masa total de un sistema formado por partículas es igual a la suma de las masas de las partículas individuales.

La masa es una propiedad extensiva que depende del tamaño del sistema: al aumentar el sistema, aumenta la masa, y al disminuir el sistema disminuye la masa.

Recordemos que el kilogramo es la unidad de masa en el Sistema Internacional, [kg] y que equivale a la masa del prototipo de platino iridiado que se encuentra en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas de París.

1 [kg] = 2.2046 [lb]

Sus dimensiones son [M].

1.5.2 Volumen (V)

Es la medida del espacio, en tres dimensiones, ocupado por un cuerpo.

La unidad básica en el S. I. es el [m^3] y las dimensiones son [l^3]

Para analizar esta propiedad tomemos un sistema formado por 3[kg] y su correspondiente volumen 3[dm^3] de cierta sustancia, representado en la figura 1.3.

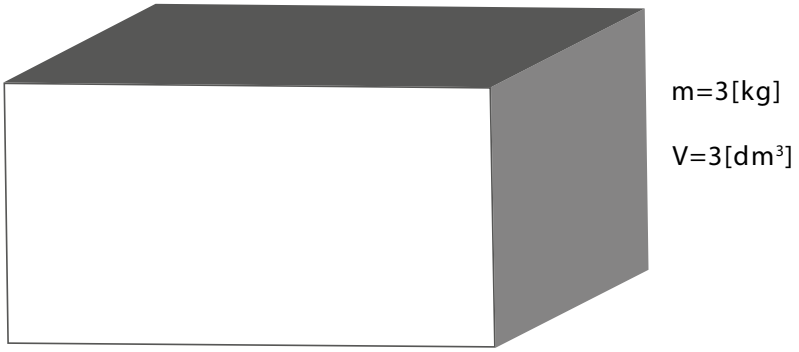


Figura 1.3. Sistema que permite identificar la masa y el volumen.

Dividido en tres partes iguales, como se observa en la figura 1.4

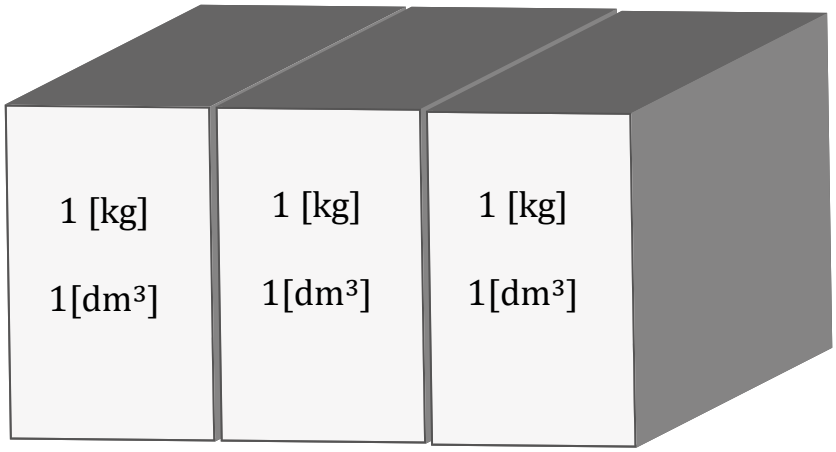


Figura 1.4. División de un sistema para su análisis.

Al graficar, (figura 1.5) se observa la relación de la masa con el volumen:

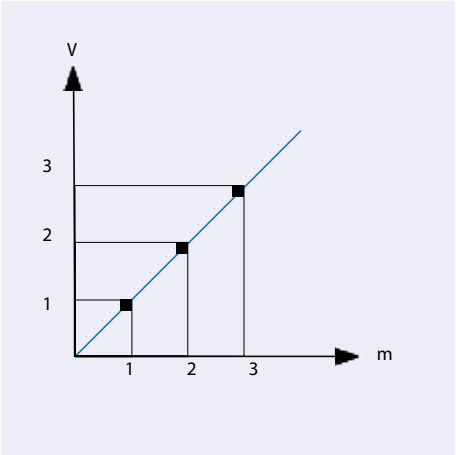


Figura 1.5. Relación entre la masa y el volumen del sistema.

Concluimos que el volumen del sistema depende de la masa. Por definición, el volumen es una propiedad extensiva.

1.5.3 Volumen específico (*v*)

Esta definición alude al volumen por unidad de masa.

Si la materia es homogénea:

$$v \equiv \frac{volumen}{masa} = \frac{V}{m} \quad , \ \{v\} = [\frac{m^3}{kg}],\ [\frac{ft^3}{lb}],\ [\frac{l}{g}] \quad \text{y las dimensiones} \ \ [v] = [\frac{L^3}{M}]$$

Al graficar la masa (m) contra el volumen específico (*v)* observamos que (figura 1.6):

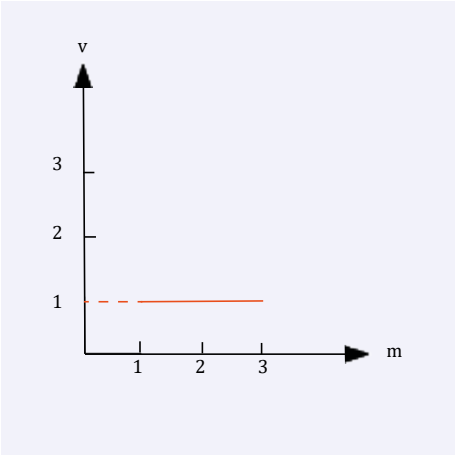


Figura 1.6. Relación entre la masa y el volumen específico.

El volumen específico (propiedad específica) se comporta como una propiedad intensiva.

1.5.4 Densidad (ρ)

Es definida como la masa de una sustancia dividida por el volumen que ocupa. Para sustancias homogéneas,

$$\rho \equiv \frac{masa}{Volumen} = \frac{m}{V} \ , \ \{\rho\} = [\frac{kg}{m^3}],\ [\frac{lb}{ft^3}],\ [\frac{g}{l}] \quad \text{y las dimensiones} \quad [\rho] = [\frac{M}{L^3}]$$

Observemos que la densidad es el inverso del volumen específico.

Se puede demostrar que el inverso de una propiedad intensiva también es una propiedad intensiva.

En consecuencia, la densidad es también una propiedad intensiva.

1.5.5 Densidad relativa (δ)

Al referirnos a líquidos y sólidos, la densidad relativa es la relación de la densidad de cualquier sustancia con la densidad del agua. Si se trata de gases, se liga con la densidad del aire.

En ambos casos, la densidad relativa es adimensional.

De manera general:

$$\delta = \frac{\rho_{interés}}{\rho_{referencia}}$$

Para sólidos y líquidos

$$\delta = \frac{\rho_{interés}}{\rho_{H_2O}}$$

Para gases

$$\delta = \frac{\rho_{interés}}{\rho_{aire}}$$

$$\rho_{referencia}\{\rho_{H_2O} = 998.2\left[\frac{kg}{m^3}\right](20[°C])\ ;\ \rho_{aire} = 1.2\left[\frac{kg}{m^3}\right](1[atm], 20[°C])\}$$

$$\rho_{H_2O} = 1000\left[\frac{kg}{m^3}\right]$$

Para fines prácticos, el profesional deberá tener cuidado en sustituir ambos valores de densidad en las mismas unidades, para que se cumpla la adimensionalidad.

La densidad relativa es una propiedad intensiva.

1.5.6 Peso específico (γ)

Esta noción es definida como el peso de la unidad de volumen de una sustancia.

Para una sustancia homogénea:

$\gamma \equiv \frac{Peso}{volumen} = \frac{W}{V}$ donde $W = mg$ y $\rho = \frac{m}{V}$

$$\gamma = \frac{mg}{V} \quad \Rightarrow \quad \gamma = \rho g$$

$$[\gamma]_u = [\frac{kg\ m}{m^3 s^2}] = [\frac{N}{m^3}]$$

$$[\gamma] = [\frac{M}{L^2 T^2}]$$

El peso específico se comporta como una propiedad intensiva ya que es el producto de una propiedad intensiva (densidad) por una constante del entorno (aceleración gravitacional).

1.5.7 Fuerza ($\bar{F}$)

Es la magnitud que, aplicada sobre un cuerpo, modifica su estado de reposo o movimiento rectilíneo uniforme, de acuerdo con la 2a Ley de Newton.

$\bar{F} = m\bar{a}$ $\quad$ $donde: \quad m = cte.$

$$[\bar{F}]_u = [N] = \left[\frac{kgm}{s^2}\right]$$

Un caso particular de fuerza es el peso. El cual debe ser entendido como el poder con que la Tierra lo atrae hacia su centro.

$$W = mg$$

en donde "*g*" es el valor de la aceleración gravitacional en el lugar donde se localiza el cuerpo del experimento.

$$[W]_u = \left[kg\frac{m}{s^2}\right] = [N]$$

El peso es una propiedad extensiva, ya que es evidente $que\ W \propto m$.

1.6 Presión. Gradiente de presión (Ecuación fundamental de la hidrostática)

La fuerza ejercida por un fluido no se puede medir directamente. Por lo tanto, se utiliza el concepto de **presión**.

La presión (P) en Termodinámica es definida como la capacidad de un sistema para producir una fuerza normal contra una unidad de área; es decir,

$$P \equiv \frac{Fuerza\ normal}{Área} = \frac{F_1}{A} \qquad \left[\frac{N}{m^2}\right] = [Pa](pascal)$$

Por ser el pascal una unidad muy pequeña, es necesario utilizar un múltiplo suyo para facilitar su operación:

1 [bar] = 10^5 [Pa] = 0.987 [atm]

En sistemas formados por fluidos en reposo, la presión es uniforme en todas direcciones alrededor de un volumen elemental.

En un punto dentro de un fluido en reposo, la presión no tiene una dirección preferida. Lo anterior es explicado mediante el principio de Pascal:

> "La presión en un punto dentro de un fluido en reposo se transmite igualmente en todas direcciones"

Conforme a este precepto, establecemos que la presión es una cantidad escalar.

Para un sistema que comprende una columna vertical de un fluido en un campo gravitatorio, la presión hidrostática varía con la profundidad (figura 1.7) aun cuando se presenta una situación de equilibrio estático. Veamos:

$$P = \frac{F}{A}, \qquad F = mg, \qquad m = \rho v, \qquad P = \frac{\rho v g}{A}, \qquad V = A \cdot l$$

Finalmente tenemos que:

$$P = \frac{\rho A \cdot lg}{A} = \rho g l$$

donde:

F es la fuerza aplicada de manera normal.

A es el área o superficie donde se aplica la fuerza.

m es la masa del fluido.

g es la aceleración gravitatoria.

ρ es la densidad del fluido.

l es la longitud de la columna de fluido.

P es la presión.

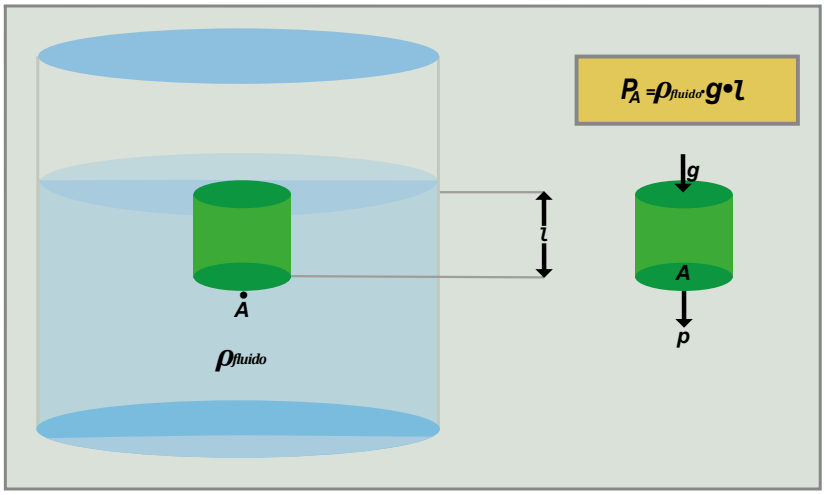


Figura 1.7. Diagrama de presión hidrostática.

La presión es una propiedad termodinámica intensiva y puede ser absoluta o relativa. Las presiones absolutas se encuentran referenciadas a la ausencia de sustancia, es decir, el vacío, mientras que las presiones relativas toman como referencia la presión atmosférica del ambiente, tal como se observa en la figura 1.8.

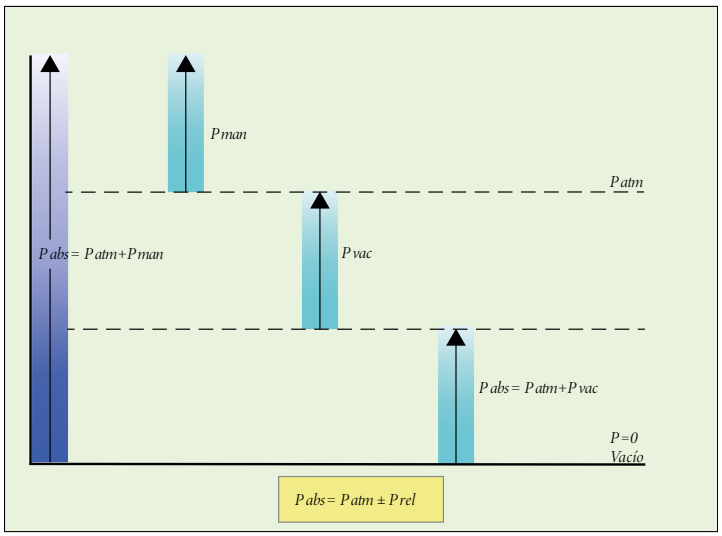


Figura 1.8. Diagrama de escalas de presión.

1.6.1 Gradiente de presión

Al aplicar el gradiente al concepto de presión pretendemos conocer su máxima variación con respecto a las tres dimensiones del espacio en que se analiza; es decir, una derivada espacial.

$$\nabla P = \left(\frac{\partial P}{\partial x}, \frac{\partial P}{\partial y}, \frac{\partial P}{\partial z}\right)$$

Para conocer la variación de la presión debemos considerar al gradiente, el cual se describe como:

$$\underline{\nabla} \cdot P = \frac{\partial P}{\partial x} i + \frac{\partial P}{\partial y} j + \frac{\partial P}{\partial z} k$$

Consideremos un fluido en equilibrio y de él tomemos una porción de volumen en su interior (figura 1.9). Supongamos que tiene la forma de un disco delgado y está en un nivel "*h*" del sistema de referencia, que el espesor del disco es *dh* y que las caras tienen una superficie *A*.

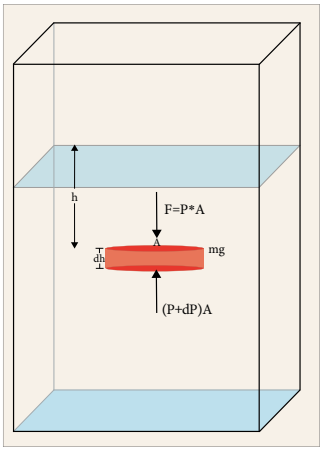


Figura 1.9. Consideraciones para el gradiente de presión.

Observamos el disco en posición horizontal y analicemos la cara superior.

La fuerza que el fluido ejerce sobre dicha cara es:

$$F = PA \qquad \Rightarrow \qquad P = \frac{F}{A}$$

lo cual nos permite concluir que la presión, en cualquier parte de la cara del disco, es similar. Por lo tanto, la presión no varía sobre el plano horizontal x-y y establecemos que:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0$$

Ahora determinaremos el valor de $\frac{\partial P}{\partial z}$ mediante la ecuación fundamental de la hidrostática.

Para el mismo disco consideremos que, estando en equilibrio, la fuerza horizontal resultante es cero, porque el disco no sufre una aceleración horizontal. Las fuerzas horizontales son ocasionadas, únicamente, por la presión del fluido y por simetría, la presión debe ser igual en todos los puntos dentro de un plano horizontal.

Sobre el disco, la fuerza resultante vertical debe ser cero. Las fuerzas verticales se deben a la presión y al peso del fluido sobre sus caras. El balance de fuerzas resulta:

$$-PA + (P + dP)A - mg = 0$$

$$PA - PA + AdP - mg = 0$$

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad \Rightarrow \qquad m = \rho V \qquad V = Adh$$

Entonces:

$$AdP - g\rho Adh = 0$$

$$dP = \rho g dh$$

Si utilizamos un sistema de referencia cartesiano derecho tendremos que:

$$dh = - dz$$

que, al sustituir resulta la ecuación fundamental de la hidrostática:

$$dP = -\rho g \ dz$$

El signo indica que, cuando la posición en *z* aumenta, la presión disminuye, y cuando la posición en *z* disminuye, la presión aumenta.

La figura 1.10 presenta el análisis del sistema:

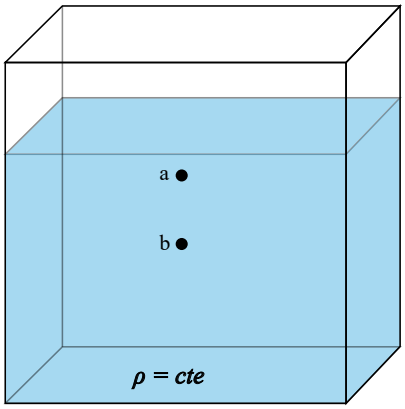


Figura 1.10. Comportamiento de la presión en un fluido en reposo.

Al integrar, obtenemos de la ecuación fundamental de la hidrostática:

$$\int_{P_b}^{P_a} dP = -\rho g \int_{Z_b}^{Z_a} dz \qquad \Rightarrow \qquad P_a - P_b = -\rho g(z_a - z_b) \text{ ..... [A]}$$

Donde: $z_a \rangle z_b \quad \therefore \quad (z_a - z_b)\rangle 0$

$P_a - P_b \langle 0 \quad \Rightarrow \quad P_a \langle P_b$

Situación que permite concluir que el gradiente de presión tiene una componente diferente de cero, (ecuación fundamental de la hidrostática):

$$dP = -\rho g \ dz$$

$\frac{dP}{dz} = -\rho g$ que es igual a $\frac{\partial P}{\partial z}$ ya que $\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0$

Por lo tanto:

$\nabla P = \left(\frac{\partial P}{\partial x}, \frac{\partial P}{\partial y}, \frac{\partial P}{\partial z}\right) = (0,\ 0,\ -\rho g)$ o bien $\nabla P = (0,\ 0,\ -\gamma)$ ya que $\gamma = \rho g$

Dentro de un fluido en reposo con densidad ρ, la presión de todos los puntos "conectados" (pertenecientes al mismo fluido o sistema), como se muestra en la figura 1.11, que están al mismo nivel, es idéntica.

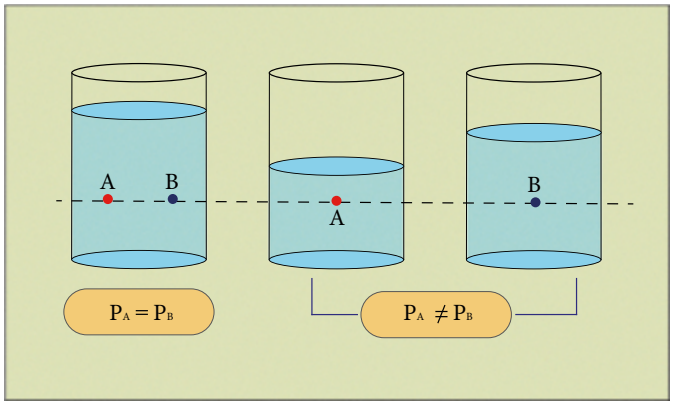


Figura 1.11. Presión al mismo nivel en un fluido.

1.6.2 Hidrostática

Rama de la física que describe la variación de la presión en un fluido sin movimiento o en reposo, tal como se muestra en la siguiente figura (figura 1.12).

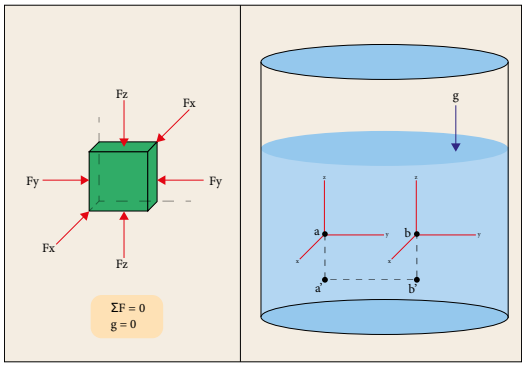


Figura 1.12. Diagrama de presión hidrostática.

Como el fluido se encuentra en reposo, sabemos que $P_a = P_b \therefore P_{a'} = P_{b'}$. Si queremos explicar el cambio en la presión, debemos analizar su razón de cambio.

Sea el sistema mostrado en la figura 1.13.

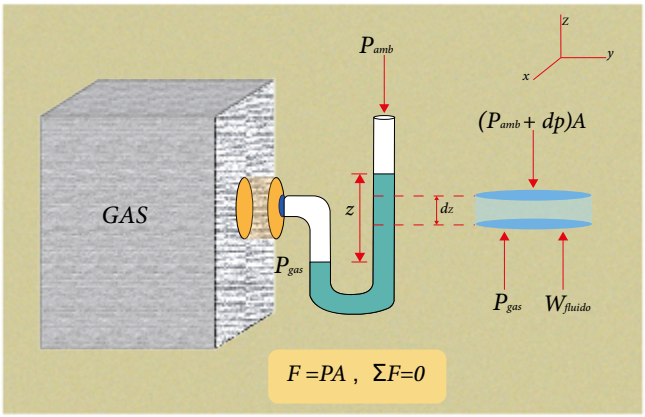


Figura 1.13. Análisis en un manómetro diferencial.

$$P = \frac{F}{A}, \qquad F = PA$$

$$(P_{atm} + dP)A + W - \rho_{gas}A = 0$$

$$W = mg, \qquad \rho = \frac{m}{v}, \qquad m = \rho v$$

$$W = \rho v g = \rho A dz g$$

$$(P_{atm} + dP)A + \rho_{fluido} A dz g - \rho_{gas} A = 0, \qquad \div A$$

$$P_{atm} + dP + \rho_{fluido} dz g - \rho_{gas} = 0$$

$$dP + \rho_{fluido} g dz = 0$$

$$dP = -\rho_{fluido} g dz$$

$$\frac{dP}{dz} = -\rho_{fluido} g$$

Otra manera de analizar la ecuación fundamental de la hidrostática es la siguiente:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\gamma \quad (peso\ específico\ del\ fluido)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = ¿?\ \therefore \frac{\partial P}{\partial z} = -\gamma$$

No depende de la trayectoria (solo depende de la longitud de la columna de fluido).

$$\therefore \frac{\partial P}{\partial z} = -\gamma_{fluido}$$

Veamos el siguiente ejemplo de cálculo de la presión atmosférica a una altitud de $2240[m]$ sobre el nivel del mar considerando que para el aire $P_{atm} v^n = c$ donde v es el volumen específico, además $v_{nm} = 0.8475 \left[\frac{m^3}{kg}\right], P_{nm} = 101.325[kPa], n = 1.4$ y $g = 9.81 \left[\frac{m}{s^2}\right]$.

Datos:

$$z = 2240[m]$$

$$P_{atm} v^n = c$$

$$v_{nm} = 0.8475 \left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

$$P_{nm} = 101.325[kPa]$$

$$n = 1.4$$

$$g = 9.81 \left[\frac{m}{s^2}\right]$$

Incógnita:

$$P_{2240[m]} = ?\ [Pa]$$

Solución:

$$P_{atm} v^n = c \ldots (1)$$

$$dP = -\rho g dz \ldots (2)$$

Despejando v de (1):

$$v^n = \frac{c}{P}$$

$$v = \frac{c^{\frac{1}{n}}}{P^{\frac{1}{n}}} \dots (3)$$

Pero $v = \frac{1}{\rho} \dots (4)$.

Sustituyendo (4) en (3):

$$\rho = \frac{P^{\frac{1}{n}}}{c^{\frac{1}{n}}} \dots (5)$$

Sustituyendo (5) en (2):

$$dP = -g\frac{P^{\frac{1}{n}}}{c^{\frac{1}{n}}}dz$$

$$\frac{dP}{P^{\frac{1}{n}}} = -gc^{-\left(\frac{1}{n}\right)}dz \dots (6)$$

Considerando que $g = cte.$ e integrando (6):

$$\int_{P_{nm}}^{P_1} P^{-\left(\frac{1}{n}\right)}dP = -gc^{-\left(\frac{1}{n}\right)}\int_{z_{nm}}^{z_1} dz$$

$$\frac{P^{-\frac{1}{n}+1}}{-\frac{1}{n}+1}\Big|_{P_{nm}}^{P_1} = -gc^{-\left(\frac{1}{n}\right)}(z_1 - z_{nm})$$

$$\frac{P_{2240[m]}^{\frac{n-1}{n}} - P_{nm}^{\frac{n-1}{n}}}{\frac{n-1}{n}} = -gc^{-\left(\frac{1}{n}\right)}(z_1 - z_{nm}) \dots (7)$$

Sustituyendo (1) en (7) y despejando $P_{2240[m]}$:

$$\frac{P_{2240[m]}^{\frac{n-1}{n}} - P_{nm}^{\frac{n-1}{n}}}{\frac{n-1}{n}} = -g(P_{mn}v_{mn}^{n})^{-\left(\frac{1}{n}\right)}(z_1 - z_{nm})$$

$$P_{2240[m]}^{\frac{n-1}{n}} = -\frac{(n-1)g}{n}(P_{mn}v_{mn}^{n})^{-\left(\frac{1}{n}\right)}(z_1 - z_{nm}) + P_{nm}^{\frac{n-1}{n}}$$

$$P_{2240[m]} = \left(-\frac{(n-1)g}{n}(P_{mn}v_{mn}^{n})^{-\left(\frac{1}{n}\right)}(z_1 - z_{nm}) + P_{nm}^{\frac{n-1}{n}}\right)^{\frac{n}{n-1}} \dots (8)$$

Sustituyendo valores en (8):

$$P_{2240[m]} = \left(-\frac{(0.4)\left(9.81\left[\frac{m}{s^2}\right]\right)}{1.4}\left(\frac{1}{\left((101325[Pa])\left(\frac{1}{1.4}\right)\right)(0.8475[m^3])}\right)(2240[m]) + (101325[Pa])^{\frac{0.4}{1.4}}\right)^{\frac{1.4}{0.4}}$$

$$P_{2240[m]} = 77679.86[Pa]$$

1.6.3 Tipos de presión en yacimientos

La ubicación de los yacimientos en el subsuelo nos permite afirmar que están sometidos a la presión ejercida por los materiales que se encuentran encima de ellos. Las capas se fueron acumulando con el paso del tiempo, aunque algunos fenómenos pueden definir el tipo de presión del yacimiento en estudio.

1.6.3.1 Presión original

En el área petrolera se denomina **presión original** o **inicial de yacimiento** a aquélla a la cual están confinados los hidrocarburos dentro de la formación; es decir, el primer valor obtenido como producto del disturbio de presión ocasionado durante el descubrimiento de dicha formación y el establecimiento de comunicación entre el yacimiento y el pozo.

La presión original del yacimiento puede ser identificada durante o después del proceso de perforación, así como cuando ya se ha construido el pozo.

1.6.3.2 Presión de formación

Es la presión de los fluidos contenidos dentro de los espacios porosos de una roca, por lo que también se le denomina **presión de poro**.

La presión de formación se divide en:

- Normal: es aquélla que se controla con densidades del orden del agua salada. Para la costa del Golfo de México existe un gradiente de 0.107 [kg/cm^2/m], considerando agua congénita de 100,000 [ppm].
- Anormal:
  - Baja: Aquélla que se controla con una densidad menor que la del agua dulce, equivalente a un gradiente menor de 0.1 [kg/cm^2/m]. Una explicación de la existencia de tales presiones postula que el gas y otros fluidos han migrado por fallas u otras vías del yacimiento, causando su caída de presión.
  - Alta: La presión se encuentra por encima de la considerada como presión normal. Las densidades para lograr el control de estas equivalen a gradientes hasta 0.224 [kg/cm^2/m]. Estas presiones se generan por la compresión que sufren los fluidos de la formación debido al peso de los estratos superiores y se consideran formaciones selladas, de tal forma que los fluidos no pueden escapar hacia otras formaciones.

1.6.3.3 Presión de sobrecarga:

Esta variante sucede por la presión que ejercen el peso combinado de la matriz de la roca y los fluidos contenidos en los espacios porosos de la misma, sobre las formaciones subyacentes.

1.6.3.4 Presión de fractura:

Es la presión a la cual se presenta falla mecánica de una formación tras vencer la solidez de la roca y la presión de poro, originando una pérdida de circulación de fluido. Estas presiones pueden deberse al trabajo con lodos de alta densidad, a cambios bruscos de presión, al cierre prolongado del pozo en caso de un brote con gas o al sostenimiento de una presión arriba de la máxima permisible en el control de un brote.

1.6.4 Vasos comunicantes

Los recipientes que contienen fluidos suelen presentar formas caprichosas, aunque el comportamiento de la presión puede modelarse de tal manera que, partiendo del gradiente es posible calcular la variación sobre el eje vertical, como se muestra en la siguiente figura (1.14).

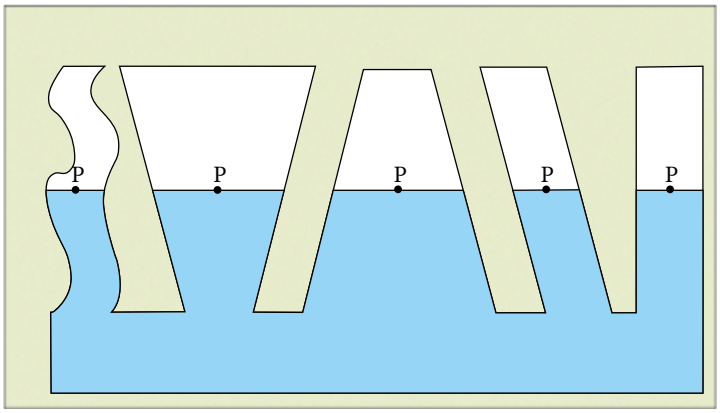


Figura 1.14. Tipos de vasos comunicantes.

Todos los vasos están comunicados y expuestos a la misma presión (la de su entorno); por lo tanto, la superficie del fluido en cada vaso se encuentra al mismo nivel.

Si el punto "a" está en la superficie, su presión es la del entorno o la del ambiente, que puede ser la presión atmosférica, o alguna diferente. En tal caso.

$-P_b = -P_a - \rho g(z_a - z_b) \quad ; \; (z_a - z_b) = z$

O bien:

$$P_b = P_a + \rho g z$$

Para los gases, ρ es relativamente pequeña y la diferencia de presiones es insignificante. Por ejemplo en un depósito que contiene gas, se puede admitir que la presión es la misma en todos los puntos a cualquier nivel; sin embargo, si la diferencia de alturas es cuantiosa (del orden de cientos de metros), la presión sufrirá variaciones considerables.

Ratificamos que la presión es una propiedad intensiva, porque, al mismo nivel, dentro de un fluido en reposo, la presión es la misma para todos los puntos, sin importar la masa del sistema tal como es observable en la siguiente figura.

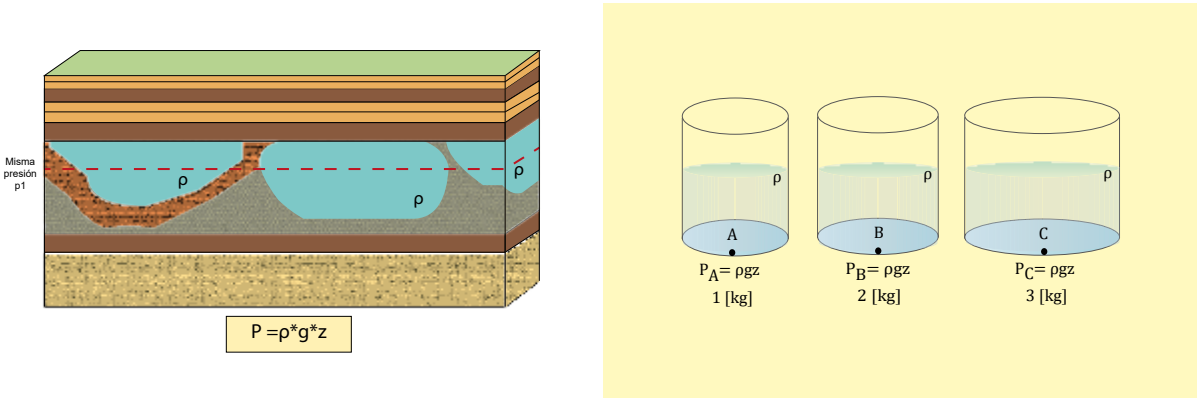


Figura 1.15. *Presión en yacimientos sin importar las dimensiones.*

La magnitud de la presión no depende del tamaño del sistema como se puede observar en la figura 1.16.

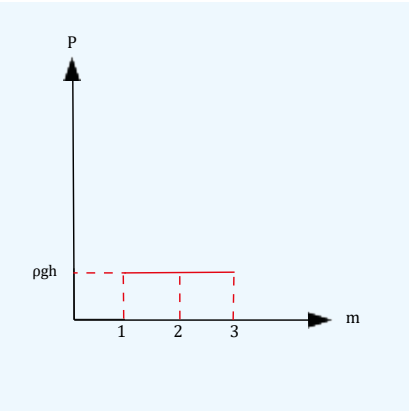


Figura 1.16. Relación de la presión con la masa del sistema.

Persistimos: la presión es una propiedad intensiva.

Las dimensiones de la presión son:

$$[P] = \frac{[ML]}{[T^2L^2]} = \frac{[M]}{[LT^2]} = [ML^{-1}T^{-2}]$$

1.6.5 Determinación experimental de la presión atmosférica

La **presión atmosférica** también conocida como **barométrica** se mide con el barómetro de Torricelli, instrumento constituido por un recipiente saturado de mercurio y un tubo de vidrio cerrado en uno de sus extremos, con una longitud no menor a 0.8 [m], el cual debe estar inicialmente pleno del elemento metálico para, después, voltearlo sobre el recipiente, evitando que salga el mineral del tubo. En el momento en que se establezce el equilibrio, dentro del tubo quedará una columna de mercurio en su parte inferior y una zona en su parte superior a la que se le considera vacío, observable en la figura 1.17.

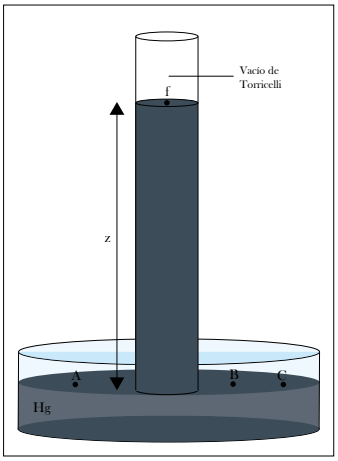


Figura 1.17. Barómetro de Torricelli.

Considerando que la presión en los puntos A, B y C es la misma, puesto que están en el mismo plano horizontal, y sabiendo que la presión en los puntos A y C es la presión atmosférica, afirmamos que la presión en el punto B equivale a la atmosférica y puede ser cuantificada de la siguiente manera:

Partiendo del gradiente de presión o bien utilizando la ecuación fundamental de la hidrostática.

$$P_{atm} = P_A = P_C = P_B = \rho_{Hg} g z + P_f$$

Donde P_f es la presión de lo que consideramos vacío

$\rho_f = \frac{m}{V} \quad m = 0$ y $V \neq 0$

$\therefore\ \rho_f = 0$ que corresponde al vacío.

Con lo que concluimos:

$$P_{atm} = \rho_{Hg} g z$$

A nivel del mar podemos estimar que:

$g = 9.80665 \left[\frac{m}{s^2}\right]$ y $\rho_{Hg} = 13595.1 \left[\frac{kg}{m^3}\right]$ donde *z* registra un valor de 760 [mm]

$$P_{atm} = 13595 \left[\frac{kg}{m^3}\right] \cdot 9.80665 \left[\frac{m}{s^2}\right] \cdot 0.76[m] = 101325.01[Pa]$$

$$P_{atm} = 101325.01[Pa]$$

que se conoce como presión atmosférica normal.

La presión barométrica, también llamada presión atmosférica, es una presión absoluta.

1.6.6 Manometría

La mayoría de los instrumentos indican la presión relativa a la presión atmosférica, mientras que la presión de un sistema es la **presión relativa al vacío perfecto** o **presión cero**.

$P_{abs} = P_{rel} + P_{atm}$

P_{abs}= presión absoluta

P_{rel} = presión relativa

P_{atm}= presión atmosférica

Cuando la presión en un sistema es menor que la presión atmosférica, la presión relativa es negativa, pero se puede designar con un número positivo si se le llama **presión de vacío** o **vacuométrica**. Si la presión del sistema es mayor que la presión atmosférica, la presión relativa es conocida como **manométrica**. La representación de las presiones se observa en la figura 1.18.

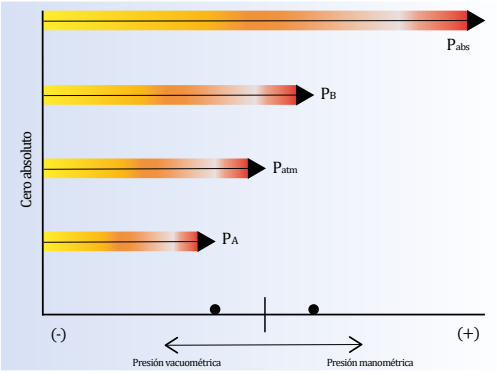


Figura 1.18. Tipos de presiones.

Tanto las presiones absolutas como las relativas son indicadas en las mismas unidades.

La presión relativa, conocida como manométrica, se mide con los instrumentos llamados “manómetros”, de los cuales existen varios tipos.

1.6.6.1 Manómetro diferencial

Como se observa en la figura 1.19, está constituido por un tubo transparente en forma de “U”, conteniendo algún líquido, conectado en cada uno de sus extremos a dos sistemas diferentes y con presiones normalmente distintas.

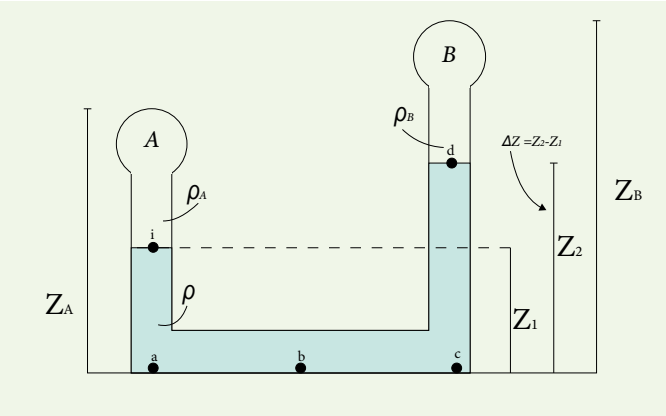


Figura 1.19. Manómetro diferencial tipo U.

En virtud de que la presión en los puntos a, b y c es similar por estar en el mismo plano horizontal y en el mismo fluido (están conectados):

$P_a = P_b = P_c$

$$P_a = \rho g z_1 + \rho_A g(z_A - z_1) + P_A$$
$$P_c = \rho g z_2 + \rho_B g(z_b - z_2) + P_B$$

Al igualar sabiendo que $P_a = P_c$

$$\rho g z_1 + \rho_A g(z_A - z_1) + P_A = \rho g z_2 + \rho_B g(z_b - z_2) + P_B$$
$$P_A - P_B = \rho g z_2 + \rho_B g(z_b - z_2) - \rho g z_1 - \rho_A g(z_A - z_1)$$

Simplificando

$$P_A - P_B = g\rho(z_2 - z_1) + \rho_b(z_B - z_2) - g\rho_A(z_A - z_1)$$

La expresión anterior nos permite calcular la diferencia de presiones considerando que en A y B hay líquidos diferentes Entonces, si son el mismo fluido: $\rho_B = \rho_A$

$$P_A - P_B = g\rho(z_2 - z_1) + \rho_B g(z_B - z_2 - z_A + z_1)$$

En el caso de que en A y B hubiera gases:

$\rho_A \langle\langle \rho$ y $\rho_B \langle\langle \rho$

Los términos correspondientes serían insignificantes. Por lo tanto.

$$P_A - P_B = \rho g(z_2 - z_1)$$

1.6.6.2 Manómetro de Bourdón

Es un instrumento que consta de un tubo flexible como se muestra en la figura 1.20.

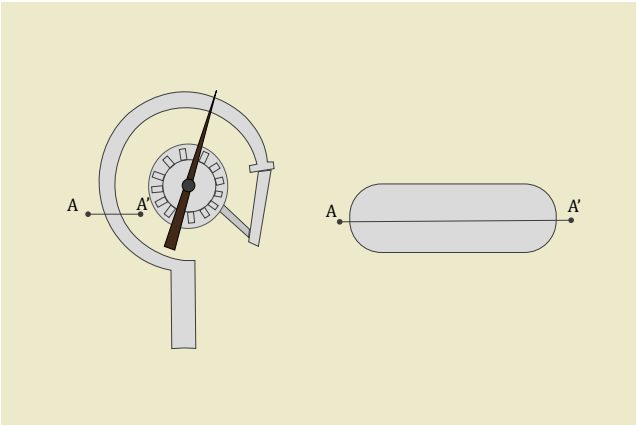


Figura 1.20. Tubo de Bourdón.

Al ser sometido a presiones diferentes a la atmosférica, tiende a adoptar una sección circular y, por consiguiente, es proclive a extenderse en línea recta. En el momento de registrar estos movimientos el llamado tubo de Bourdón provoca el giro de una aguja que indica, sobre una carátula graduada, una diferencia de presiones entre el sistema en estudio y la atmósfera.

$$P_{man} = P_{abs} - P_{atm}$$

1.7 Modelo matemático que representa la relación entre los valores experimentales presión y profundidad en un líquido en reposo

El comportamiento de la presión en un fluido en reposo se considera lineal; es decir, el modelo matemático del fenómeno es una línea recta en la cual un elemento de singular importancia es la pendiente que permite identificar la sustancia del sistema o del yacimiento.

1.7.1 Significado físico de la pendiente de la recta obtenida.

Analicemos un líquido en reposo mediante un sistema como el que se muestra en la figura 1.21.

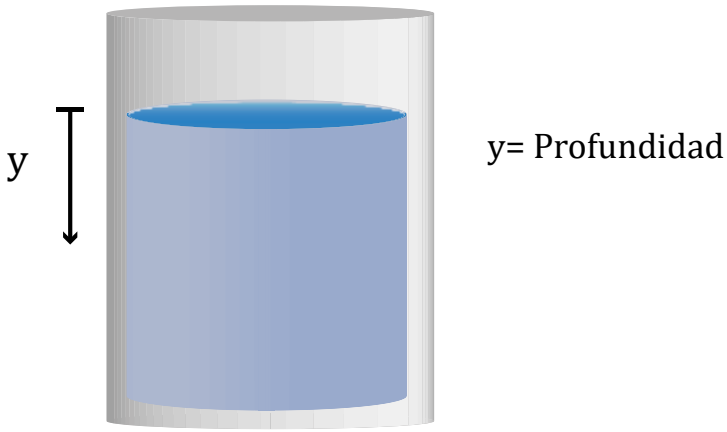


Figura 1.21. Sistema constituido por un fluido en reposo.

Se mide la presión a diferentes profundidades $P_1 = P_{atm} + \rho\, g\, y_1$ como se muestra en la figura 1.22.

Considerando el gradiente de presión.

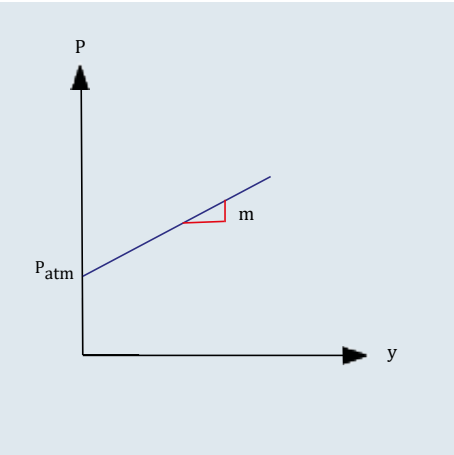


Figura 1.22. Gráfica del comportamiento de la presión en un fluido en reposo.

Del estudio se obtiene el siguiente modelo matemático.

$P = m\, y_1 + P_0$

donde

$$m = \rho g = \gamma \quad y \quad P_0 = P_{atm}$$

El modelo matemático equivale a una línea recta donde la ordenada al origen es la presión del entorno y corresponde al lugar donde se realiza el experimento; la pendiente es el producto de una propiedad de la sustancia de trabajo, la densidad, y una constante del entorno como la aceleración gravitacional, que también corresponde al lugar donde se realiza el ensayo.

1.8 Temperatura, ley cero de la Termodinámica y el equilibrio térmico

El **equilibrio termodinámico** contempla el cumplimiento de tres equilibrios específicos: el mecánico, el químico y el térmico. En mecánica, se analiza un sistema mediante el comportamiento de las fuerzas que interactúan y producen una fuerza resultante. El sistema se encuentra en equilibrio mecánico cuando el valor de la fuerza resultante es cero y también el momento resultante, debido a pares de fuerzas, es cero. Específicamente para la termodinámica, el equilibrio mecánico se alcanza cuando los sistemas presentan el mismo valor de presión sobre la superficie de contacto.

Un sistema o dos sistemas en contacto alcanzan el equilibrio químico cuando ambos tienen los mismos componentes y dichos elementos tienen el mismo potencial químico; es decir, que no existen condiciones propicias para que se realicen reacciones químicas entre los componentes de un sistema o de sistemas en contacto.

Por su parte, el equilibrio térmico se alcanza cuando la temperatura entre un sistema y su entorno, o entre dos sistemas, es el misma.

Partiendo de la observación de un hecho experimental, para que el valor de una única propiedad sea suficiente para determinar si los sistemas van a estar en equilibrio térmico cuando se los ponga en contacto a través de una frontera rígida común, debemos ponderar que esa propiedad es la temperatura.

Como son muchas las maneras de establecer el equilibrio térmico, debemos definir a la temperatura como la propiedad de la sustancia que alcanza el mismo valor en todos los sistemas que llegan al equilibrio.

Dicho de otra manera, la temperatura es la propiedad de la sustancia que nos permite clasificar a los sistemas como fríos, tibios o cálidos.

Considerando dos sistemas (A y B) los cuales se encuentran inicialmente en equilibrio por separado, si se les pone en contacto a través de una frontera rígida común, existen dos posibles resultados con respecto a los estados finales:

1. Que permanezcan inalterados macroscópicamente.
2. Que ambos experimenten un cambio de estado.

Cuando dos sistemas aislados de su entorno local no experimentan cambio alguno al ponerse en contacto mediante una frontera rígida común, se dice que se encuentran en **equilibrio térmico**.

En el siguiente sistema originalmente, las sustancias A y B están aisladas de su entorno y entre sí. El desplazamiento de la barrera térmica (que puede ser un aislante) permite a A y B evolucionar a una temperatura común cuando se ponen en contacto térmico, como se observa en la figura 1.23.

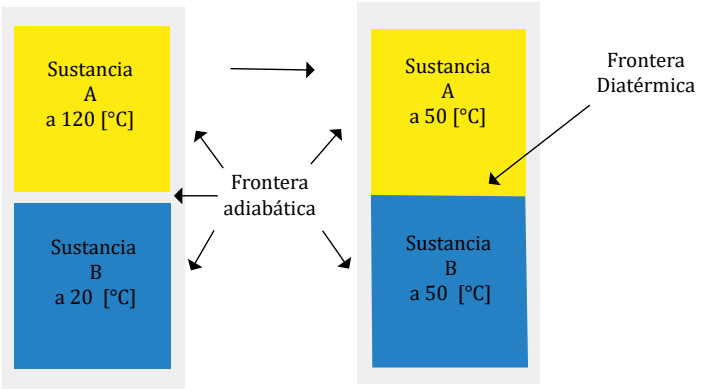


Figura 1.23. Intercambio de energía entre A y B.

1.8.1 Ley cero de la termodinámica

Si dos sistemas aislados térmicamente del entorno están separados y simultáneamente en equilibrio térmico con un tercer sistema, entonces ambos están en equilibrio térmico entre sí, como se observa en la figura 1.24.

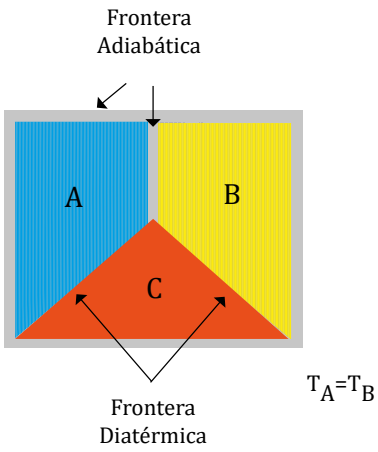


Figura 1.24. Sistemas en equilibrio térmico.

Considerando que T_A=T_C y T_B=T_C han alcanzado el equilibrio térmico al estar en contacto mediante una frontera diatérmica, a pesar de estar separados por una frontera adiabática A y B están en equilibrio térmico entre sí; es decir, $T_A = T_B$.

El valor de la temperatura puede ser obtenido fácilmente por medida indirecta con instrumentos calibrados. La temperatura de un sistema se determina poniendo en contacto con el sistema un segundo cuerpo, un termómetro, y permitiendo que se alcance el equilibrio térmico. Asimismo, se obtiene midiendo el valor de la temperatura se obtiene midiendo alguna propiedad del termómetro que dependa de la temperatura, donde cualquier propiedad de este tipo recibe el nombre de **propiedad termométrica**.

Las propiedades termométricas usadas con mayor frecuencia son:

1. Volumen de gases, líquidos y sólidos.
2. Presión de gases a volumen constante.
3. Resistencia eléctrica de sólidos.
4. Fuerza electromotriz de dos sólidos distintos.
5. Intensidad de radiación (a altas temperaturas).
6. Efectos magnéticos (a temperaturas extremadamente bajas).

Algunos termómetros son:

1. Termómetro de bulbo (con mercurio o alcohol).
2. Termopares.
3. Bimetálicos.
4. Pirómetros ópticos o de radiación.

1.9 Escalas de Temperatura y propiedades termométricas

Existen dos tipos de escalas de temperatura: las llamadas escalas **empíricas** y las escalas de temperatura **absolutas**.

Como su nombre lo indica, las escalas empíricas fueron obtenidas de manera pragmática partiendo de ciertas propiedades del agua pura.

Estando en condiciones de presión ambiente equivalente a una atmósfera (101.325 [kPa]), el agua pura siempre funde a la misma temperatura (**punto de fusión**). En esta circunstancia de presión siempre hierve a la misma temperatura (**punto de ebullición**). Por tanto, en virtud de que estas temperaturas son fácilmente reproducibles, se tomaron como bases para la llamada **escala Celsius o centígrada**, y se establece que el punto de fusión equivale 0 [ºC] y que el punto de ebullición corresponde a los 100 [ºC].

Estos valores, empero, son arbitrarios. Pudieron ser diferentes, como sucede con la escala Fahrenheit, la cual asigna 32[ºF] al punto de fusión y 212[ºF] al punto de ebullición del agua, respectivamente.

La escala de temperatura absoluta empleada por científicos e ingenieros en el S.I. es la **escala kelvin**. Desde 1954, en la 10ª CGPM (Conferencia General de Pesas y Medidas), fue adoptada la propuesta de William Thomson, lord Kelvin, que consiste en definir la unidad de temperatura como **kelvin** (símbolo K) entendida como la fracción (1/ 273.16) de la temperatura termodinámica del punto triple del agua.

Un estado en el que coexisten en equilibrio tres fases de una sustancia pura se llama **estado triple**. El punto triple del agua es 0.01[K] mayor que el punto normal de congelación del agua.

1.9.1 Comparación de escalas de temperatura

Debemos acatar que las escalas de temperatura aquí consideradas tienen un comportamiento lineal y guardan una relación proporcional entre ellas, como se muestra en la figura 1.25.

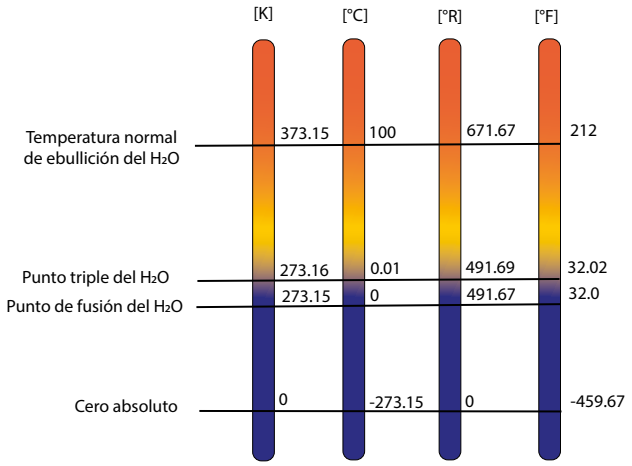


Figura 1.25. Comparación de escalas de temperatura.

Percibimos en las escalas de temperatura que:

$$T([°R]) = 1.8T([K]);$$

$$T([°F]) = T([°R]) - 459.67;$$

$$T([°F]) = 1.8T([°C]) + 32;$$

$$T([°C]) = T([K]) - 273.15$$

Además, es observable que en términos de intervalos de temperatura.

$$\Delta T([°C]) = \Delta T([K]);$$

$$\Delta T([°R]) = 1.8\Delta T([K])$$

Proponemos comprobar que las relaciones matemáticas presentadas son ciertas, lo cual se logra al sustituir valores y realizar las operaciones para cada igualdad.

Ejemplo.

En dos lagos que contienen agua pura, A y B, cuyas temperaturas iniciales son $T_A = 25[°C]$ y $T_B = 296[K]$, después de $30[s]$ la temperatura de A es $30[°])$. Estimemos cuánto valdría la temperatura de B al transcurrir $45[s]$, si consideramos que ambos sistemas presentan la misma variación de temperatura por unidad de tiempo

Datos

$$H_2O$$

$$T_{iA} = 25[°C]$$

$$T_{iB} = 296[K]$$

$$t_A = 30[s]$$

$$T_{fA} = 30[°C]$$

$$t_B = 45[s]$$

$$\left(\frac{\Delta T}{t}\right)_A = \left(\frac{\Delta T}{t}\right)_B$$

Incógnita

$$T_{fB} = ?$$

Solución.

Como $\Delta T[K] = \Delta T[°C]$)

$$\left(\frac{\Delta t}{t}\right)_A = \frac{T_{fA} - T_{iA}}{t_A} = \left(\frac{\Delta T}{t}\right)_B = \frac{T_{fB} - T_{iB}}{t_B}$$

$$T_{fB} = \left(\frac{T_{fA} - T_{iA}}{t_A}\right) t_B + T_{iB}$$

$$T_{fB} = \left(\frac{30[°C] - 25[°C]}{30[s]}\right)(45[s]) + 296[K] = 303.5[K]$$

$$T_{fB} = 303.5[K]$$

1.10 Postulado de estado y procesos casiestáticos: isobáricos, isométricos, isotérmicos, adiabáticos y politrópicos

A la condición en la que se encuentra una sustancia en un instante establecido se le llama **estado,** el cual está regido por todas sus propiedades termodinámicas. En otras palabras, el estado de una sustancia es el conjunto de propiedades que posee en determinado momento.

En las sustancias simples el estado queda totalmente definido a partir de dos propiedades intensivas e independientes. En el caso de sustancias simples compresibles, estas propiedades intensivas e independientes son, normalmente, cualquier combinación de dos de las siguientes: presión, temperatura y volumen específico.

Al momento en que inicia la ebullición o la solidificación de un líquido, la presión y la temperatura se vuelven propiedades dependientes, por lo que, en esos casos, se debe utilizar cualquier otra combinación de propiedades para determinar el estado.

Puesto que las propiedades sólo están definidas en estados de equilibrio, es posible imaginar un proceso idealizado durante el cual el sistema esté, interna e infinitesimalmente, próximo a un estado de equilibrio en todo momento. Un proceso llevado a cabo de esta forma idealizada se denomina **proceso en cuasiequilibrio** o **proceso casiestático**.

Existen diversos diagramas empleados para representar procesos termodinámicos. Por ejemplo: presión constante, temperatura constante, entalpia constante, volumen constante, adiabáticos y politrópicos, mismos que aparecen en la figura 1.26.

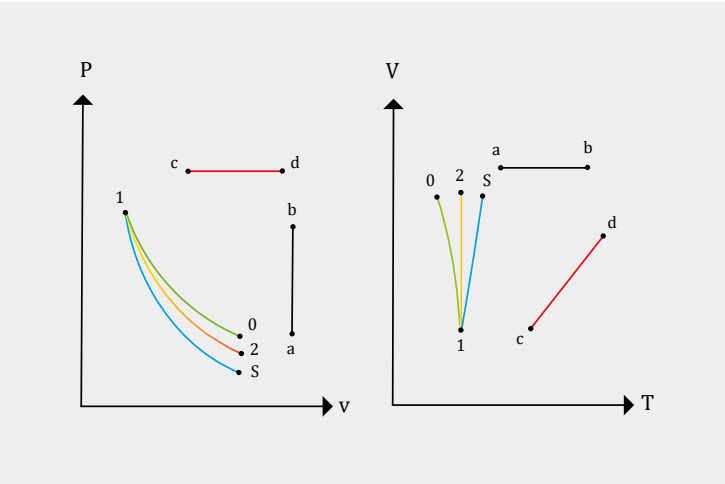


Figura 1.26. Diversos procesos termodinámicos.

En estos diagramas aparecen cinco procesos: isométrico (a-b), isobárico(c-d), politrópico (1-0), isotérmico (1-2) y adiabático (1-s).

Para identificar las propiedades de yacimientos de hidrocarburos o geotérmicos, es aplicable el procedimiento llamado **análisis PVT**.

Un análisis confiable requiere de una muestra representativa del yacimiento en la que sean perceptibles la presión y la temperatura según su ubicación en el subsuelo. El proceso consiste en una simulación de laboratorio si se trata de fluidos como gas, aceite o agua.

El comportamiento de las propiedades físicas está en función de la presión, temperatura y de su composición molecular.

1.10.1 Propiedades PVT de los hidrocarburos

- Densidad y densidad relativa del aceite
- Viscosidad del aceite
- Factor de volumen del aceite
- Factor de volumen total
- Relación de solubilidad del gas disuelto
- Compresibilidad de un fluido
- Presión de saturación
- Relación gas - aceite

La evaluación de las propiedades físicas de mezclas de hidrocarburos es crucial para el diseño de las diferentes etapas de operación de un campo de petróleo, partiendo del yacimiento hasta las instalaciones sub y superficiales de producción.

Reconocer y describir las propiedades de la materia como masa, volumen, volumen específico, densidad, densidad relativa y peso específico es de gran relevancia para la correcta identificación y explotación de yacimientos, los cuales presentan diferentes comportamientos en diferentes condiciones.

1.10.2 Postulado de estado

Para conocer el **estado** termodinámico de un sistema es necesario tener completamente cuantificados los valores de las variables termodinámicas en un instante dado.

Para evitar la frecuente confusión entre los conceptos de “estado” y de “fase”, en inexcusable plantear que llamamos fase a las diferentes presentaciones que puede tener una sustancia. Una fase es una región del espacio a lo largo de la cual todas las propiedades físicas de un material son esencialmente uniformes.

En termodinámica clásica consideramos fundamentalmente tres: sólida, líquida y gaseosa.

Fase sólida: sustancia con forma y consistencia propias que opone resistencia a ser dividida.

Fase líquida: sustancia caracterizada por tener volumen propio, adaptable a la forma del recipiente que lo contiene, fluidez y escasamente compresible.

Gaseosa: sustancia distinguible por carecer de volumen propio y adaptable al volumen y forma del recipiente que lo contiene, fluida y altamente compresible.

Podemos mostrar un estado en un diagrama de propiedades, diagrama (v, P) de la figura 1.27 donde aparece como un punto de coordenadas (v, P).

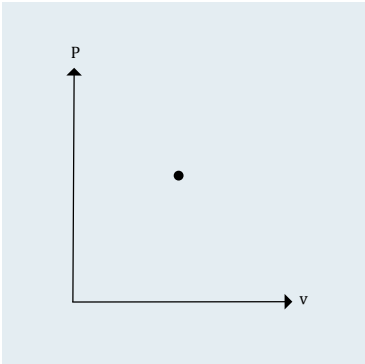


Figura 1.27. Diagrama de coordenadas (v, P).

Cuando una sustancia o sistema modifica una o más de sus propiedades, la sustancia o sistema cambia de estado y, cuando esto ocurre, afirmamos que se ha realizado un proceso.

Un proceso conecta a un estado de equilibrio inicial con un estado de equilibrio final, como se muestra en la figura 1.28.

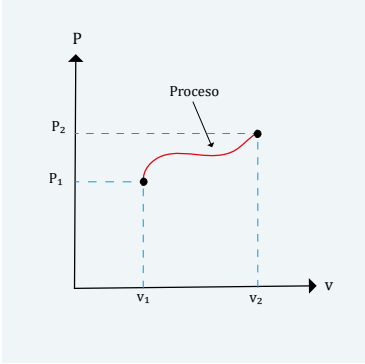


Figura 1.28. Proceso en un diagrama de coordenadas (v, P).

En un diagrama de propiedades pueden ser representados, exclusivamente, los procesos que pasen por estados de equilibrio.

Estos procesos son llamados **casiestáticos**.

Si un sistema sufre uno o más procesos, de manera que el estado inicial coincida con el estado final, aseveramos que ha generado un ciclo termodinámico. Dicho conjunto de procesos es llamado simplemente, ciclo.

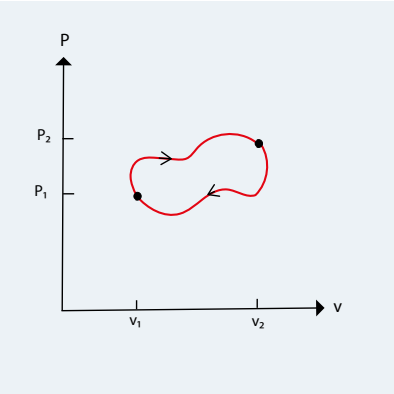


Figura 1.29. Ciclo en un diagrama de coordenadas (v, P).

Los ciclos pueden ser clasificados como **abiertos** y **cerrados**.

Ciclo cerrado: es aquél en el que el sistema adopta físicamente el mismo estado en el punto inicial y en el punto final, utilizando siempre la misma sustancia.

Ciclo abierto: es aquél en el que el sistema cambia su masa constantemente, y ésta modifica sus propiedades fisicoquímicas, por lo que resulta imposible aprovechar siempre la misma masa.

Los procesos casiestáticos pueden ser representados en un diagrama (v, P). A saber:

1. Proceso isobárico (P=cte.)
2. Proceso isométrico, isocórico o isovolumétrico (V=cte.)
3. Proceso isotérmico (T=cte.)
4. Proceso adiabático ({Q}=0)
5. Proceso politrópico (Sin restricciones)

Para que se lleve a cabo un proceso, debe existir un cambio en el valor de, al menos, una propiedad, evento que definimos como:

$$\Delta P = P_{final} - P_{inicial}\ ;\ \Delta V = V_{f_{inal}} - V_{inicial}\ ;\ \Delta T = T_{final} - T_{inicial}$$

1.11 Diferenciales exactas e inexactas

Sea el diagrama (*v*, P) en la figura 1.30.

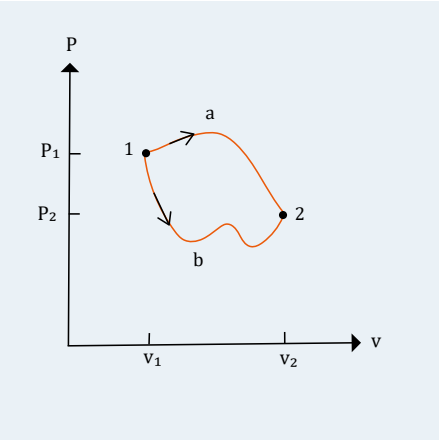


Figura 1.30. Ciclo en un diagrama de coordenadas (v, P).

Analicemos el cambio en las propiedades siguiendo las trayectorias a y b

Trayectoria a

$$\Delta P = P_2 - P_1$$
$$\Delta v = v_2 - v_1$$
$$\Delta T = T_2 - T_1$$

Trayectoria b

$$\Delta P = P_2 - P_1$$
$$\Delta v = v_2 - v_1$$
$$\Delta T = T_2 - T_1$$

El cambio en el valor de cualquier propiedad es independiente de la trayectoria, depende, únicamente, de los estados inicial y final.

Al considerar un ciclo

$$\Delta P = P_1 - P_1 = 0$$
$$\Delta v = v_1 - v_1 = 0$$
$$\Delta T = T_1 - T_1 = 0$$

Establecemos que, como consecuencia de un ciclo, el valor de las propiedades no cambia.

La variación de una propiedad intensiva en un ciclo está expresada matemáticamente por:

$$\oint dy$$

Donde:
$\oint dy$ es la integración a lo largo de un camino cíclico.

Por lo que concluimos que:

> "Si la integral de una magnitud "dy" a lo largo de un ciclo arbitrario es cero, entonces "y" es una propiedad".

Así, el cambio en el valor de una propiedad que tiene lugar cuando un sistema cambia de un estado de equilibrio a otro siempre es el mismo, independientemente del proceso empleado para efectuar el cambio.

A la inversa: Si una magnitud evaluada en un proceso tiene el mismo valor entre dos estados de equilibrio dados, dicha magnitud es la medida en el cambio de una propiedad.

Estos enunciados pueden ser utilizados para comprobar si una magnitud es una propiedad.

Las magnitudes termodinámicas se clasifican en dos categorías: **funciones de estado** (punto) y **funciones de proceso** (trayectoria).

Todas las propiedades son funciones de estado, dado que el cambio del valor de una de ellas sólo depende de los valores de la propiedad inicial y final, más no del tipo de proceso. Son descritas, matemáticamente mediante la diferencial exacta dy.

Las magnitudes cuyos valores dependen del camino del proceso se llaman funciones de proceso o trayectoria. Sea z una función de trayectoria y una cantidad infinitesimal (diferencial) δz para termodinámica. Este uso de δ destaca el hecho de que δz no es una diferencial exacta (como se observa en la figura 1.31) en el sentido matemático, sino que es una diferencial inexacta. Así, su valor en un proceso finito viene dado por:

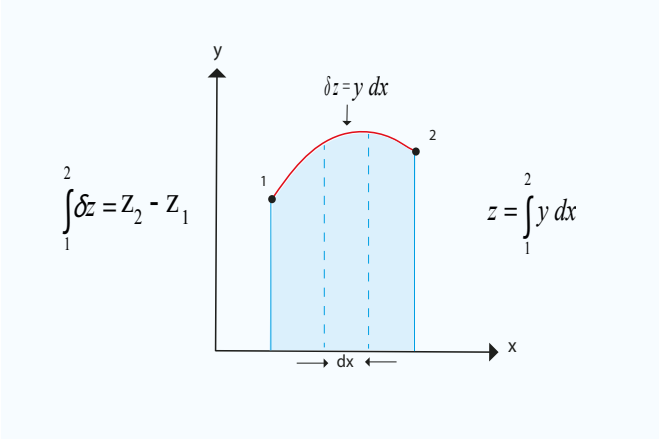


Figura 1.31. Diferenciales exactas e inexactas.

El valor de la función de trayectoria únicamente tiene significado para el proceso global y carece de significado para un estado.

Una diferencial en la forma $dx = M\,dy + N\,dz$ es exacta si y sólo si $\frac{\partial M}{\partial z} = \frac{\partial N}{\partial y}$

sea $x = f(y,z)$ donde $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$

que puede escribirse como:

$dx = Mdy + Ndz$, donde $M = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ y $N = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$

Entonces:

$$\frac{\partial M}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right) = \frac{\partial^2 x}{\partial z \partial y}$$

$$\frac{\partial N}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right) = \frac{\partial^2 x}{\partial y \partial z}$$

Y puesto que no es importante el orden de la diferenciación:

$$\frac{\partial M}{\partial z} = \frac{\partial N}{\partial y}$$

1.12 Conclusiones

En este capítulo se han revisado conceptos importantes para la Termodinámica como lo son las propiedades de las sustancias que nos permiten establecer los estados del sistema y hasta identificar a la sustancia de trabajo; modelar el comportamiento del sistema en función del tiempo y de manera concreta desde un estado de equilibrio inicial hasta un estado de equilibrio final, definiendo de este modo un proceso termodinámico que en un caso especial inicia y termina en el mismo estado, estado inicial, definiendo este proceso como ciclo termodinámico.

Las propiedades termodinámicas de la sustancia se pueden analizar desde el enfoque matemático y clasificarlas como extensivas e intensivas que de manera general se identifican como dependientes de la masa del sistema e independientes de la misma.

Se ha dado énfasis en las condiciones de equilibrio termodinámico, equilibrio químico, equilibrio mecánico y equilibrio térmico, que dependen directamente de los estados termodinámicos que necesariamente son estados de equilibrio; a partir de estos podemos definir los procesos termodinámicos.

Los procesos se pueden identificar y nombrar en función de las propiedades que cambian o se mantienen constantes durante un proceso, ejemplos de lo anterior son el proceso isobárico (a presión constante), el proceso isométrico (a volumen constante), el proceso isotérmico (a temperatura constante), el proceso adiabático (que no permite el flujo de calor) y el proceso politrópico (en el que cambian todas las propiedades durante el proceso).

1.13 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Cuáles son las etapas del desarrollo de la Termodinámica Clásica?
   a) Hipotética, histórica y media
   b) Empírica, tecnológica y científica
   c) Lógica, teórica y empírica
   d) Adiabática, politrópica e isotérmica

2. ¿Cuál es la definición de un yacimiento?
   a) Un lugar donde hay un mineral
   b) Un depósito de materiales que el hombre usa
   c) Acumulación anómala de un material en un área geográfica
   d) Un mineral ausente en el subsuelo

3. ¿Cuáles son las interacciones de una frontera?
   a) Flujo de masa, interacción mecánica e interacción térmica
   b) Interacción: dinámica, cinemática y estática
   c) Interacción: magnética, eléctrica y mecánica
   d) Transformación a plasma

4. ¿Cómo se define una propiedad intensiva?
   a) Propiedad que depende del tamaño del sistema
   b) Propiedad que no depende de la masa o tamaño del sistema
   c) Propiedad que depende del tiempo
   d) Propiedad que depende de su estado inicial

5. ¿Qué tipos de equilibrio se manejan en Termodinámica clásica?
   a) Equilibrio químico, magnético y mecánico
   b) Equilibrio térmico, químico y mecánico
   c) Equilibrio mecánico, magnético y eléctrico
   d) Equilibrio social y económico

6. ¿Cuáles componentes del gradiente de presión son nulas?
   a) $\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0$
   b) $\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial z} = 0$
   c) $\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0$
   d) $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0$

7. ¿Cómo se cuantifica la presión absoluta?
   a) Presión manométrica menos la presión vacuométrica
   b) Presión vacuométrica más la presión manométrica
   c) Presión atmosférica más la presión relativa
   d) Presión de vacío más la presión negativa

8. ¿Qué tipos de escalas de temperatura se manejan en Termodinámica clásica?
   a) Rankine, Kelvin y Celsius
   b) Absolutas y relativas
   c) Absoluta y Kelvin
   d) Fahrenheit y Química

9. ¿Qué procedimiento se utiliza para analizar a los hidrocarburos?
   a) Entalpia, entropía y temperatura
   b) Presión, entropía y densidad
   c) Presión, volumen y temperatura
   d) Proceso gravitatorio

10. ¿Fase y estado son sinónimos?
    a) Sí
    b) No
    c) Sólo son parecidos
    d) Solo en casos particulares

11. ¿Qué proporcionalidad guardan la escala Rankine y la escala Kelvin
    a) 4
    b) 8
    c) 1.8
    d) 1/21

12. ¿Cuánto vale un bar en pascales?
    a) 10
    b) 100 000
    c) 100
    d) 998

13. ¿Cuál de las siguientes es una propiedad intensiva?
    a) Entalpia
    b) Volumen específico
    c) Temperatura
    d) Entropía

14. ¿Cuál de las siguientes es una propiedad extensiva?
    a) Volumen específico
    b) Masa
    c) Presión
    d) Calor

15. ¿Qué nombre recibe el producto de la densidad por la aceleración gravitacional?
    a) Peso específico
    b) Energía interna
    c) Energía potencial
    d) Entropía

16. ¿Qué nombre recibe la selección del sistema, sus fronteras y su entorno?
    a) Proceso adiabático
    b) Balance energético
    c) Análisis termodinámico
    d) Propiedades de las fronteras

17. ¿Qué tipo de presión mide el barómetro de Torricelli?
    a) Absoluta
    b) Manométrica
    c) Vacuométrica
    d) Vacío

18. ¿Qué tipo de presión mide el manómetro de Bourdon?
    a) Absoluta
    b) Relativa
    c) Barométrica
    d) Atmosférica

19. ¿Cuál de las siguientes es una escala de temperatura empírica?
    a) Celsius
    b) Rankine
    c) Kelvin
    d) Absoluta

20. ¿Qué propiedad se mantiene constante en el proceso isocórico?
    a) Presión
    b) Entropía
    c) Volumen
    d) Entalpia

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Cómo se llama la frontera que no permite el paso de energía en forma de calor?
2. ¿Cómo se define termodinámica?
3. ¿Qué frontera impide el fujo de masa?
4. ¿Qué unidades del sistema internacional se utilizan para la temperatura absoluta o de Kelvin?
5. ¿Cuál es la última etapa de desarrollo de la Termodinámica?
6. ¿Qué influencia no permite la frontera rígida inmóvil?
7. ¿Qué tipo de derivada entrega el gradiente?
8. ¿Cuál es la definición de la hidrostática?
9. ¿Qué tipos de presiones se manejan en Termodinámica clásica?
10. ¿Cómo son los cambios de temperatura en la escala Kelvin y en la escala Celsius?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple

1. b)	8. b)	15. a)
2. c)	9. c)	16. c)
3. a)	10. b)	17. a)
4. b)	11. c)	18. b)
5. b)	12. b)	19. a)
6. c)	13. c)	20. c)
7. c)	14. c)	

Respuestas a las preguntas abiertas

1. Frontera adiabática.
2. Es la ciencia que trata de las transformaciones de la energía y de las relaciones entre las propiedades físicas de las sustancias afectadas por dichas transformaciones.
3. Frontera impermeable.
4. Kelvines.
5. La científica.
6. La influencia mecánica.
7. Una derivada espacial.
8. Rama de la física que describe la variación de la presión en un fluido sin movimiento o en reposo.
9. Presiones: absoluta y relativas (manométrica y vacuométrica)
10. Iguales.

1.14 Referencias bibliográficas

1. Cengel, Y. A., Boles, M. A. y Kanoglu, M. (2019). Termodinámica. Novena edición. México. Mc Graw Hill.
2. Cengel, Y. A., Cimbala, John M. (2018). Mecánica de fluidos, fundamentos y aplicaciones. Cuarta edición. México. Mc Graw Hill.
3. Kenneth, W. (2001). Termodinámica. España. Mc Graw Hill.
4. Rolle, K. C. (2006). Termodinámica. México, PEARSON Prentice hall.
5. Tipler, P. A. (2010). Física Para la Ciencia y Tecnología. España. Reverté.
6. Van Wylen, G.J., Sonntag, R. E. (1985). Fundamentals of Classical Thermodynamics. 3rd. Edition. John Wiley & Sons.
7. EcuRed contributors. (2020, 17 febrero). Yacimiento Mineral. Recuperado 10 marzo, 2020, de https://www.ecured.cu/Yacimiento_mineral.
8. González, D. (2012). Termodinámica del comportamiento de fases PVT de fluidos de yacimientos petroleros [tesis]. Recuperado 13 marzo, 2020, de http://132.248.9.195/ptd2013/Presenciales/0703161/Index.html
9. Pan E., G. E. (2009). Caracterización termodinámica de sistemas aceite-gas de yacimientos mexicanos para representar los experimentos de inyección de nitrógeno [tesis]. Recuperado 13 marzo, 2020, de http://132.248.9.195/ptd2009/junio/0644714/Index.html
10. Escobar Macualo, F. (2012). Fundamentos de ingeniería de yacimientos. Colombia: Editorial Lusco.
11. Arévalo Villagrán, J. (2018). Propiedades de los fluidos petroleros. México. Análisis y estudios de laboratorio Presión-Volumen-Temperatura PVT.

Capítulo 2

Primera Ley de la Termodinámica

Genaro Muñoz Hernández
Isabel Josseline Pérez Galván

Sumario

2.1 Introducción
2.2 Concepto de calor (sensible y latente)
2.3 Modelo matemático que relaciona los valores experimentales del calor y la temperatura
2.4 Aplicación del modelo en la resolución de problemas de calorimetría
2.5 Trabajo casiestático de una sustancia simple compresible. Interpretación gráfica del trabajo en el diagrama (v,P)
2.6 El trabajo y los cambios de energías cinética y potencial
2.7 Experimentos de Joule
2.8 Relación de equivalencia entre el calor y trabajo
2.9 1ª ley de la termodinámica
2.10 Principio de conservación de la energía
2.11 1ª ley de la termodinámica en ciclos
2.12 Balances de masa y de energía. Aplicación en sistemas abiertos
2.13 Entalpía
2.14 Balances de energía en casos especiales
2.15 Balances de energía en equipos de interés en la Termodinámica
2.16 Energía interna y calor a volumen constante: (cv)
2.17 Entalpía y calor a presión constante: (cp)
2.18 Conclusiones
2.19 Autoevaluación
2.20 Referencias bibliográficas

2.1 Introducción

Este apartado versará sobre la importancia del concepto de energía y de sus formas de tránsito, serán presentadas las ecuaciones que modelan el funcionamiento de los sistemas termodinámicos más relevantes en ingeniería. Al considerar a la energía como la capacidad para producir cambios en un sistema termodinámico los lectores tendrán la oportunidad de observar a cada sistema identificando si la energía entra o sale, así como observar si las propiedades aumentan o disminuyen, si la masa entra, sale o se mantiene constante para definir el tipo de sistema.

La totalidad de los cambios tiene relación con la cantidad de masa del sistema y con la energía, calor o trabajo, que interactúa con el sistema.

El entorno recibe o cede la masa que resulta del balance másico, así como también recibe o cede la energía que resulta del balance de energía del sistema, por lo que la primera Ley de la Termodinámica es el tema central del capítulo.

En Ciencias de la Tierra es un concepto fundamental ya que todo yacimiento, sea de hidrocarburos, geotérmico o cualquier otro, puede interactuar con su entorno mediante la transferencia de masa y/o la transferencia de energía. El calor y el trabajo de expansión-compresión son las formas de energía más frecuentemente involucradas en la generación de cambios en el subsuelo. Ejemplifica la manifestación del trabajo de expansión-compresión la extracción de hidrocarburos que fluyen del subsuelo a partir de la diferencia de presiones entre el yacimiento y la superficie terrestre. El desplazamiento de la sustancia puede ser considerado como trabajo realizado. Muchos fenómenos estudiados en Ciencias de la Tierra pueden ser explicados y modelados aplicando los conceptos de la Termodinámica. Sobre todo, la primera ley.

2.2 Concepto de calor, sensible y latente

Una noción válida establece que la energía es una magnitud capaz de producir cambios en un sistema termodinámico y que, conforme a fundamentos de mecánica, los sistemas pueden manifestar energía cinética asociada a su masa y a su propia velocidad, así como energía potencial, debido a su posición.

La **energía** que posee un sistema puede ser transmitida a otro sistema, de dos maneras diferenciadas: como energía en forma de trabajo o como energía en forma de calor.

2.2.1 Calor

El calor es una energía en tránsito, o sea: una forma de intercambio de energía entre un sistema y otro, aunque, cuando entra energía en forma de calor a un sistema, ésta dejará de ser calor y se transformará en alguna energía propiedad del sistema mismo.

Definimos al calor como la interacción energética entre un sistema y su entorno, a través de los límites del sistema, cuando no hay transferencia de masa y como consecuencia de la diferencia de temperaturas entre el sistema y su entorno.

2.2.1.1 Transmisión de calor

La energía en forma de calor siempre fluye, de manera natural, de un sistema de mayor hacia uno de menor temperatura y se manifiesta debido, precisamente, a esta diferencia de temperaturas.

Por convención, se admite que el calor que entra a un sistema es positivo y que el que sale del mismo es negativo, como se presenta en la figura 2.1.

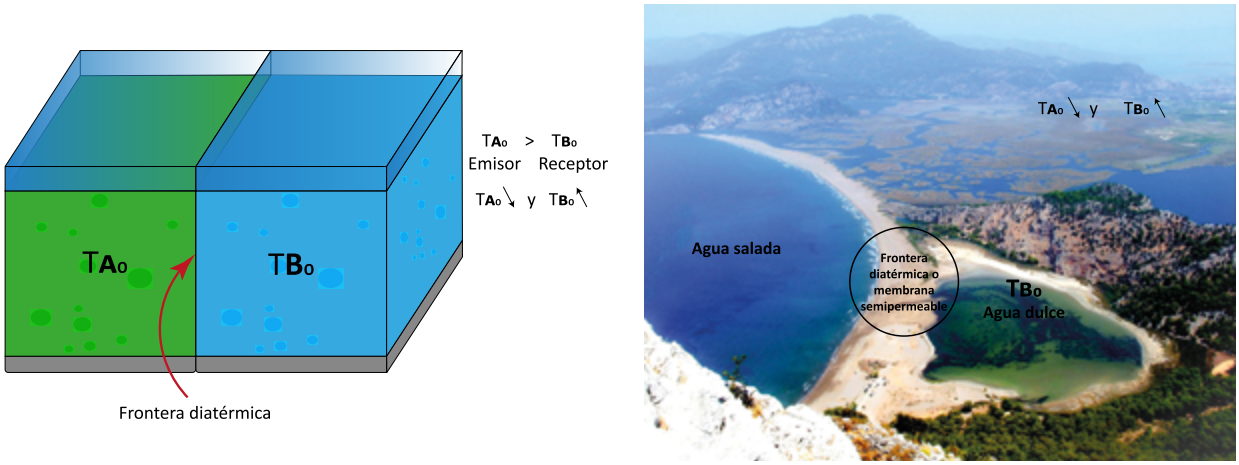


Figura 2.1. Transmisión de calor.

Cuando transcurre el tiempo suficiente, ambos sistemas alcanzan la misma temperatura por equilibrio térmico; T_{eq}

$T_{Ao} > T_{eq} > T_{Bo}$ inicialmente

$T_A = T_{eq} = T_B$ al final

Por analogía, observamos que el fenómeno térmico presenta la misma lógica que un sistema hidráulico: en ambos se llega a un estado de equilibrio donde la temperatura es la misma para ambos sistemas y la energía potencial es la misma en ambas columnas de sustancia, como se observa en la figura 2.2.

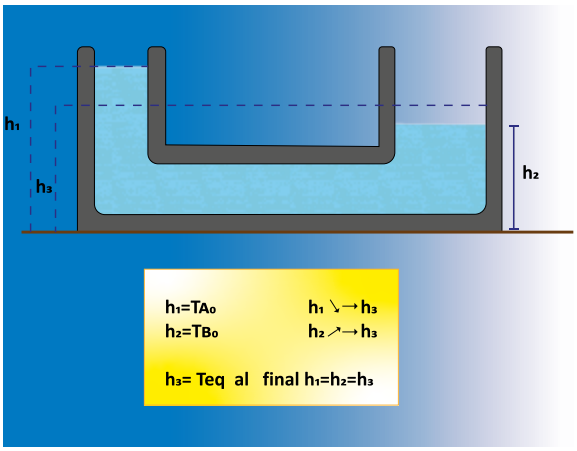


Figura 2.2. Analogía sistema térmico y sistema hidráulico.

2.2.1.2 Calor sensible

Si el efecto que causa la transferencia de calor es un cambio en la temperatura, declaramos que se ha transferido **calor sensible**.

Una unidad de cantidad de calor es determinada por el cambio de temperatura de un material específico. La caloría [cal] se entiende como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1[g] de agua de 14.5 [°C] a 15.5[°C].

Usamos el símbolo Q para representar cierta cantidad de calor. Cuando el calor está asociado a un cambio de temperatura infinitesimal dT, lo denotamos como δQ. La cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una masa m de cierto material de T_1 a T_2 es, aproximadamente, proporcional al cambio de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$ y a la masa m del material.

Si calentamos agua para hacer té, necesitamos suministrar el doble de calor para dos tazas que, para una, si el intervalo de temperatura es el mismo. Un yacimiento geotérmico nos estrega el doble de la energía si se duplica la cantidad de masa de vapor de agua que se extrae del mismo.

La cantidad de calor requerida también depende de la naturaleza del material. Por ejemplo, se requieren aproximadamente 4190 [J] de calor para elevar la temperatura de 1 [kg] de agua 1[°C], pero sólo 910[J] para elevar en 1[°C] la temperatura de 1[kg] de aluminio.

Al considerar las observaciones anteriores concluimos que:

$Q = m\, c\, \Delta T$ (calor sensible)

Donde c es una constante de proporcionalidad, pero no es una verdadera constante:

i) Es diferente para cada sustancia

ii) En una sustancia determinada, su valor cambia con la temperatura.

"c" es conocida como capacidad térmica específica y es definida como:

$c = \frac{Q}{m\Delta T}$ o bien $c = \frac{\delta Q}{m dT}$

El anterior comportamiento es notorio en la figura 2.3. donde es manifiesto un valor mínimo correspondiente a una temperatura cercana a los 50 [°C]

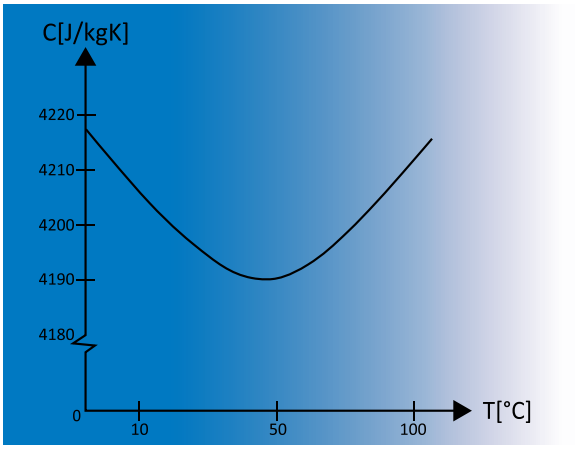


Figura 2.3. Comportamiento de la capacidad térmica específica en función de la temperatura.

La capacidad térmica específica del agua en función de la temperatura, el valor de c varía menos del 1% entre 0[°C] y 100[°C]. El valor de la capacidad térmica específica del agua en fase líquida se toma como:

$$c_{H_2O} = 1\left[\frac{cal}{g\Delta ºC}\right]$$

El siguiente sistema (figura 2.4) nos permite identificar, en este proceso de transferencia de calor entre dos sistemas, al emisor y al receptor del proceso. En consecuencia, identificamos el sentido en el que fluye la energía.

$Q = mc_{H_2O}\Delta T \qquad T_{A_0} \rightarrow T_{A_1}$ y $T_{B_0} \rightarrow T_{B_1}$

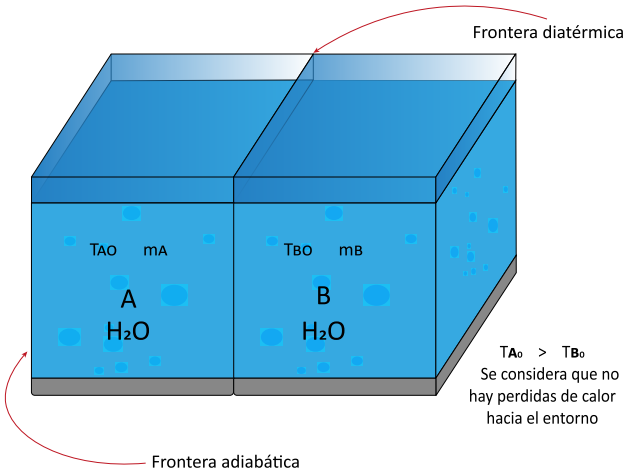


Figura 2.4. Transferencia de calor entre dos sistemas.

El calor que cede A es recibido por B

$$|Q_A| = |Q_B| = |m_A c_{H_2O}(T_{A_1} - T_{A_0})| = |m_B c_{H_2O}(T_{B_1} - T_{B_0})|$$

Como la energía no se crea ni se destruye, *ΣQ's = 0,* dentro de dicho sistema:

$Q_A + Q_B = 0$

$$m_A c_{H_2O}(T_{A_1} - T_{A_0}) + m_B c_{H_2O}(T_{B_1} - T_{B_0}) = 0$$

Así, con base en los cambios de temperatura, concluimos que:

$$(T_{A_1} - T_{A_0})\langle 0$$
$$(T_{B_1} - T_{B_0})\rangle 0$$

2.2.1.3 Yacimiento Geotérmico

Un yacimiento geotérmico es una zona del subsuelo cuyo calor puede ser aprovechado de manera económicamente rentable.

Siempre se debe considerar que, para extraer el calor del subsuelo, es necesario un fluido que lo transporte. Además, hay que perforar a suficiente hondura para alcanzar las temperaturas óptimas para la explotación, acción que genera costes y dificultades técnicas que se incrementan con la profundidad misma.

2.2.1.3.1 Yacimientos de alta temperatura: son aquéllos que proporcionan suficiente calor para producir energía eléctrica a partir de vapor de agua, de manera rentable. Generalmente se encuentran a más de 150 [ºC]. Son localizados en zonas de escaso espesor litosférico o vulcanismo activo.

2.2.1.3.2 Yacimientos de temperatura media: son aquéllos que, pese a presentar una temperatura inferior, permiten extraer calor suficiente para producir energía eléctrica a partir de un fluido volátil, pero con un rendimiento menor que en el caso de los yacimientos de alta temperatura. Por lo general, el yacimiento alcanza temperaturas entre 100 y 150 [ºC]. Están ubicados en zonas con un contexto geológico y estructural favorable y un gradiente superior a la media. Su aprovechamiento también puede ser directo en forma de calor y sus principales aplicaciones se dan en sistemas de calefacción urbanos y en procesos industriales.

2.2.1.3.3 Yacimiento de baja temperatura: son aquéllos cuya temperatura se encuentra entre los 100 y los 30 [ºC]. Se localizan en zonas con un contexto geológico favorable con presencia de acuíferos profundos, si bien el gradiente puede aproximarse al gradiente medio. Su explotación consiste en la extracción de agua caliente del acuífero y se reinyecta fría. Se utiliza únicamente para usos directos de calor en sistemas de calefacción urbanos y en procesos industriales.

2.2.1.3.4 Yacimientos de muy baja temperatura: son aquéllos cuya temperatura es inferior a los 30 [ºC]. Suelen ser utilizados como intercambiadores térmicos en sistemas de climatización doméstica y agrícola mediante bomba de calor. Pueden ser situados en cualquier lugar, ya que el gradiente geotérmico sólo condiciona la eficiencia del sistema.

2.2.1.4 Calor latente

La transición de una fase a otra es un **cambio de fase**. En una presión dada, los cambios de fase suceden a una temperatura definida, generalmente acompañada por absorción o emisión de calor y un cambio en el volumen y en la densidad.

Un ejemplo ilustrado del cambio de fase es la fusión de hielo. Si agregamos calor al hielo a 0[°C] y presión atmosférica normal, la temperatura del hielo no aumenta. En vez de ello, parte de él se funde para formar agua líquida. Si agregamos calor lentamente, manteniendo el sistema muy cerca del equilibrio térmico, la temperatura seguirá en 0[°C] hasta que todo el hielo se haya fundido.

El efecto de agregar calor a este sistema no es elevar su temperatura sino cambiar su fase de sólida a líquida, es a ese calor al que llamamos **calor latente**.

Joseph Black, médico, físico y químico escocés describió que:

$$Q_{latente} \propto m_{cambiadefase}$$

donde podemos introducir una constante.

$$Q_{latente} = \lambda m_{cambiadefase}$$

Siendo λ el calor latente de cambio de fase por unidad de masa.

Más adelante comprobaremos que λ también se puede denominar h_{AB} (entalpia de cambio de fase, donde A es una fase y B es la fase en la que se transforma).

El proceso de cambio de fase es considerado un proceso reversible ya que requiere de la misma cantidad de calor para llevar al sistema de la fase sólida a la fase líquida que para llevarlo de la fase líquida a la fase sólida. Ambos procesos difieren sólo en el cambio de dirección del calor: en lugar de suministrar, se debe retirar.

Analizando a λ reconocemos que no es una verdadera constante:

i) Es diferente para cada sustancia.

ii) Para cada sustancia dada, su valor cambia con la temperatura a la cual ocurre el cambio de fase (dicha temperatura es función de la presión).

En Ciencias de la Tierra se analiza la cristalización de minerales a partir de un magma (fase líquida del mineral).

El valor de λ es característico del cambio de fase.

$$\lambda_{fusión\ H_2O} = 79.6312\left[\frac{cal}{g}\right] \qquad T_{fusión} = 0[ºC]$$

$$\lambda_{ebullición\ H_2O} = 539.0752\left[\frac{cal}{g}\right] \qquad T_{ebullición} = 100[ºC]$$

2.3 Modelo matemático que relaciona los valores experimentales del calor y la temperatura

La relación que guardan los valores experimentales del calor y la temperatura en un sistema es conocida como **curva de calentamiento de una sustancia**, misma que es apreciable en la figura 2.5.

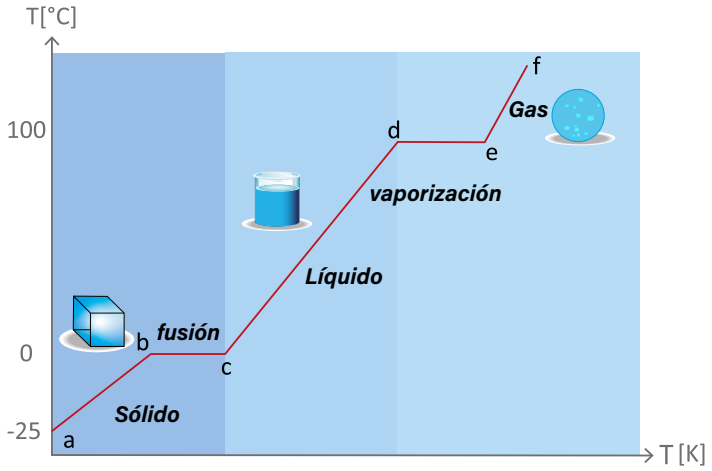


Figura 2.5. Curva de calentamiento de una sustancia.

Sea una sustancia pura que parte del estado *a* y llega al estado *f*.

Expresión del calor sensible para el proceso de "*a*" a "*b*":

$$Q_{a\to b} = m_i c_i (T_b - T_a)$$

D

donde T_b es la temperatura de fusión.

Expresión del calor latente para el proceso de "*b*" a "*c*":

$$Q_{b\to c} = m_{funde}\lambda_{fus}$$

Expresión del calor sensible para el proceso de "*c*" a "*d*":

$$Q_{c\to d} = m_f c_f (T_d - T_c)$$

donde T_c es la temperatura de fusión y T_d es la temperatura de ebullición.

Expresión del calor latente para el proceso de "*d*" a "*e*":

$$Q_{d\to e} = m_{evapora}\lambda_{ebull}$$

Expresión del calor sensible para el proceso de "*e*" a "*f*":

$$Q_{e\to f} = m_g c_g (T_f - T_e)$$

El calor total del proceso, es decir, desde *a* hasta *f*, será:

$$Q = Q_{a\to b} + Q_{b\to c} + Q_{c\to d} + Q_{d\to e} + Q_{e\to f}$$

Se observa la prevalencia de un factor común en la expresión anterior que es la masa.

$$m_i = m_{funde} = m_f = m_{evap} = m_g$$

Los subíndices corresponden a:

i → fase sólida

f → fase líquida

g → fase gaseosa

En la expresión del calor sensible se manifiesta una relación directamente proporcional entre el calor y el cambio en la temperatura

$$Q \propto \Delta T$$

La constante que se introduce para establecer la igualdad corresponde a la pendiente de la recta y tiene como valor:

$$\mu = mc$$

donde μ representa la pendiente.

Tenemos citado que el calor se transfiere de un sistema a otro, pero cuando es obtenido mediante una reacción química de oxidación, la cantidad de energía puede ser cuantificada con la siguiente expresión, en función del poder calorífico (PC) del combustible.

$$Q_{comb} = m_{comb}PC$$

La tabla 2.1 muestra los posibles comburentes utilizados como ejemplos en el libro, dependiendo de la fase del combustible:

SUSTANCIA	PODER CALORÍFICO [Mcal/kg]
Sólido	
Turbo	3.8
Carbón bituminoso	8
Antracita	8.26
Lignita	5.17
Coque (carbón mineral)	7.34
Madera	3.78
Azufre	2
Hidruro de Magnesio	4
Líquido	
Gas avión	11.3
Diésel	10.98
Combustóleo ligero	10.7
Combustóleo pesado	10.499
Queroseno	11.029
Gasolina	11.2
Gas	
Gas natural	8.689
Monóxido de carbono	2.82
Hidrógeno	2.847
Gas de alumbrado	4.803
Gas pobre	1.44
Propano	11

Tabla 2.1. Combustibles según su fase.

Como difícilmente llega al sistema de interés toda la energía que libera el combustible, llega al sistema de interés, e pertinente establecer el concepto de **rendimiento** o **eficiencia**.

$$\eta = rendimiento$$

$$\eta = \frac{salida\ deseada}{entrada\ requerida}$$

$$\eta = \frac{calor\ que\ llega\ al\ sistema}{calor\ que\ hay\ que\ suministrar}$$

Cuando requerimos retirar calor de un sistema podemos emplear mezclas frigoríficas en las proporciones adecuadas, como se indica en la tabla 2.2.

SUSTANCIA	PARTES EN MASA	VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN [°C]
Agua Nitrato de amonio	1 1	10 a -15
Agua Nitrato de amonio Carbonato de sodio	1 1 1	10 a -22
Nieve Cloruro de sodio	2 1	0 a -20
Nieve Ácido sulfúrico apagado	2 1	0 a -30
Nieve Ácido clorhídrico	8 5	0 a -32

Tabla 2.2. Mezclas frigoríficas.

2.3.1 Mecanismos de transmisión de calor

2.3.1.1 Conducción

Se llama **transmisión de calor por conducción** al fenómeno que acaece dentro de un medio o entre dos medios diferentes que se encuentran en contacto físico directo. No se presenta flujo de masa y sucede entre sólidos, líquidos y gases que se comportan como sólidos.

2.3.1.2 Convección

La energía llega al fluido y se transmite favorecida por el movimiento de masa. Ocurre, entonces, que la parte del fluido que aumenta su temperatura sufre un aumento en su volumen específico. Debido a la diferencia de volúmenes se origina una fuerza de flotación que produce el movimiento La transformación de calor por convección acaece sólo en fluidos. Existen dos tipos de convección: **libre** y **forzada**, conforme a la manera de inducir el flujo de masa.

Cuando el movimiento de masa deviene, exclusivamente, como resultado de la diferencia de densidades ocasionada por los gradientes de temperatura, se trata de **convección natural** o **libre**. En yacimientos geotérmicos el vapor fluye a la superficie por diferencia de presiones y por convección natural.

Cuando el movimiento de masa es inducido por algún agente externo, el fenómeno recibe el nombre de **convección forzada**.

2.3.1.3 Radiación

Es un proceso mediante el cual el calor fluye desde un sistema de alta hacia otro de baja temperatura, cuando ambos están separados por un espacio que, incluso, puede ser el vacío. La energía en forma de calor es trasmitida mediante ondas electromagnéticas.

Por último, diremos que la transmisión de calor se presenta siempre en forma combinada de estos tres mecanismos.

El **calorímetro de vacío** o **vaso de Dewar** (figura 2.6) es un recipiente que impide la transmisión de calor por cualquiera de los tres mecanismos.

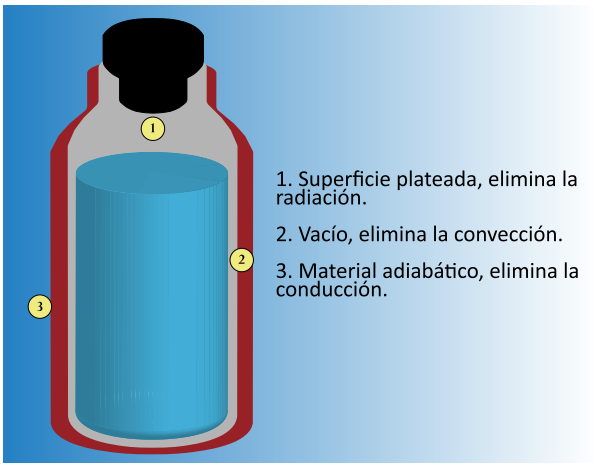


Figura 2.6. Vaso de Dewar.

En las proximidades de los volcanes, desde donde es observable el fluir de la lava, es recomendable aplicar este concepto en equipos de protección, como trajes que puedan reflejar la radiación emitida por la lava misma.

2.4 Aplicación del modelo en la resolución de problemas de calorimetría

El modelo $Q = m\ c\ \Delta T$ es aplicable para cualquier sustancia que se encuentre en una sola fase y que, durante el proceso, permanece en dicho estadio.

Dicha expresión requiere de formación acerca de propiedades físicas como la capacidad térmica específica, la cual posee diferente valor dependiendo de la fase. Veamos algunos ejemplos en la tabla 2.3.

SUSTANCIA	CAPACIDAD TÉRMICA ESPECÍFICA [cal/gΔ°C]
Aluminio	0.2145
Agua (líquido)	1.0
Agua (sólido)	0.4989
Agua (gas)	0.4689
Antimonio	0.049
Azufre	0.179
Bronce	0.086
Calcio	0.155
Carbono	0.121
Cobre	0.09196
Diamante	0.1237
Estaño	0.060
Hierro	0.1058
Manganeso	0.114
Mercurio	0.033
Níquel	0.106
Oro	0.031
Plata	0.0564
Platino	0.032
Plomo	0.031

Tabla 2.3. Capacidades térmicas específicas de algunas sustancias.

El cambio de fase (de sólido a líquido, de líquido a vapor y viceversa) requiere de propiedades físicas como el calor latente de cambio de fase por unidad de masa, tal como se presenta en la tabla 2.4.

Nota: T y λ fueron determinadas a 101.325 [kPa]

SUSTANCIA	T_{fus}[°C]	λ_{fus}[cal/g]	T_{ebull}[°C]	λ_{ebull}[cal/g]
He			-126.89	5.0158
N_2	-209.9	6.091	-195.8	48.008
Hg	-39	28.1838	357	64.9661
H_2O	0	79.6312	100	530.0752
Ag	961	21.0901	2193	557.7052
Pb	327	5.87517	1620	217.8275
Au	1063	15.3817	2660	377.37

Tabla 2.4. Tabla de calores latentes de cambio de fase y sus correspondientes temperaturas.

2.5 Trabajo casiestático de una sustancia simple compresible. Interpretación gráfica del trabajo en el diagrama (*v, P*).

A semejanza del calor, el trabajo es una interacción de energía que ocurre entre el sistema y su entorno.

Si la energía que cruza la frontera de un sistema cerrado no es calor, entonces se trata propiamente de una interacción en forma de trabajo.

El **trabajo mecánico** es definido como el producto de una fuerza F por un desplazamiento Δs, medidos ambos en la misma dirección (colineales).

$\delta W_{mec} = F_{ext} \rightarrow \cdot\, ds \rightarrow = F_{ext} ds \cos\cos\theta$ donde θ es el ángulo que forman dichos vectores.

El trabajo es una función de trayectoria por eso se usa δ.

El trabajo mecánico en un desplazamiento finito desde la posición 1 a la posición 2 y se obtiene integrando

$$W_{mec} = \int_{s_1\rightarrow}^{s_2\rightarrow} F_{ext} \cdot ds$$

2.5.1 Definición termodinámica del concepto de trabajo

El trabajo es una energía en tránsito entre, al menos, dos sistemas o entre un sistema y su entorno y se entiende como diferencia de una propiedad intensiva (presión o volumen), que no sea la temperatura. Por ejemplo, la diferencia de presiones entre un sistema de paredes no rígidas y su entorno, que puede producir una fuerza, originando un desplazamiento y, por consiguiente, un trabajo mecánico.

Se trata de trabajo cuando es posible conseguir que el único efecto exterior al sistema sea el cambio de posición de un cuerpo en un campo gravitacional (figura 2.7).

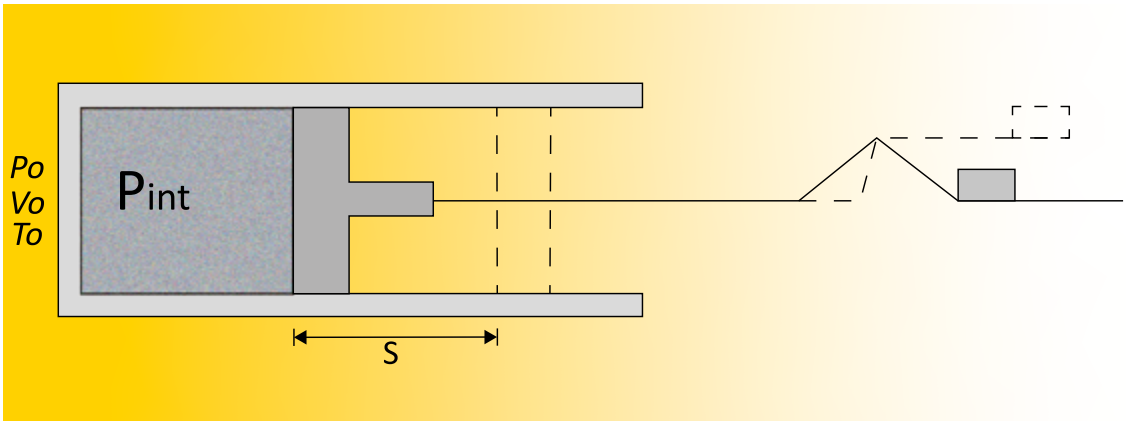


Figura 2.7. Trabajo en un dispositivo cilindro-émbolo.

$$P\frac{F_{int}}{A}_{int} \quad \Rightarrow Fint_{int}$$

$$[W] = \frac{ML}{T^2}L = ML^2T^{-2}$$

$$[W]_u = \frac{kg\ m\ m}{s^2} = Nm = \text{J}$$

2.5.2 Convención de signos

Para nuestro caso:

{W} es *positivo* si la fuerza exterior hace trabajo sobre el sistema y, por lo tanto, el sistema recibe trabajo.

{W} > 0 si lo recibe el sistema

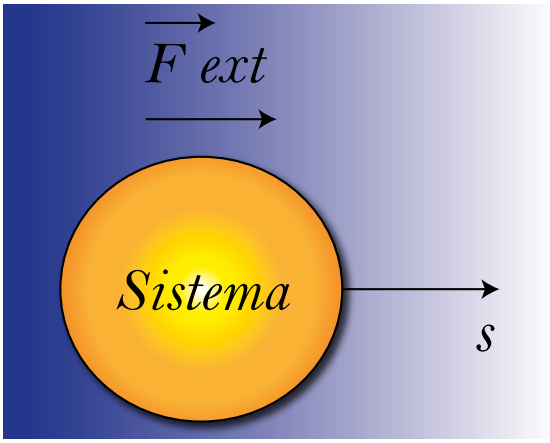


Figura 2.8. Trabajo positivo.

{W} es *negativo* si la fuerza exterior recibe el trabajo y, por lo tanto, el sistema hace trabajo sobre su entorno.

{W} < 0 si lo hace el sistema

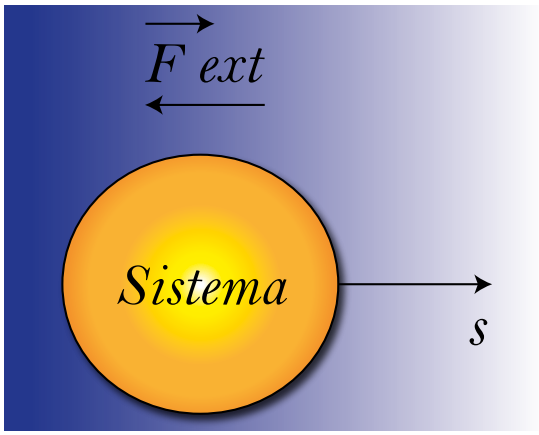


Figura 2.9. Trabajo negativo.

La convención de signos “moderna” es:

Si el sistema hace trabajo

{W} < 0 (Si el trabajo “sale” del sistema)

$\{W\} > 0$ (Si el trabajo "entra" al sistema)

Una diferencial de volumen justifica la realización de trabajo, tal como observamos en la figura 2.10.

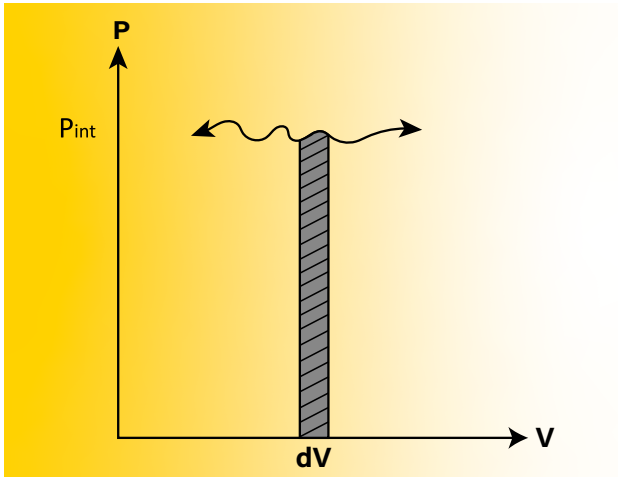


Figura 2.10. Representación del trabajo como el área bajo la curva.

El trabajo de expansión es el inverso aditivo del área que queda encerrada entre la trayectoria casiestática del proceso y el eje de las abscisas en el diagrama (∀, P). En el gráfico observamos a la presión absoluta en el eje vertical y al volumen en el eje horizontal.

En el gráfico de la figura 2.11 observamos que el trabajo realizado en el ciclo es el área encerrada entre los procesos casiestáticos de I a II y de II a I; es decir, desde el estado inicial hasta el estado inicial.

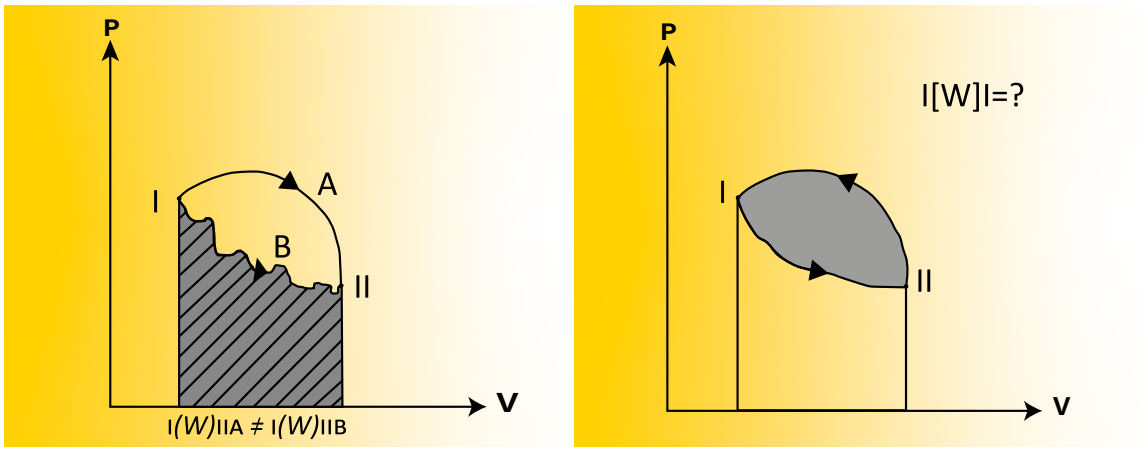


Figura 2.11. Representación del trabajo realizado en un ciclo completo.

2.6 El trabajo y los cambios de energías cinética y potencial

2.6.1 El cambio en la energía potencial

Otro efecto que puede devenir al transferir energía a un sistema termodinámico es un cambio de altura con respecto a un nivel de referencia en el campo gravitacional.

Sea la expresión mecánica $\{\delta W\} = F\ ds$

de la Segunda Ley de Newton $F = m\,g$

sustituyendo $\{\delta W\} = m\,g\,ds$

Pero si $dz = ds$ (considerando la dirección del campo gravitacional).

$$\{\delta W\} = m\,g\,dz$$

Integrando:

$$\int_1^2 \{\delta W\} = mg\int_1^2 dz \quad \Rightarrow \quad {}_1\{W\}_2 = mg(z_2 - z_1) = \Delta EP$$

$\Delta EP = m\,g\,(z_2 - z_1)$ (caso especial que no depende de la trayectoria) que se atribuye a William Rankine en 1858

2.6.2 Cambio en la energía cinética

Sea la expresión mecánica $\{\delta W\} = F\,ds$

de la Segunda Ley de Newton $F = ma = m\left(\frac{d\vec{v}}{dt}\right)$

Para una diferencia de tiempo dt tenemos $ds = \vec{V}dt$

por lo tanto: $\{\delta W\} = m\left(\frac{d\vec{v}}{dt}\right)\vec{v}dt = m\vec{v}d\vec{v}$

integrando: $\int_1^2\{\delta W\} = m\int_1^2 \vec{v}d\vec{v} = \frac{1}{2}m(\vec{V}_2^{\,2} - \vec{V}_1^{\,2}) = \Delta EC$

$$\therefore \quad \Delta EC = \frac{1}{2}m(\vec{V}_2^{\,2} - \vec{V}_1^{\,2})$$

(Caso especial que no depende de la trayectoria) que se atribuye a Lord Kelvin en 1856.

Este evento, conocido también como trabajo de aceleración, se realiza sobre un sistema para cambiar su velocidad. En él, dicho valor es independiente del material que experimenta la aceleración.

2.6.3 Formas "casiestáticas" de efectuar trabajo

i) Trabajo de expansión (para sustancias compresibles).

ii) Trabajo superficial (coeficiente de tensión superficial).

$\{\delta W\}_{sup} = \int \sigma\, dA$

iii) Trabajo eléctrico (con características eléctricas) como la energía que se requiere para desplazar una carga dentro de un campo eléctrico.

$$\{W\}_{elect} = \int E\,dQ \qquad E = voltaje$$

iv) Trabajo elástico como la energía que se requiere para deformar un material elástico.

$$\{W\}_{elast} = \int F\,dl$$

Un tipo de trabajo que no es casiestático (pues no depende de ninguna propiedad de la sustancia) es el trabajo de **eje**, **flecha** o **árbol** que es ilustrado en la figura 2.12.

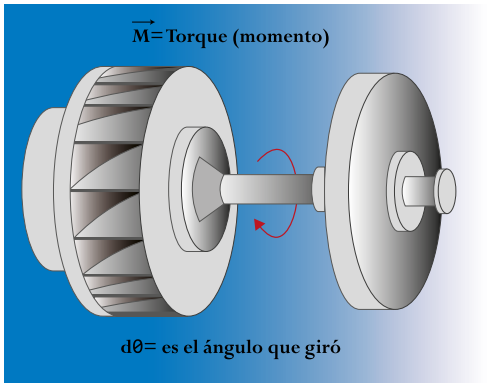


Figura 2.12. Dispositivo que representa el trabajo de eje.

$$\{W\}_{flecha} = \int M\, d\theta$$

Si $M = cte$ $\{W\}_{flecha} = M\,\theta$ *donde* $\theta = \omega\, t$

$\{W\}_{flecha} = M\,\omega\, t$

El trabajo tiene como variables al **momento** (M) y al **desplazamiento angular** $(d\theta)$ dentro de la integral. También pueden ser utilizados la velocidad angular (ω) y el tiempo para mantener a la expresión en unidades de energía (J. Joule)

Por unidad de tiempo

$$\{\dot{W}\}_{flecha} = \frac{\{W\}}{t} = \frac{\{dW\}}{dt} = M\omega$$

Por unidad de masa

$$\{\underline{W}\} = \frac{\{W\}}{m}$$

Dimensión

$[\{\underline{W}\}] = L\ T^2\ L = L^2\ T^2$

Unidades

$[\{W\}]_u = N\ m = J$

2.7 Los experimentos de Joule

En 1978, Benjamin Thomson (Conde de Rumford) observó el comportamiento de una broca que utilizaba para perforar un bloque de un material sólido (figura 2.13). La broca había perdido filo y no producía corte alguno al material.

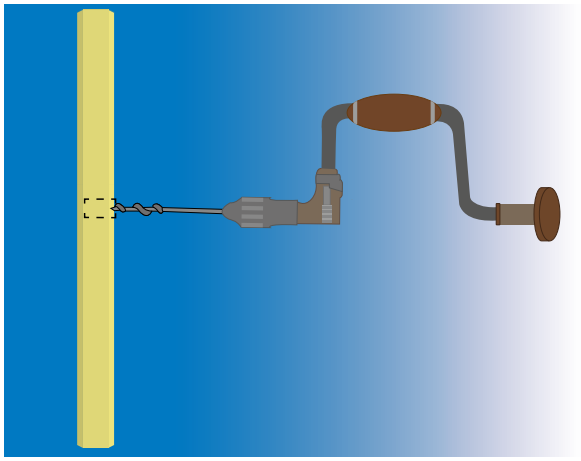


Figura 2.13. Manifestación de calor mediante la realización de trabajo mecánico.

Observó que la broca elevaba su temperatura mientras proseguía el movimiento; es decir, mientras continuaba el trabajo sobre el sistema.

James Prescott Joule realizó los primeros experimentos fidedignos para establecer la relación cuantitativa entre el trabajo y el calor.

Desde 1843 hizo experimentos utilizando un sistema adiabático al que suministraba energía en forma de trabajo mediante una caja negra, como se muestra en la figura 2.14.

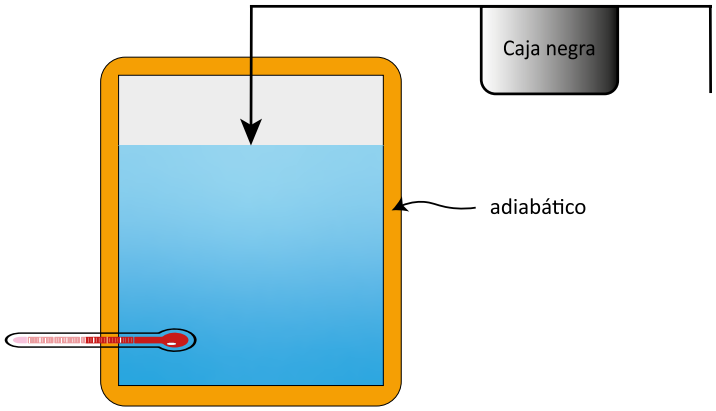


Figura 2.14. Estructura del experimento de Joule sobre la relación del trabajo y el calor.

Los experimentos realizados estaban referidos, por supuesto a la variación en la temperatura del sistema, en virtud de la aplicación de trabajo.

La figura 2.15 ilustra el experimento que transforma la energía mecánica o potencial en energía eléctrica, y luego en energía térmica.

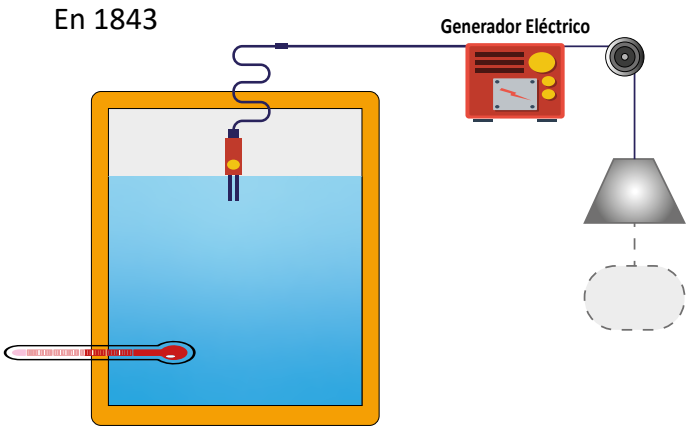


Figura 2.15. Experimento de Joule con una resistencia eléctrica.

La figura 2.16 presenta el experimento que transforma energía mecánica en trabajo de compresión-expansión mediante un dispositivo cilindro-émbolo.

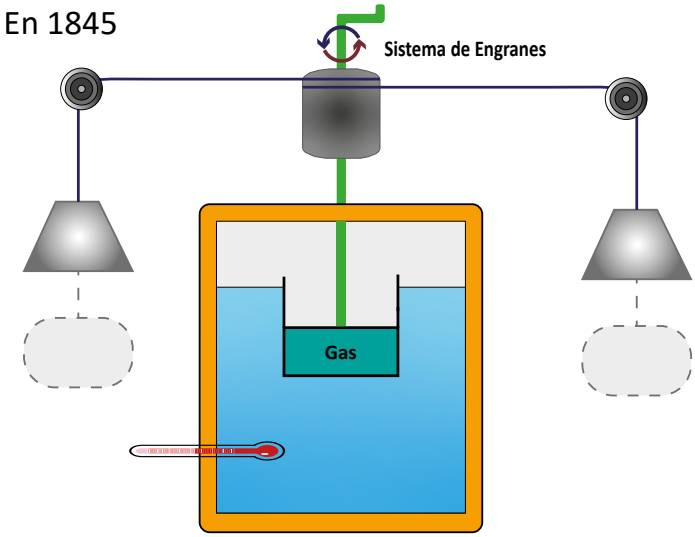


Figura 2.16. Experimento de Joule con un dispositivo cilindro-émbolo.

La figura 2.17 muestra el experimento que transforma energía mecánica en energía térmica mediante un eje con paletas.

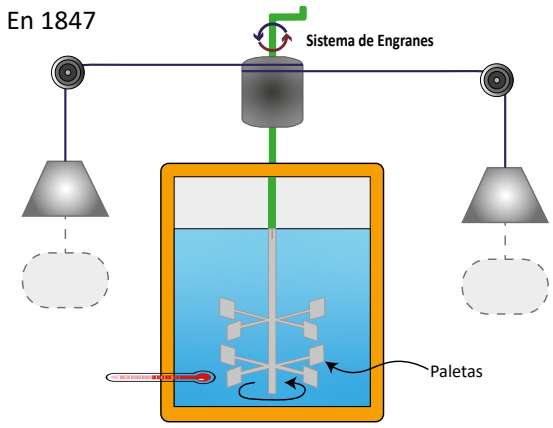


Figura 2.17. Experimento de Joule con un dispositivo de paletas.

Por último, la figura 2.18 expone el experimento que transforma energía mecánica en energía térmica mediante dos bloques rugosos que, por fricción, generan aumento de la temperatura en el sistema.

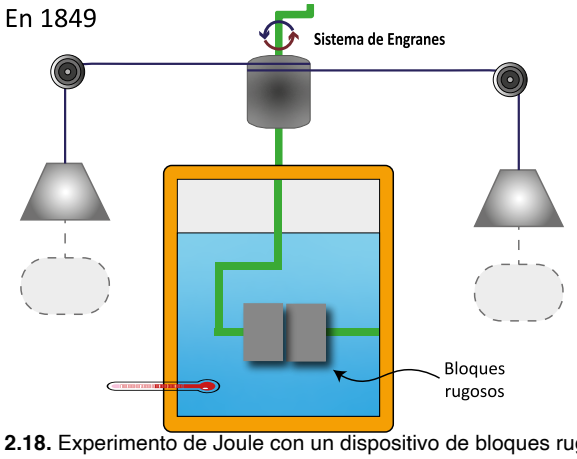


Figura 2.18. Experimento de Joule con un dispositivo de bloques rugosos.

A partir de sus experimentos, Joule concluyó en 1845, que una cantidad X de trabajo provoca (sobre el sistema) el mismo efecto que una cantidad Y de calor en [J] y [cal] respectivamente. En reconocimiento al origen del concepto se emplean las unidades originales.

$$1843 \rightarrow 1\ (Btu) =^{\bullet} 838\ (\vec{lb}\ ft)$$

$$1845 \rightarrow 1\ (Btu) =^{\bullet} 795\ (\vec{lb}\ ft)$$

$$1847 \rightarrow$$

$$1849 \rightarrow 1\ (Btu) =^{\bullet} 775\ (\vec{lb}\ ft) \qquad \text{(bloques)}$$

$$1849 \rightarrow 1\ (Btu) =^{\bullet} 773\ (\vec{lb}\ ft) \qquad \text{(paletas)}$$

2.8 Relación de equivalencia entre el calor y trabajo

Sabemos que:

$\{Q\} = m\ C\ (T_f - T_i)$ y $\{W\} = -\int P\ dV$

Una sustancia es llamada simple si sólo realiza una forma de hacer trabajo casiestático.

Para asegurar que el sistema se mantiene en equilibrio termodinámico, es decir, que no haya *{W}* ni *{Q}* (interacciones que alteran el estado de equilibrio de un sistema), es indispensable fijar una propiedad intensiva por cada uno de los efectos.

Así, para una sustancia simple es necesario fijar dos propiedades intensivas (e independientes) para identificar el estado de equilibrio.

De Joule

$X\{W\} \ \alpha \ Y\{Q\}$ $\qquad\qquad$ $\{W\} \ \alpha \ \frac{y}{x}\{Q\}$

$\{W\} = k\,\frac{y}{x}\{Q\}$ $\qquad\qquad$ $\{W\} = (j)\,\{Q\}$

donde: $\quad j = 4.1868\left(\frac{J}{cal}\right) = 778.1577\left(\frac{\vec{lb}ft}{Btu}\right)$

donde: $\quad$ *j* es el "*equivalente mecánico del calor*"

2.9 1ª ley de la termodinámica

La figura 2.19 muestra un sistema que recibe trabajo y libera energía en forma de calor al entorno. Este proceso puede ser analizado al aplicar el concepto del equivalente mecánico del calor y comprobar la ley de conservación de la energía.

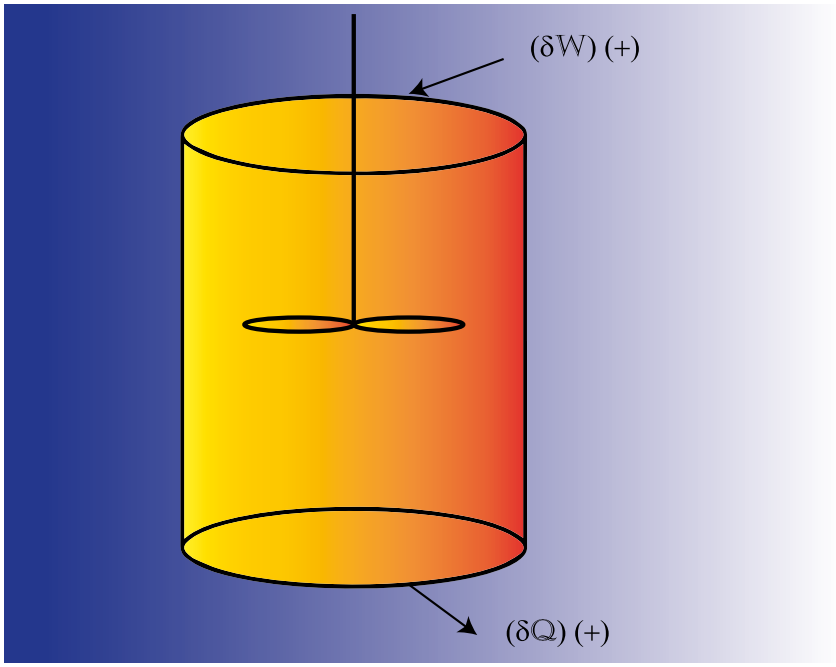


Figura 2.19. Sistema que recibe trabajo y libera calor al entorno.

Las interacciones totales de calor y trabajo son:

$$\int \{\delta W\} \quad ; \quad \int \{\delta Q\}$$

Del experimento de Joule

$$\oint [\{\delta W\} + \{\delta Q\}] = \oint \{\delta W\} + \oint \{\delta Q\} \equiv 0$$

$$\oint [\{\delta W\} + \{\delta Q\}] = 0$$

Por analogía con $\oint d\pi = 0$ *(π = cualquier propiedad)*

2.9.1 La energía termodinámica como propiedad de la sustancia.

Si partimos del comportamiento matemático de las propiedades de la sustancia, podemos definir a una propiedad como una función de estado o de punto y a la magnitud como una función de trayectoria o de proceso. Una magnitud no es una propiedad de la sustancia; tal es el caso del calor y del trabajo. Sin embargo observemos un caso especial donde la suma de diferenciales del calor y el trabajo puede ser considerada propiedad de la sustancia.

$$\{\delta Q\} + \{\delta W\} = dE$$

donde E, matemáticamente, es considerada una propiedad de la sustancia. Por lo tanto, gracias a los experimentos de Joule se puede establecer que:

$$\oint dE = 0$$

Si *E* es una propiedad de la sustancia, su valor dependería del estado y no de la trayectoria, como se observa en la figura 2.20.

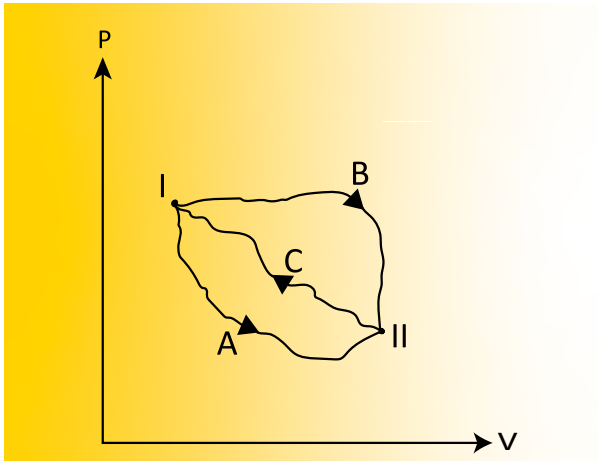


Figura 2.20. Funciones de estado y funciones de trayectoria.

$$\int_{I}^{II} dE = E_{II} - E_{I}$$

$$\oint dE = 0 = \int_{I(A)}^{II} dE + \int_{II(C)}^{I} dE$$

$$\oint dE = 0 = \int_{I(B)}^{II} dE + \int_{II(C)}^{I} dE$$

Igualando

$$\int_{I(A)}^{II} dE + \int_{II(C)}^{I} dE = \int_{I(B)}^{II} dE + \int_{II(C)}^{I} dE \quad \Rightarrow \quad \int_{I(A)}^{II} dE = \int_{I(B)}^{II} dE$$

Como *E* exhibe el comportamiento matemático de las propiedades, entonces debe ser una propiedad de la sustancia.

E es la energía termodinámica o energía almacenada.

Para una masa dada, se puede validar

$\{\delta Q\} + \{\delta W\} = dE$

Integrando

$$\int_{I}^{II} \{\delta Q\} + \int_{I}^{II} \{\delta W\} = E_{II} - E_{I}$$

Primera Ley de la Termodinámica para un sistema cerrado

$$\{Q\}_{I\to II} + \{W\}_{I\to II} = E_{II} - E_{I}$$

$$[E] = ML^2T^{-2} \qquad [E]_u = J = N \cdot m \quad = \quad \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$$

Para un sistema cerrado

$$\Delta E = m \int_{I}^{II} [\qquad]$$

∴ La *E* es una propiedad extensiva.

donde $e = \frac{E}{m}$

y *e* = la energía termodinámica específica.

2.10 El principio de conservación de la energía

En el siguiente sistema ejemplificamos la mayoría de los sistemas termodinámicos con presencia de energía mecánica al interior de fronteras adiabáticas. Para su análisis es necesario disponer de energía para originar un proceso que vaya al equilibrio, como se muestra en la figura 2.21.

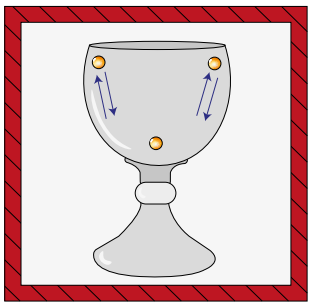


Figura 2.21. Sistema termodinámico adiabático.

$\{\delta Q\} + \{\delta W\} = dE$ energía termodinámica.

Energía mecánica: Energía potencial: EP=mgz

Energía cinética: EC=(mV²)/2

Pero $\Delta E_{mec} = \{W\}$ por lo tanto, tenemos los siguientes casos:

i) {W} $\Delta E_{mec} > 0$ $\Delta E_{term} > 0$

ii) sin fricción $\Delta E_{mec} = 0$ $\Delta E_{term} = 0$

iii) con fricción $\Delta E_{mec(se\cdot disipó)} \langle 0$ $\Delta E_{term} = 0$

Un sistema que no entrega o recibe *{Q}* o *{W}* se llama **aislado**.

La *E* termodinámica se mantiene constante en un sistema aislado (*La E mecánica no lo hace así*)

$$E_{term} = E_{mec} + E_{int}$$

$$E_{term} = m\ g\ z\ +\ \frac{1}{2}\ m\ \underline{V}^2\ +\ U$$

U representa una propiedad de la sustancia que corresponde a energía y se introduce para explicar la conservación de la $E_{termodinámica}$ y se manifiesta cuando existe una variación en la temperatura.

Como *E* termodinámica es una propiedad de la sustancia, la *U* también debe serlo.

La energía interna (U) es una propiedad extensiva definida como la energía que posee un cuerpo o sistema a escala macroscópica, cuya manifestación se hace notar en la agitación de las partículas que lo componen.

u = la ***energía interna específica*** $= \frac{U}{m}$

La ecuación $\Delta E_{term} = E_2 - E_1 = \{Q\} + \{W\}$ contiene toda la información necesaria para expresar la conservación de energía en un sistema cerrado. Es conocida como **balance energético general para un sistema cerrado**.

La variación de energía del sistema es igual a la transferencia neta de energía mediante la interacción del calor más la transferencia neta de energía al sistema, a través de la interacción de trabajo.

Para un cambio diferencial $dE_{mc} = \{\delta Q\} + \{\delta W\}$ donde mc es masa de control.

Con frecuencia conviene analizar los sistemas cerrados referidos a la unidad de masa.

$$\{\underline{Q}\} = \frac{\{Q\}}{m} \qquad \{\underline{W}\} = \frac{\{W\}}{m} \qquad e = \frac{E}{m}$$

Por último, la ecuación de conservación de energía para un sistema cerrado puede expresarse referida al tiempo dividiendo la ecuación por un intervalo finito de tiempo.

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{\{Q\}}{\Delta t} + \frac{\{W\}}{\Delta t}$$

En el límite cuando $\Delta t \to 0$

$$\frac{dE_{mc}}{dt} = \{\dot{Q}\}_{neto} + \{\dot{W}\}_{neto}$$

Lo que significa que la variación de la energía, con respecto al tiempo es igual al flujo neto de calor transferido al sistema, más la potencia neta transferida al sistema mismo.

La figura 2.22 dilucida el fenómeno térmico sin cambios en las energías potencial y cinética.

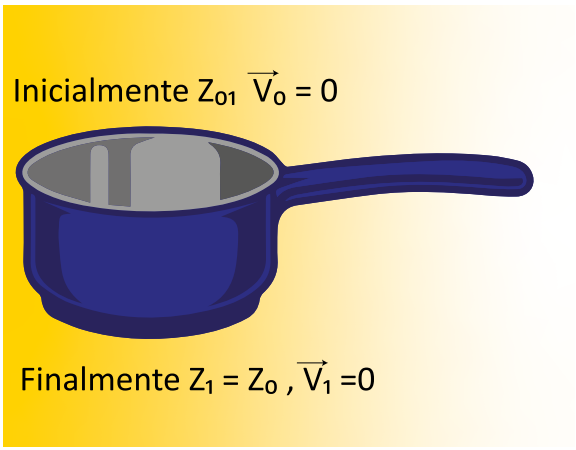


Figura 2.22. Sistema termodinámico en un fenómeno térmico.

En la mayoría de los fenómenos, la contribución de la energía mecánica a la energía termodinámica es despreciable.

Normalmente, la Primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado se escribe como:

$$\{Q\} + \{W\} = \Delta EC + \Delta EP + \Delta U \quad \text{donde} \quad \Delta EC = 0 \ \text{ y } \ \Delta EP = 0$$

Por lo tanto

$$\{Q\} + \{W\} = \Delta U = m\Delta u = m(u_f - u_i)$$

Identificada como Primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado.

Debemos tener presente que el trabajo enunciado en esta ecuación representa los diversos tipos de trabajo que se podrían manejar.

$$\{W\} = \{W\}_{exp-comp} + \{W\}_{eje} + \{W\}_{otro\ tipo}$$

En las diferentes expresiones de conservación de energía hay un convenio de signos implícito que sienta que la energía suministrada a un sistema, mediante transferencia de calor o de trabajo, tiene un valor numérico positivo y que las interacciones que extraen energía de un sistema tienen valores numéricos negativos.

2.11 La 1ª ley de la termodinámica en ciclos

Para comprender a cabalidad esta noción, es fundamental tomar en consideración las dos observaciones siguientes:

1. Como el valor de una interacción trabajo y una interacción calor es función del camino o proceso, la evaluación por separado de la integral a lo largo de un ciclo de $\{\delta W\}$ o $\{\delta Q\}$ no es necesariamente cero y sí lo es la integral cíclica de dE. Consecuentemente, para un sistema cerrado que experimenta un proceso cíclico el principio de conservación de la energía se reduce a

$$\oint(\{\delta Q\} + \{\delta W\}) = \oint\{\delta Q\} + \oint\{\delta W\} = 0$$

Esto significa que las integrales de diferencial de trabajo y diferencial de calor deben tener el mismo valor, pero signos opuestos, en el ciclo.

2. Cuando un sistema cerrado funciona en estado estable, el tiempo deja de ser una variable del problema. En el funcionamiento en estado estable, los flujos de calor y las potencias deben ser independientes del tiempo. Además, la cantidad de energía del sistema es también independiente del tiempo, de modo que su variación debe ser cero; es decir $\frac{dE}{dt} = 0$. Por consiguiente, el flujo neto de calor y la potencia neta deben ser iguales en magnitud, pero de signos opuestos. Ejemplifica este comportamiento un depósito de hidrocarburos que, al ser explotado y debido a sus dimensiones, el tiempo no es una variable del sistema, puesto que el yacimiento mantiene sus propiedades de presión y temperatura durante amplios periodos temporales. Algo semejante sucede en un cuerpo de agua en una presa: la presión, prácticamente, no cambia al extraerle agua, ya que la superficie es tan amplia que la profundidad no cambia y, en consecuencia, la presión tampoco.

2.11.1 Eficiencia térmica

En ingeniería es usual medir la actuación de los dispositivos por el coeficiente entre el resultado deseado y el suministro exigido.

El parámetro utilizado para medir la actuación de un motor térmico se llama **rendimiento** o **eficiencia térmicos**. El resultado deseado en motores térmicos es el trabajo neto de salida y el suministro exigido es el calor transferido al fluido de trabajo.

Así, el rendimiento térmico η_t se define como:

$$\eta_t = \frac{resultado\ deseado}{suministro\ exigido} = \frac{\{W\}_{neto,sal}}{\{Q\}_{sum}} = \frac{\{\dot{W}\}_{neto,sal}}{\{\dot{Q}\}_{sum}}$$

2.12 Balances de masa y de energía. Aplicación en sistemas abiertos

La Primera ley de la termodinámica sustenta que la energía no puede ser creada o destruida en un proceso y que sólo puede cambiar de forma, como se muestra en la figura 2.23.

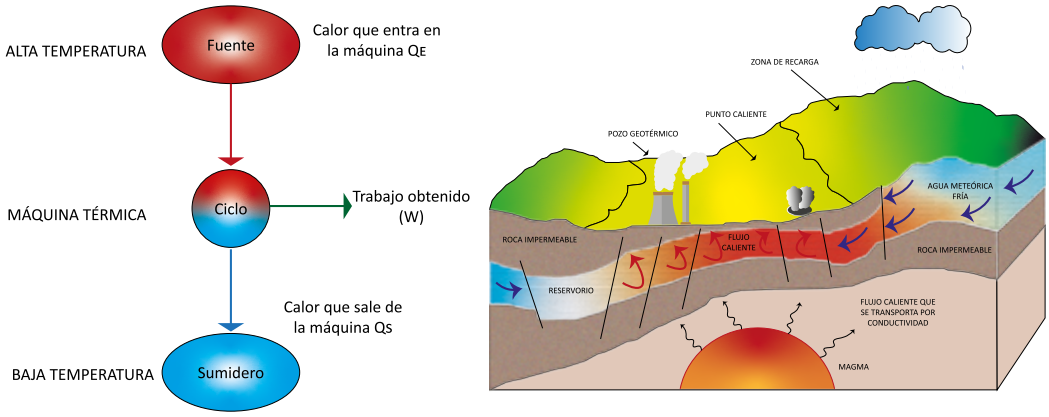


Figura 2.23. Máquina térmica.

Una máquina térmica posee las siguientes características:

1. Reciben calor de un depósito de alta temperatura (energía solar, horno, reactor nuclear, etc.).
2. Convierten parte del calor en trabajo (por lo general en forma de flecha rotatoria).
3. Rechazan el calor no aprovechado hacia un depósito de baja temperatura (la atmósfera, lagos, ríos, océanos, etc.).
4. Operan en un ciclo.

Las máquinas térmicas y otros dispositivos cíclicos, por lo común, requieren de un fluido hacia y desde el cual se transfiere calor mientras experimenta un ciclo. Al fluido se le conoce como **sustancia de trabajo**.

2.12.1 Principio de conservación de masa para un volumen de control

En ausencia de reacciones nucleares, la masa es una propiedad conservativa. Para un volumen de control, dicho principio se enuncia de la siguiente manera: la variación neta de masa dentro de un volumen de control, durante un intervalo de tiempo, es igual a la masa total que entra al volumen de control durante un intervalo de tiempo menos la masa total que sale del volumen de control durante el mismo intervalo de tiempo.

Para sistemas abiertos existe entrada, salida o acumulación de masa en alguna región del espacio. Por tal motivo, todo lo que entra menos todo lo que sale, más todo lo que se genera menos todo lo que se destruye, es igual a todo lo que queda al final menos todo lo que había al principio. Un yacimiento geotérmico es un ejemplo de este comportamiento: el yacimiento tiene una entrada de agua y salida de vapor, en su interior existe acumulación de agua que depende de lo que entra y de lo que sale.

El principio de conservación de masa es un hallazgo experimental (A. L. Lavoisier), que ha sido enunciado de maneras diferentes. Cualquier aserto establece que la masa no se crea ni se destruye, sólo se transforma. De otro modo, en una reacción química, la suma de los reactivos es igual a la suma de los productos. En ella, átomos no desaparecen, sólo se ordenan con otra configuración.

$$dm_{ent} - dm_{sale} + dm_{gen} - dm_{dest} = dm_{\forall C}$$

Al integrarse en un intervalo de tiempo t dado, resulta:

$$m_{ent} - m_{sale} = (m_{final} - m_{inic})_{\forall C}$$

Y por unidad de tiempo

$$\frac{dm_{ent}}{dt} - \frac{dm_{sale}}{dt} = \frac{dm_{\forall C}}{dt}$$

Si se define al flujo másico como $\dot{m} = \frac{dm}{dt}$

Por lo tanto, la ecuación se transforma en:

$\sum_e \dot{m}_e - \sum_s \dot{m}_s = \frac{dm_{\forall C}}{dt}$ para varias entradas y varias salidas.

La ecuación anterior es conocida como **ecuación de conservación de masa** o **balance másico**.

2.12.2 Ecuación de continuidad

Denominamos **flujo unidimensional** al comportamiento de un sistema en el cual las propiedades en la frontera permeable son uniformes en la sección transversal, como se observa en las figuras 2.24 y 2.25.

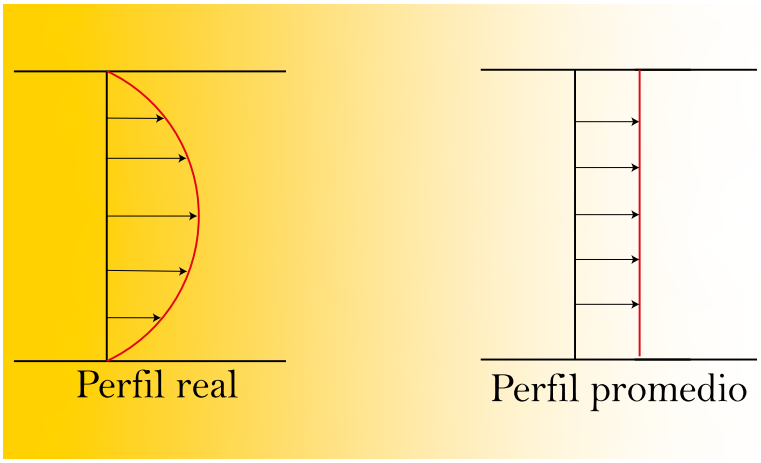


Figura 2.24. Diferencia entre el perfil real y el perfil promedio.

Podemos observar que las propiedades en la sección transversal se mantienen constantes sin importar la cercanía con las paredes del ducto.

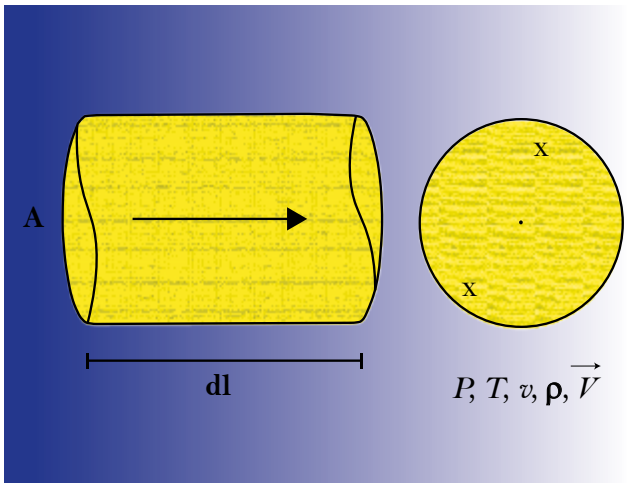


Figura 2.25. Flujo unidimensional.

Donde: $\rho = \frac{m}{\forall} \Rightarrow m = \rho\forall$

Al diferenciar, considerando la densidad constante, obtenemos $dm = \rho d\forall$

si el ducto tiene sección transversal constante $d\forall = Adl$

Además, sabemos que $\vec{v} = \frac{dl}{dt}$

Por tanto $d\forall = A\vec{v}dt$

con lo cual $dm = \rho A\vec{v}dt \Rightarrow \frac{dm}{dt} = \rho A\vec{v}$ si $\dot{m} = \frac{dm}{dt}$

Entonces:

$\dot{m} = \rho A\vec{v}$ Definida como **ecuación de continuidad**.

2.12.3 Definición de régimen permanente

El **régimen permanente** (RP) está definido como aquél en el que no hay acumulación de masa: todo lo que entra es igual a todo lo que sale. Tampoco debe existir acumulación de alguna propiedad del sistema.

1.12.4 Definición de estado estacionario

El **estado estacionario** (EE) es acotado como aquél en el que el valor de las propiedades de un fluido es independiente del tiempo, aunque tales propiedades sean dependientes de la posición.

Siempre que hay flujo en un ducto existen interacciones mecánicas llamadas **trabajo de flujo**, las cuales justifican el desplazamiento de la sustancia, ya sea en su expansión o debido a la diferencia de presiones.

El trabajo total que se puede asociar a una cantidad de masa que fluye por un sistema abierto de paredes rígidas es:

$$\{W\}_{Tot} = \{W\}_{flujo} + \{W\}_{eje}$$

Sabemos que: $\{W\} = -\int P\, d\forall_{exp}$

Propiedades como la presión, la temperatura y el volumen específico en la entrada permanecen inamovibles debido al estado estacionario, como echamos de ver en la figura 2.26.

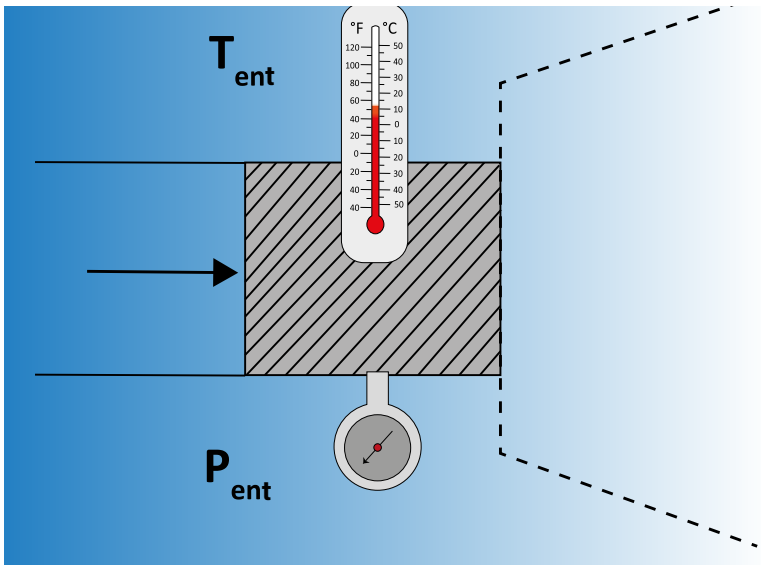


Figura 2.26. Condiciones de entrada a un dispositivo termodinámico.

$$\{W\}_{flujo\ entrada} = -\int_{\forall ent}^{0} P\ d\forall = -P\int_{\forall ent}^{0} d\forall$$

Lo que fluye es una *dm;* por lo tanto: $d\forall = v\ dm$

Sustituyendo en la integral

$$\{W\}_{flujo\ ent} = -P\int_{v_{ent}dm_{ent}}^{0} d\forall\, d\forall$$

$$\{W\}_{flujo\ ent} = -\ (0 - P_{ent}\ v_{ent}\ dm_{ent})$$

$$\{W\}_{flujo\cdot ent} = P_{ent}v_{ent}dm_{ent}$$ (Para cada sistema)

Propiedades como la presión, la temperatura y el volumen específico en la salida se mantienen fijas debido al estado estacionario, como observamos en la figura 2.27.

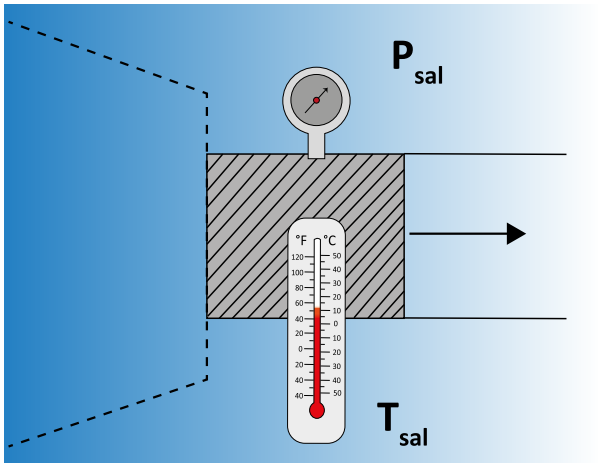


Figura 2.27. Condiciones de salida de un dispositivo termodinámico.

Considerando *EE,* aseveramos que:

Las propiedades en la salida están fijas

$$\{W\}_{flujo\cdot sal} = -\int_0^{\forall_{sal}} P\, d\forall = -P\int_0^{\forall_{sal}} d\forall$$

Como en el caso anterior

$$\{W\}_{flujo\cdot sal} = -P\ \int_0^{v_{sal}} dm_{dal}\, d\forall$$

$$\{W\}_{flujo\cdot sal} = -\ (P_{sal} v_{sal} dm_{sal} - 0)$$

$\therefore \{W\}_{flujo\ sal} = -P_{sal} v_{sal} dm_{sal}$ (Para cada sistema)

2.12.5 Balance de energía

La energía termodinámica que entra, menos toda la energía termodinámica que sale del sistema abierto es igual a la variación de la energía termodinámica.

La energía termodinámica puede entrar o salir de un sistema de dos maneras diferenciadas:

- Con el flujo másico respectivo
- Sin el flujo másico $\begin{cases} \text{calor} \\ \text{trabajo} \end{cases}$

$$\underbrace{\text{Toda la energía termodinámica que entra con la masa} - \text{Toda la energía termodinámica que sale con la masa}}_{\text{Flujo conservativo de la energía}} + \qquad = \text{Variación en la energía termodinámica en el sistema abierto}$$

Sea el sistema termodinámico un dispositivo con múltiples alimentaciones y múltiples descargas, como advertimos en la figura 2.28.

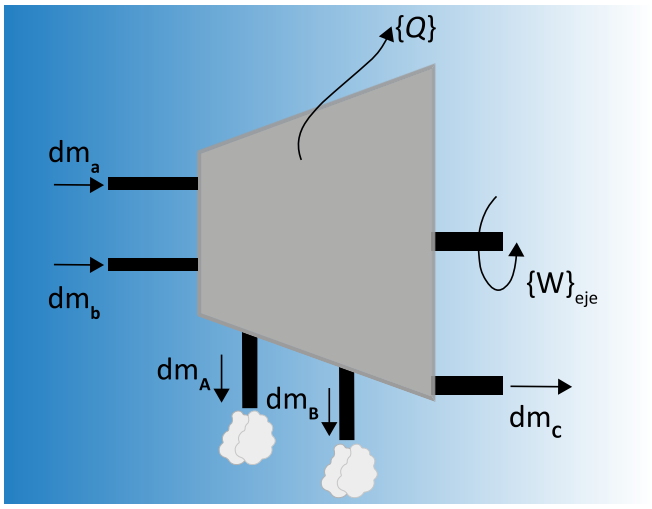


Figura 2.28. Dispositivo termodinámico con múltiples entradas y salidas.

Ahora, apliquemos el balance de energía al sistema anterior.

$$dm_a\left(\frac{1}{2}\vec{v}_a^2+gz_a+u_a\right)+dm_b\left(\frac{1}{2}\vec{v}_b^2+gz_b+u_b\right)-dm_A\left(\frac{1}{2}\vec{v}_A^2+gz_A+u_A\right)-dm_B\left(\frac{1}{2}\vec{v}_B^2+gz_B+u_B\right)$$
$$-dm_C\left(\frac{1}{2}\vec{v}_C^2+gz_C+u_C\right)+\{\delta Q\}+\{\delta W\}=d\left[m_{sa}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{sa}^2+gz_{sa}+u_{sa}\right)\right]$$

Pero $\{\delta W\}=\{\delta W\}_{flujo}+\{\delta W\}_{eje}$

La diferencial en la ecuación anterior representa los distintos tipos de trabajo que se pueden presentar en el sistema. Comúnmente se considera el trabajo de eje y los trabajos de flujo correspondientes a las entradas y salidas del sistema.

$$\{\delta W\}=\{\delta W\}_{eje}+P_av_adm_a+P_bv_bdm_b-P_Av_Adm_A-P_Bv_Bdm_B-P_Cv_Cdm_C$$

Sustituyendo $\{\delta W\}$ y simplificando términos:

$$dm_a\left(\frac{1}{2}\vec{v}_a^2+gz_a+u_a+P_av_a\right)+dm_b\left(\frac{1}{2}\vec{v}_b^2+gz_b+u_b+P_bv_b\right)-dm_A\left(\frac{1}{2}\vec{v}_A^2+gz_A+u_A+P_Av_A\right)$$
$$-dm_B\left(\frac{1}{2}\vec{v}_B^2+gz_B+u_B+P_Bv_B\right)-dm_C\left(\frac{1}{2}\vec{v}_C^2+gz_C+u_C+P_Cv_C\right)+\{\delta Q\}+\{\delta W\}$$
$$=d\left[m_{sa}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{sa}^2+gz_{sa}+u_{sa}\right)\right]$$

2.13 La entalpía

La entalpia es considerada un ente matemático que facilita el manejo de algunas propiedades cuando en el sistema de interés, la sustancia de trabajo fluye y modifica su temperatura. Con frecuencia aparece el término u+Pv y en termodinámica se le ha dado nombre y símbolo:

$u+Pv=h$ entalpia por unidad de masa o entalpia específica.

$h=\frac{H}{m}$ donde H es la entalpia total y, al mismo tiempo, es una propiedad extensiva.

Con lo cual:

$$\sum_{entk}dm_{entk}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{entk}^2+gz_{entk}+h_{entk}\right)-\sum_{salj}dm_{salj}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{salj}^2+gz_{salj}+h_{salj}\right)+\{\delta Q\}+\{\delta W\}$$
$$=d\left[m_{sa}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{sa}^2+gz_{sa}+u_{sa}\right)\right]$$

Y es a esta expresión a la que conocemos como **Primera ley de la termodinámica para sistemas abiertos**.

2.14 Balances de energía en casos especiales

Existen fenómenos físicos con características específicas, como el uso de fluidos incompresibles bajo régimen permanente y estado estable, así como un caso representativo conocido como **ecuación de Bernoulli**.

Cuando subsiste un estado estable (EE) las propiedades son invariables en el tiempo, lo que nos permite integrar entre dos estados de equilibrio:

$$\sum_{entk} m_{entk}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{entk}^2 + gz_{entk} + h_{entk}\right) - \sum_{salj} m_{salj}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{salj}^2 + gz_{salj} + h_{salj}\right) + \{Q\} + \{W\}$$
$$= m_{finalsa}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{sa}^2 + gz_{sa} + u_{sa}\right)_{final} - m_{iniciosa}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{sa}^2 + gz_{sa} + u_{sa}\right)$$

Si existe el estado estable y el régimen permanente (RP), no hay acumulación:

$$\sum_{entk} dm_{entk}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{entk}^2 + gz_{entk} + h_{entk}\right) - \sum_{salj} dm_{salj}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{salj}^2 + gz_{salj} + h_{salj}\right) + \{\delta Q\} + \{\delta W\} = 0$$

Si se divide entre dt: $\dot{m} = \frac{dm}{dt}$ $\{\dot{Q}\} = \frac{\{\delta Q\}}{dt}$ $\{\dot{W}\} = \frac{\{\delta W\}}{dt}$

$$\sum_{entk} \dot{m}_{entk}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{entk}^2 + gz_{entk} + h_{entk}\right) - \sum_{salj} \dot{m}_{salj}\,\dot{m}_{salj}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_{salj}^2 + gz_{salj} + h_{salj}\right) + \{\dot{Q}\} + \{\dot{W}\} = 0$$

Si planteamos la ecuación de la Primera ley de la termodinámica y la aplicamos a un sistema cerrado (sistema abierto sin entradas ni salidas), obtenemos el caso particular mediante el enfoque de lo general a lo particular.

$$\{\delta Q\} + \{\delta W\}_{noflujo} = d\left(m\left(\frac{1}{2}\vec{v}_s^2 + gz_s + u_s\right)\right)_{mc\,\forall C}$$

2.14.1 El caso de un fluido incompresible

Las propiedades de un fluido incompresible son independientes de la presión. Son funciones exclusivamente de la temperatura. Para este análisis tomamos el sistema que cuenta con un dispositivo (bomba), como se muestra en la figura 2.29.

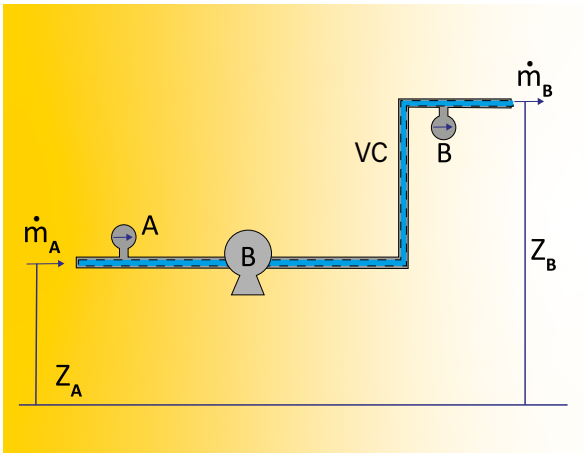


Figura 2.29. Sistema termodinámico que incluye una bomba.

Conservación de masa: considerando RP $\dot{m}_A - \dot{m}_B = 0$ $\dot{m}_A = \dot{m}_B = \dot{m}$

Conservación de energía: considerando EE; $\{\dot{Q}\} = 0$; $T_A = T_B$

En consecuencia $v = f(T)$ y $u = f(T)$ por lo tanto $v_A = v_B = v$ y $u_A = u_B = u$

Aplicando el balance de energía (Primera ley de la termodinámica para sistemas abiertos) y bajo las condiciones mencionadas

$$\dot{m}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_A^2 + gz_A + P_A v_A\right) - \dot{m}\left(\frac{1}{2}\vec{v}_B^2 + gz_B + P_B v_B\right) + \{\dot{W}\} = 0$$

Al dividir por el gasto másico

$$\left(\frac{1}{2}(\vec{v}_A^2 - \vec{v}_B^2) + g(z_A - z_B) + (P_A v_A - P_B v_B)\right) + \{\underline{W}\} = 0$$

Primera ley de la termodinámica para un fluido incompresible.

$$\{\underline{W}\} = \left(\frac{1}{2}(\vec{v}_B^2 - \vec{v}_A^2) + g(z_B - z_A) + \frac{1}{\rho}(P_B - P_A)\right)$$

Un análisis del sistema termodinámico del caso anterior, con una modificación, (sustraer la bomba), nos permite observar en la figura 2.30 el comportamiento sin el trabajo proporcionado por el dispositivo.

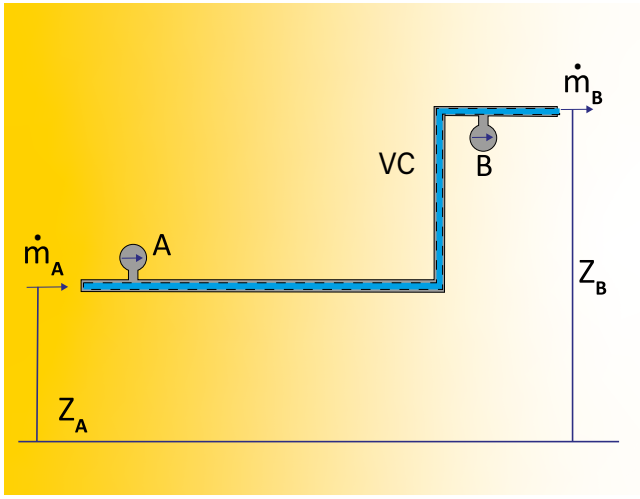


Figura 2.30. Sistema termodinámico sin bomba

$$\frac{1}{2}(\vec{v}_B^2 - \vec{v}_A^2) + g(z_B - z_A) + \frac{1}{\rho}(P_B - P_A) = 0$$

O bien: $$\left(\frac{1}{2}\vec{v}_A^2 + gz_A + \frac{1}{\rho}P_A\right) = \left(\frac{1}{2}\vec{v}_B^2 + gz_B + \frac{1}{\rho}P_B\right)$$

$\frac{1}{2}\vec{v}^2 + gz + \frac{1}{\rho}P = cte$. Conocida como **Ecuación de Bernoulli**

Cuando se define la entalpia la presión debe ser absoluta. En la ecuación de Bernoulli se pueden utilizar, indistintamente, presión relativa o presión absoluta, mientras se consideren cuidadosamente las características propias de cada una.

Durante la extracción de hidrocarburos, el flujo del aceite ocurre debido a la diferencia de presiones entre el yacimiento y el ambiente en la superficie, situación que corresponde a la aplicación de la Ecuación de Bernoulli.

2.15 Balances de energía en equipos de interés en la Termodinámica

En la industria, encontramos diversos dispositivos en los que se realizan procesos termodinámicos de transformación y transferencia de energía. Sean:

2.15.1 Toberas y Difusores

Son equipos que alteran notablemente la velocidad del fluido que manejan. Un canal de flujo que acelera un fluido se llama **tobera** y un canal que desacelera un fluido se llama **difusor**.

Dependiendo de la velocidad del fluido, podemos estimar dos casos específicos:

I. Flujo subsónico ($\vec{v}\langle C$; c es la velocidad del sonido) observable en la figura 2.31.

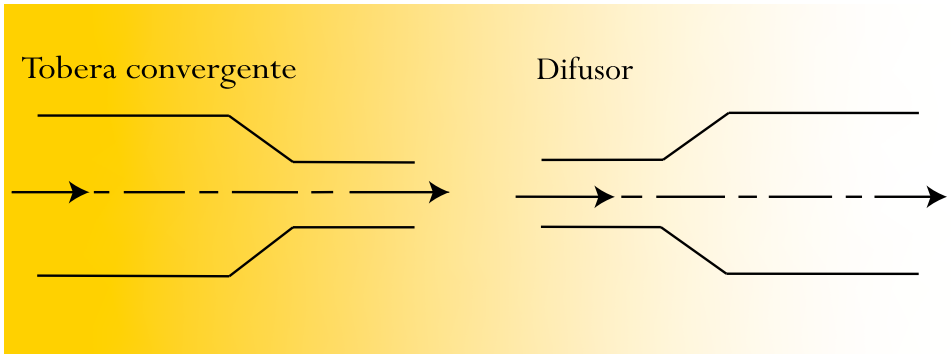


Figura 2.31. Tobera y difusor bajo flujo subsónico.

II. Flujo supersónico ($\vec{v} \geq C$) observable en la figura 2.32.

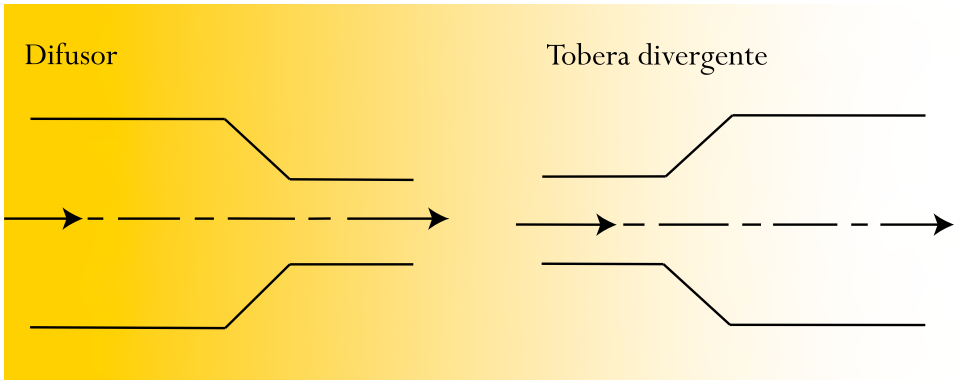


Figura 2.32. Tobera y difusor bajo flujo supersónico.

M representa el número de Mach y se define como: $M = \frac{\vec{v}}{c}$

Para flujo subsónico M<1 $\vec{v}\uparrow$ si $A\downarrow$; $\vec{v}\downarrow$ si $A\uparrow$

Se observa una relación entre la velocidad del flujo y la sección transversal del ducto de la sección amplia a la sección reducida, en el paso de una región a otra advertimos que, al disminuir la sección transversal, la velocidad aumenta, y al aumentar la sección transversal, la velocidad disminuye bajo flujo subsónico.

Para flujo supersónico $M \geq 1$ $\vec{v}\uparrow$ si $A\uparrow$; $\vec{v}\downarrow$ si $A\downarrow$

Es perceptible la relación entre la velocidad del flujo y la sección transversal del ducto de la sección amplia a la sección reducida. En el paso de una región a otra se nota que al disminuir la sección transversal, la velocidad disminuye y, al aumentar la sección transversal, la velocidad aumenta bajo flujo supersónico.

Para examinar estos dispositivos es conveniente considerar que funcionan bajo régimen permanente y en estado estable; que sus fronteras son adiabáticas (sin flujo de calor) y sin cambios en su energía

potencial. Además, no poseen partes móviles por lo cual no hay trabajo de eje, como podemos notar en la figura 2.33.

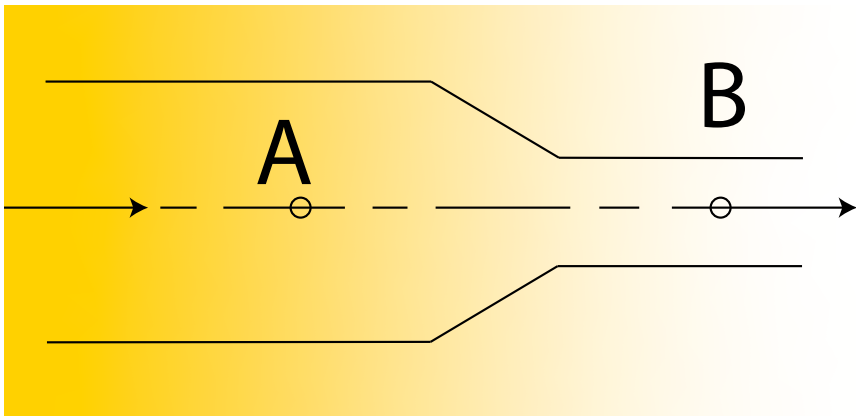


Figura 2.33. Tobera bajo flujo subsónico.

Balance de masa: $\dot{m}_A - \dot{m}_B = 0$ $\dot{m}_A = \dot{m}_B = \dot{m}$

Balance de energía: $\{\dot{Q}\} + \{\dot{W}\} = \Delta\dot{E}C + \Delta\dot{E}P + \Delta\dot{H}$

Simplificando: al sustituir las consideraciones de flujo de calor nulo, trabajo nulo y cambio en la energía potencial nulo:

$$h_A - h_B = \frac{1}{2}(\vec{v}_B^2 - \vec{v}_A^2)$$

sí $\vec{v}\uparrow$ entonces $h\downarrow$; si $\vec{v}\downarrow$ entonces $h\uparrow$

2.15.2 Mezcladores y separadores

Para analizar estos dispositivos es conveniente considerar que trabajan en estado estable y en régimen permanente, y no manifiestan cambios apreciables en las energías cinética y potencial. Como el tiempo de residencia del fluido es mínimo, el flujo de calor es nulo y, al contar con partes móviles, el trabajo de eje es también nulo.

Estos dispositivos permiten reunir o separar corrientes y, normalmente, funcionan isobáricamente, como observamos en la figura 2.34.

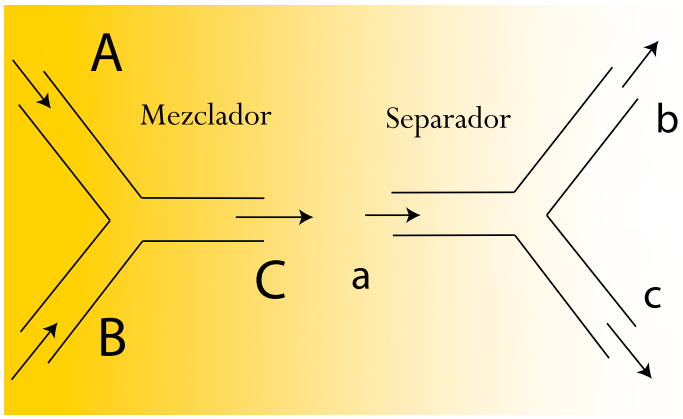


Figura 2.34. Mezclador y separador de flujos.

Balance de masa para el mezclador: $\dot{m}_A + \dot{m}_B - \dot{m}_C = 0$

Balance de energía para el mezclador: $\dot{m}_A h_A + \dot{m}_B h_B - \dot{m}_C h_C = 0$

Balance de masa para el separador: $\dot{m}_a - \dot{m}_b - \dot{m}_c = 0$

Balance de energía para el separador: $\dot{m}_a h_a - \dot{m}_b h_b - \dot{m}_c h_c = 0$

2.15.3 Regla mnemotécnica:

Mediante esta regla podemos predecir el comportamiento de las propiedades termodinámicas, al reunir o separar corrientes, veámoslo en la figura 2.35.

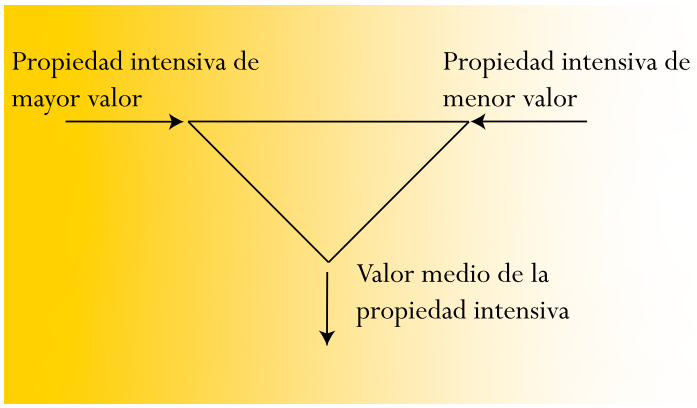


Figura 2.35. Regla mnemotécnica para propiedades termodinámicas.

2.15.4 Equipos de transferencia de calor

I Caldera: es un equipo que suministra energía en forma de calor al fluido de trabajo originando un aumento de temperatura y un cambio de fase de líquido a gas, como observamos en la figura 2.36.

Para su estudio, consideramos que trabaja en estado estable y en régimen permanente, sin cambios apreciables en las energías cinética y potencial, además de no ostentar ningún tipo de trabajo.

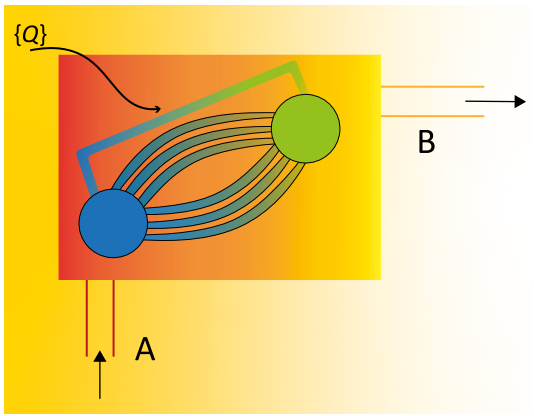


Figura 2.36. Caldera.

Balance de masa: $\dot{m}_A - \dot{m}_B = 0$ $\quad \dot{m}_A = \dot{m}_B = \dot{m}$

Balance de energía: $\dot{m}(h_A - h_B) + \{\dot{Q}\} = 0$ o bien $\{\dot{Q}\} = \dot{m}(h_B - h_A)$

II Intercambiador de calor: este mecanismo permite que, al menos dos corrientes intercambien energía en forma de calor, su análisis debe ser realizado bajo tres condiciones fundamentales, como echamos de ver en la figura 2.37:

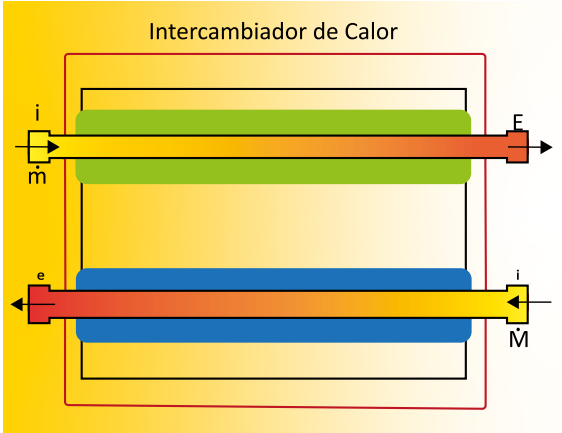


Figura 2.37. Intercambiador de calor.

Notamos que: $T_I > T_E$ y $T_i < T_e$

Para el sistema rectángulo verde

Balance de masa: RP; $\dot{m}_I - \dot{m}_E = 0$ $\dot{m}_I = \dot{m}_E$

Balance de energía: considerando EE y las consideraciones de la caldera

$\dot{m}_I(h_I - h_E) + \{\dot{Q}\} = 0$ o bien $\{\dot{Q}\} = \dot{m}_I(h_E - h_I)$ donde $h_I > h_E$

Por lo tanto, el signo del calor es negativo e indica que el calor sale.

Para el sistema el sistema rectángulo rojo

Balance de masa: RP; $\dot{m}_I - \dot{m}_E = 0$ $\dot{m}_I = \dot{m}_E$

$\dot{m}_i - \dot{m}_e = 0$ $\dot{m}_i = \dot{m}_e$

Balance de energía: considerando EE y las consideraciones de la caldera percibimos que en este sistema no hay flujo de calor

$$\dot{m}_I h_I - m_E h_E + \dot{M}_i h_i - \dot{M}_e h_e = 0$$

$$\dot{m}_I(h_I - h_E) + \dot{M}_i(h_i - h_e) = 0$$

donde $h_I > h_E$ y $h_i < h_e$

Nota: el calor que pierde una corriente lo gana la otra.

Para el sistema rectángulo azul

Balance de masa: RP; $\dot{M}_i - \dot{M}_e = 0$ $\dot{M}_i = \dot{M}_e$

Balance de energía: considerando EE y las consideraciones de la caldera

$\dot{M}_i(h_i - h_e) + \{\dot{Q}\} = 0$ o bien $\{\dot{Q}\} = \dot{M}_i(h_e - h_i)$ donde $h_e > h_i$

El signo del calor es positivo e indica que el calor entra.

En ciencias de la Tierra concurren muchos eventos con este tipo comportamientos. Verbigracia, aquéllos en los que no se mezclan las sustancias de trabajo, como sucede en un sistema volcánico y una corriente de agua subterránea en la que comparten energía ambos sistemas.

2.16 Energía interna y calor a volumen constante: la c_v

Para cualquier fase de una sustancia pura, bastan dos propiedades intensivas e independientes para definir su estado y, en consecuencia, para determinar el valor de alguna otra propiedad intensiva. Si expresamos a la energía interna como una función de la temperatura y el volumen específico, así como a la entalpia como una función de la temperatura y la presión:

$u = f(T, v)$ y $h = f(T, P)$

Entonces, las diferenciales du y dh

$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \qquad dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$

Por definición tenemos que:

Para la capacidad térmica específica a volumen constante $c_v \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$

Para la capacidad térmica específica a presión constante $c_p \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$

Para un fluido incompresible, el volumen es constante. No puede añadirse energía a un fluido de esta clase en un sistema cerrado incrementando la presión y

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{du}{dT}$$

El cambio de entalpia está relacionado con el cambio de la energía interna por

$$dh = du + d(Pv) = c_v dT + v dP$$

Diferenciando esta expresión respecto a la temperatura a presión constante, tenemos que

$\frac{dh}{dT} = c_v \frac{dT}{dT} + v \frac{dP}{dT}$ donde P es constante.

$\frac{dh}{dT} = c_v$ por definición $\frac{dh}{dT} = c_p$ por lo tanto $c_p = c_v = c$

Para una sustancia incompresible, la capacidad térmica específica es la misma para los procesos a presión constante y a volumen constante.

Consideramos ahora a las sustancias simples compresibles:

Sea un sistema cerrado formado por una sustancia simple compresible sin trabajo de eje, dentro de un recipiente de paredes rígidas e inmóviles (sinónimo de un proceso a volumen constante)

La Primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado establece que:

$$\{\delta Q\}+\{\delta W\}_{exp}+\{\delta W\}_{eje} = (mu)_{sc}$$

Como no hay ningún tipo de trabajo

$$\{\delta Q\}_v = d(mu)_{sc}\ldots\ldots(1)$$

Pero sabemos que:

$$\{\delta Q\}_v = mc_v dT\ldots\ldots(2)$$

Igualando 1 y 2 obtenemos:

$$mc_v dT = mdu \quad \Rightarrow \quad c_v = \left(\frac{du}{dT}\right)_v$$

Al integrar resulta:

$$\int_{u_i}^{u_f} du = \int_{T_i}^{T_f} c_v dT$$

Si c_v no se comporta como constante en el intervalo $T_i \rightarrow T_f$ la integral del lado derecho de la ecuación debe modificarse sustituyendo el polinomio característico de la c_v en términos de la temperatura correspondiente a la diferencial.

$$u_f - u_i = \int_{T_i}^{T_f} c_v\, dT$$

Si c_v es una constante en dicho intervalo de temperatura:

$$u_f - u_i = c_v(T_f - T_i)$$

Sea un sistema cerrado formado por una sustancia simple compresible sin trabajo de eje dentro de un recipiente a presión constante.

La primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado refiere que:

$$\{\delta Q\} + \{\delta W\}_{eje} + \{\delta W\}_{eje} = (mu)_{sc}$$

$$\{\delta Q\} + \{\delta W\}_{exp} = (mu)_{sc}(1)$$

Pero sabemos que:

$$\{\delta W\}_{exp} = -mPdv$$

Al sustituir 2 en 1 obtenemos:

$$\{\delta Q\} - mPdv = mdu$$

2.17 Entalpia y calor a presión constante: la c_p

Partiendo del supuesto delineado en el subtema 2.16 y analizando a la entalpia como una función de la temperatura y la presión, como la presión es constante, nos encontramos conque:

$\{\delta Q\}_p = md(u + Pv)$ que se simplifica a $\{\delta Q\}_p = mdh = dH \ldots (A)$

También $\{\delta Q\}_p = mc_p dT \ldots (B)$

Sustituyendo B en A obtenemos: $mc_p dT = mdh$

Al despejar la capacidad térmica específica a presión constante obtenemos:

$$c_p = \left(\frac{dh}{dT}\right)_p$$

Al comparar las dos capacidades térmicas se observa que: $c_p \rangle c_v$

Al integrar $\int_{h_i}^{h_f} du = \int_{T_i}^{T_f} c_p dT$

Si c_p no se comporta como constante en el intervalo $T_i \rightarrow T_f$, la integral del lado derecho de la ecuación debe modificarse sustituyendo el polinomio característico de la c_p en términos de la temperatura correspondiente a la diferencial.

$$h_f - h_i = \int_{T_i}^{T_f} c_p \, dT$$

Si la capacidad térmica específica no se comporta como una constante en el intervalo de temperatura

$$h_f - h_i = c_p(T_f - T_i)$$

Finalmente, tenemos que para el calor a presión constante:

$$\{Q\}_p = m(h_f - h_i) = mc_p(T_f - T_i) = H_f - H_i$$

Para el calor a volumen constante:

$$\{Q\}_v = m(u_f - u_i) = mc_v(T_f - T_i) = U_f - U_i$$

Ambos conceptos, calor a presión constante y calor a volumen constante, pueden ser aplicados en diferentes sistemas del área de ciencias de la Tierra, como puede ser una cámara magmática o un yacimiento geotérmico.

2.18 Conclusiones

Todo sistema termodinámico manifiesta la presencia de diversos tipos de energía. Por ejemplo, energía almacenada o termodinámica, energía interna, energía cinética, energía potencial, calor y trabajo.

En un proceso son observables variados cambios en las propiedades del sistema originados por interacciones energéticas. Por tanto, para describir el comportamiento del sistema es conveniente aplicar la primera ley de la termodinámica, la cual sustenta todo balance energético, también es importante determinar la transferencia de masa mediante un balance másico desde dos enfoques: régimen permanente (toda la masa que entra es igual a toda la masa que sale) y régimen transitorio (acumulación de masa en el sistema).

La energía puede entrar o salir de un sistema de dos maneras: con la masa y sin la masa. Específicamente: sin la masa, como calor o trabajo, y con la masa, como cambio en la energía cinética, cambio en la energías potencial y cinética, así como el cambio en la entalpia.

Concepto basal en el proceso de transformación o transferencia de la energía es la eficiencia, definida como el resultado deseado entre el suministro exigido, que en un caso particular se puede expresar como el trabajo neto de salida entre el calor suministrado. El concepto de eficiencia también alude al dispositivo termodinámico de referencia. Por ello es pertinente afirmar que existe eficiencia en una caldera, una turbina, un compresor, una bomba, una válvula, etcétera.

2.19 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraya la respuesta correcta.

1. ¿Cómo se define la energía en Termodinámica clásica?

   a) La capacidad de realizar trabajo

   b) La capacidad de transformar energía eléctrica en calor

   c) La capacidad de producir cambios en un sistema termodinámico

   d) La capacidad de transformar luz en energía magnética

2. ¿A qué se le denomina calor sensible?
   a) A la interacción en la que el único efecto en el sistema es el cambio de la temperatura
   b) Al fenómeno en el que la sustancia cambia de fase
   c) Al proceso en el que la temperatura disminuye
   d) Al fenómeno en el que la onda electromagnética cambia de frecuencia

3. ¿Qué rango de temperaturas tiene un yacimiento de alta temperatura?
   a) Entre los 0 [°C] y los 10 [°C]
   b) Por debajo de los 50 [°C]
   c) Más de los 150 [°C]
   d) Menos de 0 [°C]

4. ¿En qué fase tiene el agua un valor de capacidad térmica específica mayor?
   a) Fase líquida
   b) Fase sólida
   c) Fase gaseosa
   d) Fase paramagnética

5. ¿Cuáles son los mecanismos de transmisión de calor?
   a) Radiación, ebullición y solidificación
   b) Conducción, convección y radiación
   c) Sublimación, saturación y congelamiento
   d) Inducción, deducción y dispersión

6. ¿Qué valor toma el trabajo realizado en un ciclo ideal?
   a) El área bajo la curva del proceso casiestático
   b) El área bajo la curva en un diagrama T-s
   c) Cero
   d) El área atrapada en el ciclo en el diagrama (V,P)

7. ¿Qué representa la suma del incremento de energía cinética y el incremento de la energía potencial?
   a) El calor
   b) La energía eléctrica
   c) El trabajo mecánico
   d) El cambio de entropía

8. ¿Qué característica tiene la tobera en el flujo subsónico?
   a) Divergente
   b) Convergente
   c) Adiabática
   d) Cambio de energía cinética nulo

9. ¿Cuál de las siguientes características no corresponde a una máquina térmica?
   a) Toma energía de un depósito térmico de alta temperatura
   b) Transforma parte del calor en trabajo
   c) Lleva energía de un depósito térmico de baja temperatura a un depósito térmico de alta temperatura
   d) Tiene una eficiencia del 100%

10. ¿Cuál de las capacidades térmicas (a volumen constante o a presión constante) tiene mayor valor para los gases ideales?
   a) Capacidad térmica a presión constante
   b) Capacidad térmica a volumen constante
   c) Ambas tienen el mismo valor
   d) Sólo existe una capacidad térmica para los gases ideales

11. ¿A qué es igual la suma del calor y el trabajo en un sistema cerrado?
   a) Cambio de entropía
   b) Cambio de energía interna
   c) Cambio de la entalpia
   d) Cambio de la energía potencial

12. ¿Qué tipo de propiedad es la energía interna?
   a) Intensiva
   b) Específica
   c) Extensiva
   d) De control

13. ¿Qué representa el área bajo la curva en un diagrama (s, T)?
   a) Calor
   b) Trabajo
   c) Cambio de la energía cinética
   d) Cambio en la energía potencial

14. ¿Cuál de los siguientes tipos de trabajo no es casiestático?
    a) Trabajo de flujo
    b) Trabajo de expansión compresión
    c) Trabajo de eje, flecha o árbol
    d) Trabajo eléctrico

15. ¿Qué unidades tiene el equivalente mecánico del calor en el sistema internacional?
    a) Adimensional
    b) Calorías por Joules
    c) Joules por calorías
    d) Joules por segundo

16. ¿Cuál de las siguientes no es propiedad de la sustancia?
    a) Calor
    b) Cambio en la energía cinética
    c) Cambio en la energía potencial
    d) Cambio en la entalpia

17. ¿Cuál de los siguientes dispositivos no podría ser un depósito térmico de alta temperatura?
    a) Reactor nuclear
    b) El Sol
    c) Un lago
    d) Un golfo

18. ¿Cuál de los siguientes términos no está referido a un mecanismo de transmisión de calor?
    a) Convección
    b) Difusión
    c) Radiación
    d) Conducción

19. ¿A qué equivale la entalpia de cambio de fase?
    a) Capacidad térmica específica
    b) Conductividad térmica
    c) Calor latente de cambio de fase por unidad de masa
    d) Cambio de volumen específico

20. ¿A qué tipo de flujo corresponde la tobera divergente?
    a) Flujo supersónico
    b) Flujo laminar
    c) Flujo subsónico
    d) Flujo turbulento

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las siguientes cuestiones y contesta brevemente.

1. ¿Qué es el calor?
2. ¿Qué es el calorímetro de vacío?
3. ¿Qué es un yacimiento geotérmico?
4. ¿Cómo se define el calor sensible?
5. ¿Cuándo se considera que el sistema realiza trabajo?
6. ¿Cómo se determina el estado de equilibrio de un sistema?
7. ¿Cómo se define al flujo unidimensional?
8. ¿Qué efecto causan las toberas y los difusores sobre el flujo que manejan?
9. ¿Cómo definimos el proceso adiabático cuando el sistema no cuenta con fronteras adiabáticas?
10. ¿Qué diferencia hay entre la energía termodinámica y la energía mecánica en un sistema aislado?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. c)	8. b)	15. c)
2. a)	9. c)	16. a)
3. c)	10. a)	17. c)
4. a)	11. b)	18. b)
5. b)	12. c)	19. c)
6. c)	13. a)	20. a)
7. c)	14. c)	

Respuestas a las preguntas abiertas

1. El calor es la interacción energética entre un sistema y su entorno, a través de los límites del sistema en el que no hay transferencia de masa y como consecuencia de la diferencia de temperaturas entre el sistema y su entorno.
2. El calorímetro de vacío o Vaso de Dewar es un recipiente que impide la transmisión de calor por cualquiera de los tres mecanismos.
3. Un yacimiento geotérmico es una zona del subsuelo cuyo calor se puede aprovechar de forma económicamente rentable.

4. Cuando el efecto que causa la transferencia de calor es un cambio en la temperatura.
5. Cuando el único efecto externo al sistema sea el cambio de posición de un cuerpo en un campo gravitacional.
6. Al mantener sin cambio dos propiedades intensivas (e independientes) del sistema.
7. El flujo unidimensional es el comportamiento de un sistema en el cual las propiedades en la frontera permeable son uniformes en la sección transversal.
8. Son equipos que alteran notablemente la velocidad del fluido que manejan.
9. Como el tiempo de residencia del fluido es muy pequeño el flujo de calor es nulo.
10. La energía termodinámica se mantiene constante en un sistema aislado y la energía mecánica no se comporta así.

2.20 Referencias bibliográficas

1. Cengel, Y. A., Boles, M. A. y Kanoglu, M. (2019). Termodinámica. Novena edición. México. Mc Graw Hill.
2. Cengel, Y. A., Cimbala, John M. (2018). Mecánica de fluidos, fundamentos y aplicaciones. Cuarta edición. México. Mc Graw Hill.
3. Kenneth, W. (2001). Termodinámica. España. Mc Graw Hill.
4. Rolle, K. C. (2006). Termodinámica. México, PEARSON Prentice hall.
5. Tipler, P. A. (2010). Física Para la Ciencia y Tecnología. España. Reverté.
6. Van Wylen, G.J., Sonntag, R. E. (1985). Fundamentals of Classical
7. Thermodynamics. 3rd. Edition. John Wiley & Sons.

Capítulo 3

Propiedades de las sustancias puras

Alejandro Rojas Tapia
Rogelio Soto Ayala

Sumario

3.1 Introducción
3.2 El estado termodinámico de los sistemas
3.3 Las sustancias puras y el postulado de estado
3.4 Relaciones P-V-T para las sustancias puras
3.5 Tablas de las propiedades termodinámicas
3.6 Procedimiento para la lectura de las tablas de propiedades termodinámicas (P, v, T, u, h y s)
3.7 Definición de gas ideal
3.8 Experimento de Jacques Charles y Louis Gay-Lussac
3.9 Experimento de Robert Boyle y Edme Mariotte
3.10 Experimento de Amedeo Avogadro en el gas ideal
3.11 Relación de las leyes del gas ideal para la determinación de la ecuación de estado
3.12 La energía interna y la entalpia del gas ideal
3.13 La ecuación de Mayer para el análisis de los procesos: isócoro, isobárico, isotérmico, politrópico y adiabático
3.14 Conclusiones
3.15 Autoevaluación
3.16 Referencias bibliográficas

3.1 Introducción

Todo análisis termodinámico demanda la definición de las propiedades de las sustancias estudiadas en Ciencias de la Tierra. En este apartado abordaremos las propiedades de los fluidos y, en particular, las que pertenecen a la clase conocida como **sustancias puras**. Para las cuales el estado termodinámico queda definido mediante el conocimiento de dos propiedades intensivas e independientes. Este planteamiento reviste singular relevancia porque permite modelar ecuaciones de estado que pueden ser expresadas para cada sustancia en tablas, gráficas e incluso paquetes de cómputo con códigos de programación.

El gas ideal que estructuraremos constituye otra categoría de sustancias puras. Las ecuaciones de estado para el gas ideal, en general, no se aplican a la clase completa de sustancias puras. Se recomienda al lector que no trate de aplicar las ecuaciones de estado del gas ideal a las sustancias puras en general.

Una propiedad es toda característica de un sistema termodinámico, factible de ser medida mediante un procedimiento preestablecido. Por ejemplo: la presión, la temperatura, la densidad, la carga, etc.

Para su estudio, las propiedades se dividen en **extensivas** (o acumulativas) e **intensivas**; es decir, las que sí dependen de la masa y las que son independientes de ella.

Son propiedades extensivas el volumen, la energía interna y la energía total; mientras que son intensivas la presión, la temperatura, la densidad y el peso específico, entre otras.

Una sustancia pura se caracteriza por su homogeneidad, lo cual implica que mantiene su composición química cuando cambia de fase; es decir, que registra sólo cambios físicos. Verbigracia, el agua, la cual, independientemente de la fase en la se encuentre, conserva su composición, H_2O.

3.2 Definición del estado termodinámico de los sistemas

Para delimitar este concepto debemos asumir la premisa de **estado**, la cual establece que, para que el estado termodinámico de una sustancia pura se encuentre definido, es necesario conocer dos propiedades termodinámicas que sean intensivas y que, además, tengan un comportamiento independiente (siempre y cuando sea una sustancia pura simple compresible). Existe compresibilidad cuando se encuentra en la fase de vapor o es un gas y sólo se presenta trabajo de compresión o expansión.

Matemáticamente, el criterio de estado se aplica de la manera siguiente: $\rho=f(T, P)$; $u= f(T,V)$; $h=(T,P)$; es decir: la densidad, la energía interna y la entalpia de una sustancia pura constituyen una propiedad termodinámica que depende de dos propiedades termodinámicas intensivas e independientes.

Ratificamos que una propiedad termodinámica intensiva no depende de la masa y que existe independencia entre las multicitadas propiedades termodinámicas, las cuales, en general, adoptan un comportamiento independiente cuando se encuentran en una sola fase. Digamos, cuando no se despliega un cambio de fase en la sustancia operante o de trabajo, esto es, en nuestro sistema.

3.2.1 Definición de una sustancia pura

Una sustancia pura es aquella que mantiene la misma composición química en todos los estados. Es, sobre todo, homogénea y puede ser encontrada en fase sólida, líquida o gaseosa. Esta disertación estará enfocada, principalmente, en la fase líquida o como mezcla de líquido y vapor las podemos encontrar como sólidas, líquidas, gas o vapor. En este apartado nos enfocaremos principalmente en la fase líquida, como mezcla de líquido y vapor.

3.2.2 Entalpía de transformación

Entre las propiedades termodinámicas existen algunas que no pueden ser medidas directamente. Entre otras: la energía interna, la entalpía y la entropía.

La entalpía es una propiedad que se mide de manera indirecta aplicando el postulado de estado y, en forma general, no tiene una definición; simplemente se calcula como la suma de la energía interna y el producto Pv, (conocido como **trabajo de flujo** o **bombeo**); es decir, $h = u + Pv$. Sin embargo, durante los cambios de fase, esta propiedad debe ser entendida como la cantidad de energía que hay que suministrar a una unidad de masa para que cambie su fase, siempre y cuando el proceso de cambio de fase sea a presión

constante. La energía en forma de calor se cuantifica a partir del momento en que inicia el cambio de fase; es decir, de un estado de saturación.

3.2.3 Propiedades termodinámicas intensivas necesarias para expresar el estado termodinámico

El estado termodinámico de un sistema se especifica en términos de un conjunto único de valores para las propiedades termodinámicas intensivas del sistema, como presión, temperatura, volumen específico, energía interna, entalpía y entropía. Entre otras propiedades intensivas de uso frecuente, se encuentran la calidad y la humedad, la capacidad térmica específica a presión constante (c_p) y la capacidad térmica específica a volumen constante (c_v); estas dos últimas son obtenidas a partir de la presión, la temperatura y el volumen específico.

3.3 Las sustancias puras y el postulado de estado

Para muchas sustancias de uso en los procesos en ingeniería, no es necesario conocer los valores de todas las propiedades del sistema para que el estado termodinámico quede definido. El estado termodinámico de una sustancia pura se fija una vez que se especifica cualquier par de propiedades termodinámicas intensivas independientes, siempre y cuando:

1) El sistema se encuentre en equilibrio.
2) Los efectos sobre el sistema debidos al movimiento, la gravedad, la tensión superficial (o capilaridad), los efectos eléctricos y magnéticos, sean insignificantes.

3.4 Relaciones Presión-Volumen-Temperatura (PVT) para las sustancias puras

El estado termodinámico de una sustancia pura simple compresible es fijado mediante la especificación de dos propiedades termodinámicas intensivas independientes. Aunque se puede decidir entre varias de ellas, las elecciones se limitan a aquellas que mesurables con facilidad. Por ejemplo, la presión (P), la temperatura (T) y el volumen específico (v), o la densidad (ρ). Otras propiedades, generalmente, son obtenidas a través de métodos indirectos que implican la medición de diferentes cantidades y el uso de relaciones termodinámicas apropiadas. Como la densidad y el volumen específico no son independientes entre sí, sólo se puede emplear una a la vez; así, se pueden utilizar P, v y T o P, ρ y T, aunque la elección más frecuente es P, v y T.

Para comprender mejor las propiedades de las sustancias puras, retraigamos la curva de calentamiento del agua, nuestra sustancia de trabajo. Consideremos que tomamos una unidad de agua y la sometemos a un proceso de calentamiento, en las condiciones ambientales a nivel del mar.

En la figura 3.1 se muestran los diferentes estados por los que pasa el agua cuando se calienta isobáricamente.

Vamos a considerar que la depositamos en un dispositivo émbolo-cilindro ideal (no hay fricción entre el émbolo y la pared del cilindro) y con masa despreciable, para realizar un proceso de calentamiento a presión constante.

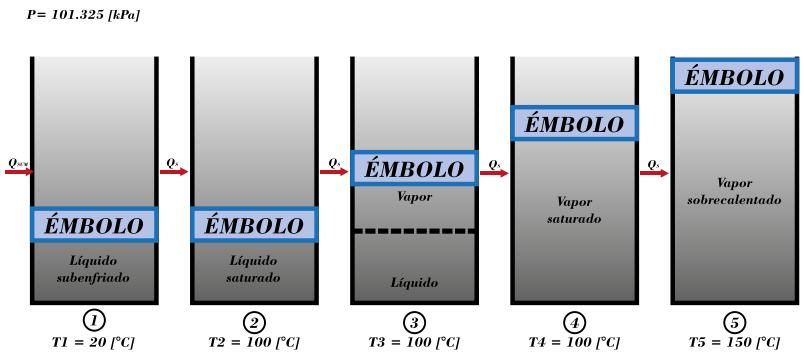


Figura 3.1. Proceso de calentamiento de una sustancia pura a presión constante.

Para realizar el proceso de calentamiento debe suministrarse energía en forma de calor al fluido en el estado termodinámico ①. Cuando el fluido se encuentra en el estado termodinámico ① es conocido como **líquido subenfriado o comprimido**, debido a que tiene una temperatura menor a la de saturación a la presión de 101.325 [kPa]. Cuando el agua llega al estado termodinámico ② el agua se encuentra en un estado conocido como **líquido saturado**, en el cual la sustancia llega a su temperatura de ebullición a la presión establecida. Si continúa el suministro de energía en forma de calor, inicia el cambio de fase llamado **vaporización** o **ebullición**. Es importante señalar que, durante este cambio de fase, tanto la temperatura como la presión no sufren cambios; es decir, permanecen constantes. En el estado ③, es observable una mezcla en la que una parte se encuentra como líquido y el resto como vapor. La sustancia saturada tiene una humedad expresada con "y", y una calidad, expresada con "x".

La humedad representa la fracción en masa de la sustancia que se encuentra como líquido saturado y la calidad representa la fracción en masa de la sustancia que se encuentra como vapor saturado. La relación entre ambas es:

$$x + y = 1 \text{ ó } 100\%$$

La fracción de líquido, más la fracción de vapor, constituyen el total de la sustancia, la cual es expresada como 1 o como 100 %.

Se continúa el proceso de calentamiento a presión constante, cuando el fluido se encuentra en el estado termodinámico ④, es llamado **vapor saturado**. Es, entonces, un fluido con humedad cero. Finalmente, cuando la temperatura del vapor es mayor a la de saturación, es conocida como **vapor sobrecalentado**: un vapor con una temperatura mayor a la de saturación a la misma presión.

El diagrama de la figura 3.2, (v,T), muestra los cinco diferentes estados termodinámicos por los que pasa el agua en el proceso isobárico.

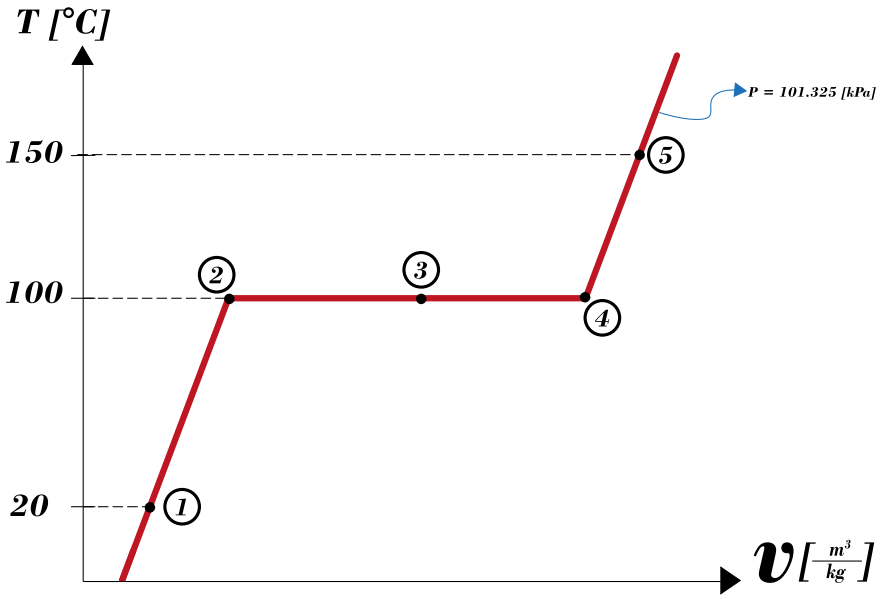


Figura 3.2. Representación gráfica del proceso de calentamiento del agua, partiendo de T = 20 [°C] y P = 101.325 [kPa].

La línea que ilustra los estados termodinámicos ① al ⑤, como **isóbara**.

Si repetimos el proceso de calentamiento, pero ahora a una presión de 202.6 [kPa], que corresponde a una temperatura de saturación de 120 [°C], observamos que la línea de presión constante se encuentra por encima de presión de 101.325 [kPa], lo cual indica que el cambio de fase sucede con mayor rapidez (figura 3.3).

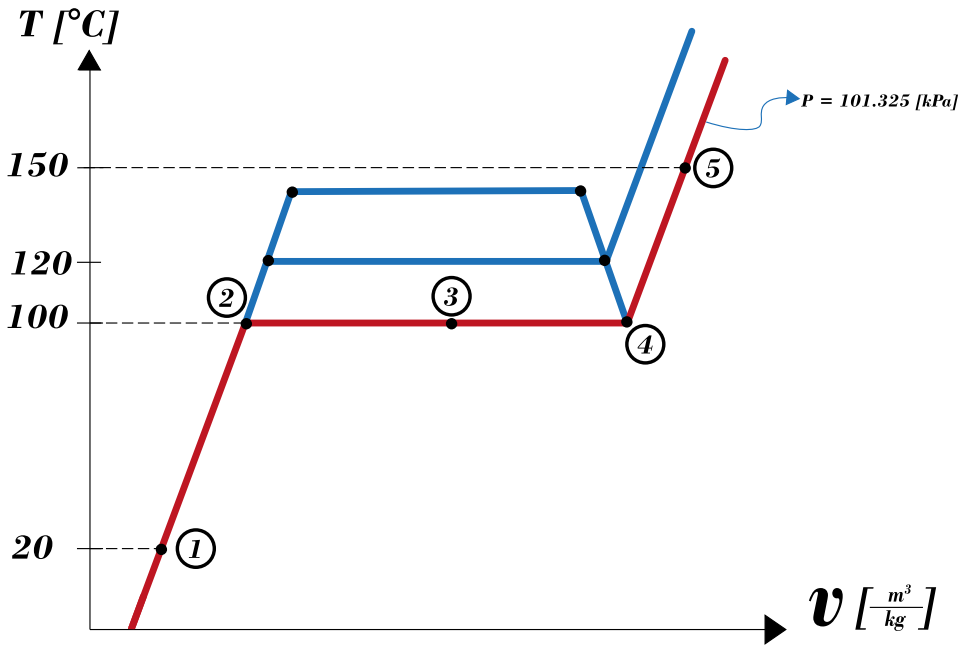


Figura 3.3. Representación gráfica del proceso de calentamiento del agua, partiendo de T = 20 [°C] y una presión mayor a P = 101.325 [kPa].

Si aplicamos un procedimiento similar para presiones y temperaturas mayores y para presiones y temperaturas menores y se traza la curva que une los diferentes puntos de líquido y de vapor saturadas a las diferentes presiones, se obtiene lo que conseguimos una **campana de saturación** o **envolvente de cambio de fase** (figura 3.4).

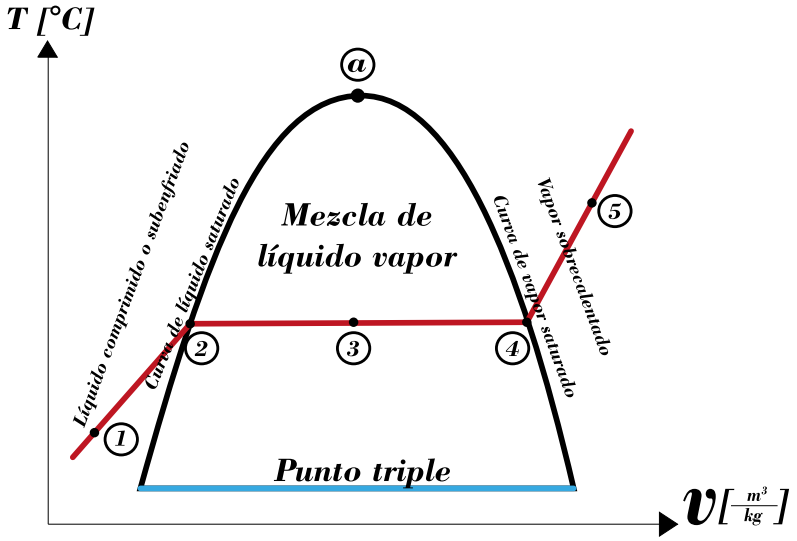


Figura 3.4. Campana de saturación o envolvente de cambios de fase para el agua.

3.4.1 Punto crítico de una sustancia

La figura 3.4 muestra los cambios de fases en las que se encuentra el fluido: el punto “a”, que es un punto de inflexión, es conocido como el **punto crítico**. En él se realiza súbita o repentinamente el cambio de fase de líquido a vapor. La curva que va por el lado izquierdo de la campana de saturación es llamada **curva de líquido saturado**, a cuya izquierda, a su vez, está la región a la izquierda de ésta se conoce como región de **líquido comprimido** o **subenfriado**.

En el lado derecho se encuentra la **curva de vapor saturado** para diferentes presiones y temperaturas, y la región siguiente, a la derecha también, es denominada **vapor sobrecalentado**. A la zona ubicada entre la curva de líquido saturado y la de vapor saturado, se le denomina **zona de mezcla** o **zona bifásica**, si la sustancia pura se encuentra en dos fases.

Es conveniente reiterar que para conocer el valor de cualquier propiedad en un estado termodinámico definido, basta con identificar dos propiedades termodinámicas intensivas que ostenten un comportamiento independiente.

Es notorio que, en el estado ① concurre agua en una fase y son conocidas su presión y su temperatura. Bajo estas condiciones el estado termodinámico se encuentra definido. En esta circunstancia es pertinente cuestionar cómo podemos conocer el volumen específico, la energía interna específica y la entalpía específica para esa presión y temperatura.

Para tener conocimiento del valor de las propiedades termodinámicas podemos aplicar modelos matemáticos (ecuaciones) que relacionan esas propiedades, hacer uso de diagramas termodinámicos (el de Mollier, por ejemplo) o bien, echar mano de tablas de propiedades termodinámicas experimentales.

Este capítulo está enfocado en el uso de tablas para identificar el valor de las propiedades termodinámicas cuando la sustancia se encuentra como:

- Líquido comprimido o subenfriado
- Líquido saturado
- Mezcla de líquido-vapor
- Vapor saturado
- Vapor sobrecalentado

3.4.2 Punto triple de una sustancia

El emplazamiento en el que pueden coexistir en equilibrio tanto el sólido, como el líquido y el vapor es conocido como **punto triple de una sustancia pura** y este punto es característico de cada sustancia.

3.4.3 La calidad

Cuando subsiste una mezcla de líquido-vapor, la calidad es acotada como:

$$x = \frac{m_{vapor}}{m_{total}} = \frac{m_{vapor}}{m_{líquido}+m_{vapor}},$$

Si el fluido se encuentra en el estado termodinámico ②, es denominado como **líquido saturado** y es representado de la siguiente manera:

Propiedades para el líquido saturado

v_f = volumen específico

u_f = energía interna específica

h_f = entalpia específica

s_f = entropía específica

De la misma manera, cuando la sustancia se encuentra como vapor saturado (estado termodinámico ④) las propiedades termodinámicas que lo caracterizan son:

v_g = volumen específico

u_g = energía interna específica

h_g = entalpia específica

s_g = entropía específica

Entonces, es posible hacer el siguiente análisis en el estado termodinámico ③:

$$V_{total} = V_{vapor} + V_{líquido}$$

$$v_{específico} = \frac{V_{total}}{M_t} = \frac{V_{vapor}}{M_t} + \frac{V_{líquido}}{M_t}$$

$$v_3 = \frac{V_{vapor}}{M_t}\frac{M_{vapor}}{M_{vapor}} + \frac{V_{líquido}}{M_t}\frac{M_{líquido}}{M_{líquido}}$$

$v_3 = x\, v_{vapor} + y\, v_{líquido}$ - - - a

donde:

v_{vapor} = volumen específico del vapor saturado

$v_{\text{líquido}}$ = volumen específico del líquido saturado

x = calidad $x = \frac{M_{vapor}}{M_{total}}$

y = humedad $y = \frac{M_{líquido}}{M_{total}}$

Recordando que $x + y = 1$

y y = 1 - x -----b

Sustituyendo b en a:

$$v_3 = x\, v_{vapor} + (1 - x)\, v_{líquido}$$

$$v_3 = x\, v_{vapor} + v_{líquido} - x\, v_{líquido}$$

$$v_3 = v_{líquido} + x\left(v_{vapor} - v_{líquido}\right)$$

donde:

v_3 = volumen específico de la sustancia cuando existe una mezcla de líquido y vapor

$v_{líquido}$ = volumen específico para líquido saturado, que se representa como v_f

v_{vapor} = volumen específico para vapor saturado, que se representa como v_g

Finalmente, podemos consignar la ecuación como sigue:

$$v_3 = v_f + x(v_g - v_f)$$

O bien,

$$x = \frac{v_3 - v_f}{v_g - v_f}$$

De la misma manera, se pueden asentar ecuaciones similares para la energía interna específica, la entalpia específica y la entropía específica:

$$x = \frac{u_3 - u_f}{u_g - u_f}$$

$$x = \frac{h_3 - h_f}{h_g - h_f}$$

$$x = \frac{s_3 - s_f}{s_g - s_f}$$

3.4.4 Representación de los procesos termodinámicos de una sustancia pura en los diagramas de fase

Hemos establecido que es factible describir el estado termodinámico mediante las especificaciones de dos propiedades intensivas e independientes cualesquiera. Aunque es admisible optar entre varias, la elección de estas dos propiedades debe estar limitada a aquéllas que son mensurables. La presión (P), la temperatura (T), el volumen (v) o la densidad (ρ) son fáciles de medir. Otras propiedades, generalmente, son obtenidas de manera indirecta e implican la medición de diferentes cantidades y el uso de relaciones termodinámicas adecuadas.

3.4.5 Coeficiente de Joule-Thomson

Una corriente de fluido es estrangulada siempre que se coloque algún tipo de restricción en el flujo. Debido a esta contención ocurre una caída notable en la presión sin que se produzca trabajo alguno y acaecen cambios despreciables en las energías cinética y potencial. El proceso de estrangulamiento, generalmente, tiene lugar en condiciones adiabáticas y puede lograrse utilizando una válvula de estrangulamiento, un tubo capilar, una reducción súbita o cualquier otro medio que restrinja el flujo, produciendo una caída apreciable en la presión.

La figura 3.5 ilustra el proceso de estrangulamiento en una reducción súbita, que usualmente es empleada en los sistemas de aire acondicionado y/o en un sistema de refrigeración. En este caso, el fluido se desplaza desde un tubo de gran diámetro hacia un tubo menor. El fluido se encuentra a una presión más pequeña en la sección de menor diámetro. El tubo se encuentra aislado térmicamente del entorno, por ello el proceso se considera adiabático. Si, por otra parte, el flujo se considera estacionario y si la masa que entra es igual a la masa que sale, podemos concluir que la entalpía en la entrada es igual a la entalpía de salida, es decir $h_{ent} = h_{sal}$. Esto se puede observar realizando un balance de energía en dicho sistema termodinámico abierto aplicando el modelo matemático de la primera ley de la termodinámica aplicada a un sistema abierto que trabaja bajo régimen permanente y estado estacionario.

En un proceso de estrangulamiento es muy importante observar qué ocurre con la temperatura del fluido. Para ello, es importante partir de la definición del coeficiente de Joule-Thomson:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$$

Esta ecuación muestra que la temperatura disminuye cuando el coeficiente de Joule-Thomson es positivo, mientras que la temperatura del fluido aumenta, si el coeficiente de Joule-Thomson es negativo. Si el coeficiente de Joule-Thomson es cero, el fluido no cambia su temperatura al experimentar en proceso de estrangulamiento.

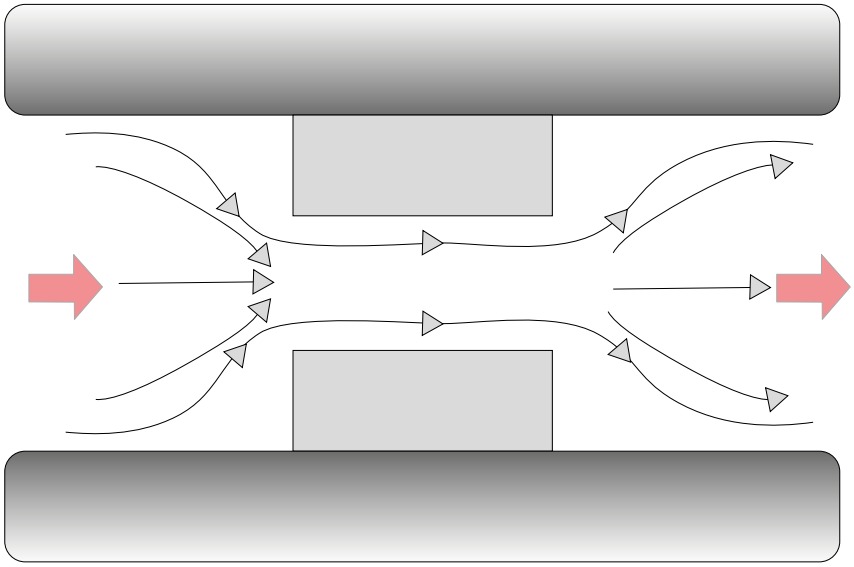


Figura 3.5. Dispositivo de estrangulamiento.

El balance de energía en un dispositivo de estrangulamiento es el siguiente:

$$\dot{Q} + \dot{W} = \dot{m}\left[(h_2 - h_1) + \frac{1}{2}(v_2^2 - v_1^2) + g(z_2 - z_1)\right]$$

$$0 = \dot{m}(h_2 - h_1)$$

$$h_2 = h_1$$

$$u_1 + p_1 v_1 = u_2 + p_2 v_2$$

$$Energía\ Interna + Energía\ del\ Flujo = cte.$$

3.4.6 La línea de inversión

La figura 3.6 muestra un diagrama (P,T) típico para un fluido que es estrangulado. Las líneas de entalpía constante muestran la dirección del proceso de estrangulamiento, la cual produce una reducción en la presión. Es notorio que existe un estado de temperatura máxima para las líneas de entalpía constante. Este estado de temperatura está representado por la línea de inversión. La pendiente de una línea de entalpía constante, en cualquier estado, es una medida del valor del coeficiente de Joule-Thomson.

Como se comentó anteriormente, la línea mostrada en la figura 3.6 que pasa por estos estados de temperatura máxima se llama **línea de inversión** y el valor de la temperatura es la **temperatura de inversión**. Una línea de presión constante cortará la curva de inversión en dos estados distintos; por tanto, se trata de las temperaturas superior e inferior a una presión dada. Esta línea tiene un importante significado físico: a la derecha de la curva de inversión del diagrama T-P el coeficiente de Joule-Thomson es negativo, es decir, en esta región la temperatura aumentará al disminuir la presión cuando se pasa por el sistema de estrangulamiento y ocurre un efecto de calentamiento. A su vez, a la izquierda de la curva de inversión el coeficiente de Joule-Thomson es positivo, lo que significa que ocurrirá enfriamiento en esta región por una expansión. Por consiguiente, la temperatura final, después de un estrangulamiento de un fluido, puede ser mayor, igual o menor que la temperatura inicial.

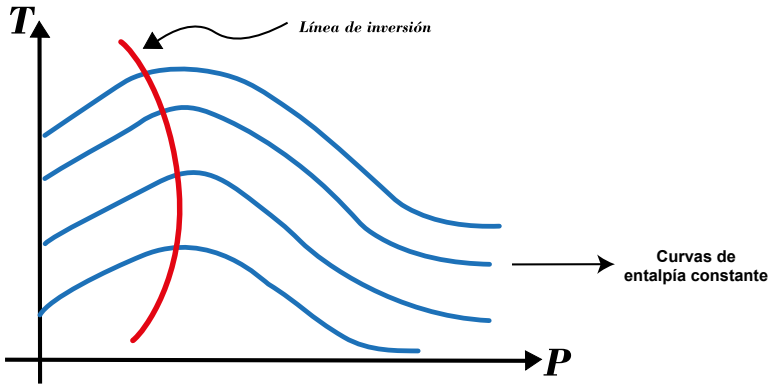


Figura 3.6. Diagrama (P, T) típico de un proceso de estrangulamiento.

3.5 Tablas de las propiedades termodinámicas

Si los estados termodinámicos se encuentran definidos en el sistema y disponemos de datos suficientes acerca de sus propiedades, es conceptualmente posible desarrollar las ecuaciones de estado para una sustancia. Estas ecuaciones deben relacionar a las variables termodinámicas P,v y T o cualquier otro conjunto de propiedades xyz, que sean intensivas e independientes en la forma P = P(v,T) o bien z= z(x,y) para una sustancia dada, conforme al postulado de estado. Desafortunadamente, las relaciones entre las propiedades termodinámicas para las sustancias puras no pueden ser obtenidos, en general, con una ecuación de estado simple. Consecuentemente, las relaciones entre las propiedades termodinámicas, a menudo, son presentadas en forma tabular. Los datos básicos para utilizar estas tablas son obtenidas de

manera experimental, mientras que otros son obtenidos a partir de las relaciones basadas en las leyes de la Termodinámica.

3.5.1 Región de vapor sobrecalentado

Cuando el fluido a una presión determinada (elegida) presenta una temperatura mayor a la de saturación, el fluido es conocido como **vapor sobrecalentado**. A saber: se encuentra a una temperatura superior a la de saturación. Entonces, el fluido se encuentra en una sola fase. Para establecer su estado termodinámico es aplicable el postulado de estado a una sustancia pura y, con presión y temperatura, puede conocerse el valor de otras propiedades termodinámicas. En la figura 3.7 se muestra la región de vapor sobrecalentado, la cual, como ya se indicó, está ubicada a la derecha de la campana de saturación.

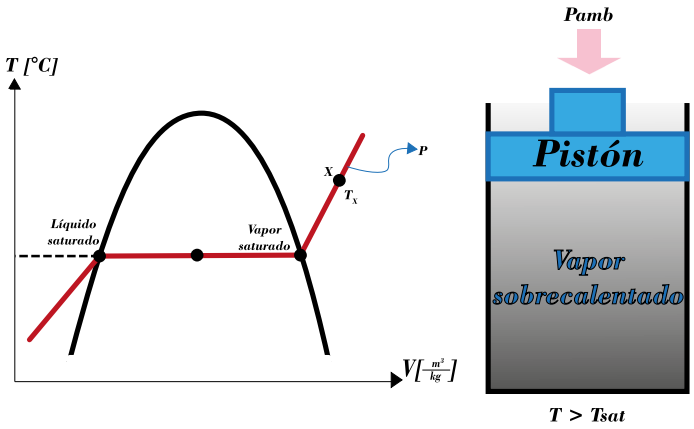


Figura 3.7. Diagrama V-T que muestra la región de vapor sobrecalentado respecto a la campana de saturación.

3.5.2 Líquido-vapor saturado y región de vapor húmedo

Las tablas de saturación permiten conocer el valor de las propiedades termodinámicas cuando el fluido se ubica en condiciones de saturación (líquido saturado, mezcla líquido-vapor saturados y vapor saturado) para diferentes valores de presión y de temperatura, como se muestra en la figura 3.8. Es importante recordar que las propiedades rotuladas con el subíndice f corresponden a las de un líquido saturado, mientras que aquellas rotuladas con el subíndice g corresponden a las de un vapor saturado, tal como se indica en la tabla 3.1.

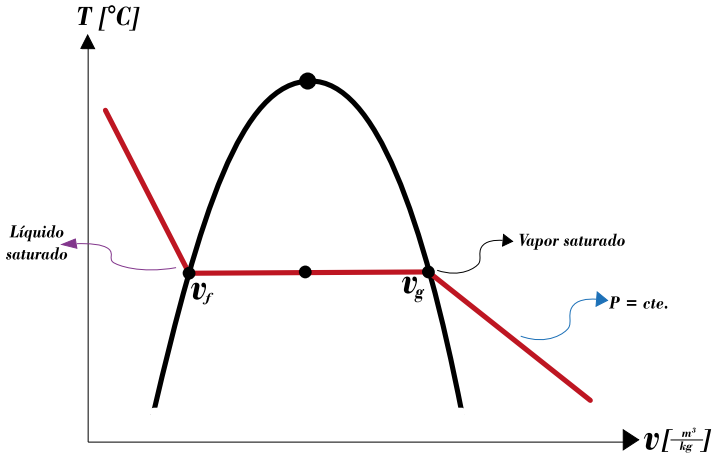


Figura 3.8. Campana de saturación para una sustancia pura donde se muestran las líneas de líquido y vapor saturados.

Propiedad	Líquido saturado	Vapor saturado
v	v_f	v_g
u	u_f	u_g
h	h_f	h_g

Tabla 3.1. Propiedades de saturación para una sustancia pura a presión y temperatura definidas.

El siguiente ejemplo en el que es determinado el valor de las propiedades de saturación para agua a 200 [kPa], aplicando las tablas de propiedades de saturación. Los valores aparecen agrupados en la figura 3.9

P = 200 [kPa] ; T_{sat} = 120.21 [°C]

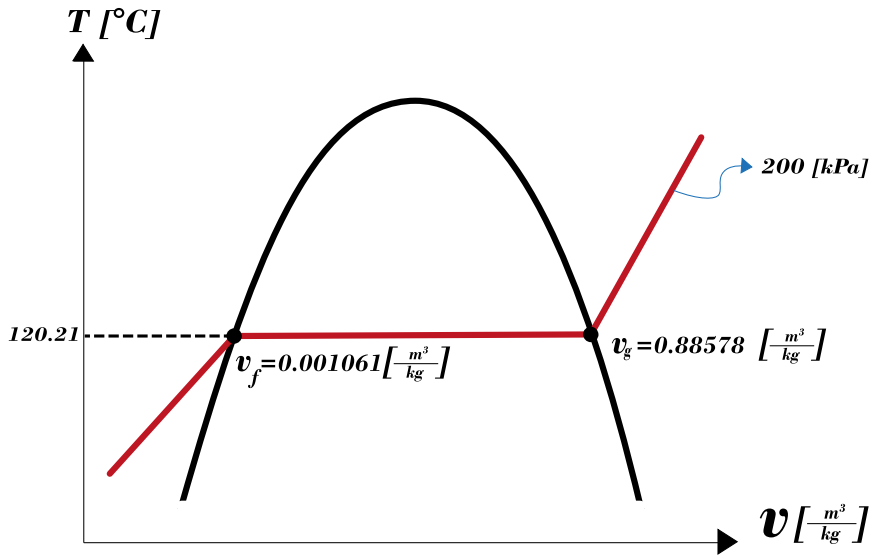


Figura 3.9. Campana de saturación que muestra los valores del volumen específico para líquido y vapor saturados a 200 [kPa].

Es importante mencionar que, si se desea obtener información sobre un líquido saturado, una mezcla o un vapor saturado, sólo se requiere conocer el valor de una propiedad termodinámica para consultar las tablas de saturación. Ello es posible ya que bajo estas condiciones las propiedades termodinámicas son dependientes unas de otras.

Aunado al conocimiento que se tenga de las diferentes propiedades termodinámicas en el estado de saturación (líquido y vapor saturados), la calidad representa un parámetro muy importante para determinar las propiedades de una mezcla.

En un dispositivo cilindro-émbolo, advertimos las fases de líquido y vapor en equilibrio (Fig. 3.10).

Figura 3.10. Dispositivo cilindro-émbolo que contiene una mezcla de líquido-vapor en equilibrio.

El valor de la energía interna específica y del volumen específico de dicha mezcla, por mencionar solo dos propiedades, es determinado como:

$$u = u_f + X(u_g - u_f)$$

$$v = v_f + X(v_g - v_f)$$

En la figura 3.11 se muestra la región de mezcla, que se ubica dentro de la campana de saturación.

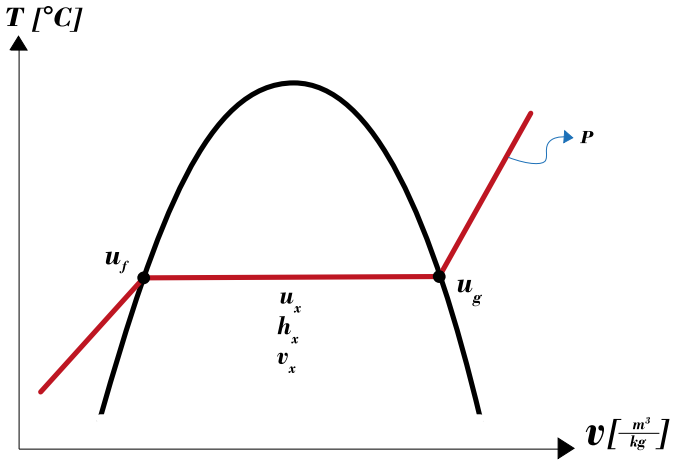


Figura 3.11. Campana de saturación que ilustra la mezcla, líquido-vapor, de una sustancia pura en equilibrio.

El siguiente caso ilustra cómo calcular el volumen específico de una mezcla líquido-vapor cuya calidad es 67% a una presión de 1 [bar].

P = 1 [bar] = 100 [kPa]

De las tablas de agua saturada:

$$v_f = 0.001043 \left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

$$v_g = 1.6941 \left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

Consiguientemente:

$$v = 0.001043 \left[\frac{m^3}{kg}\right] + 0.67(1.6941 - 0.001043) \left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

$$v = 1.135391 \left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

3.5.3 Región de líquido comprimido o subenfriado

Es observable que en la campana de saturación del agua, a la izquierda de la línea de líquido saturado, se encuentra la región de líquido comprimido. En esta región, el comportamiento de las propiedades termodinámicas (v, u, h y s) es muy similar a las de un líquido saturado para variaciones elevadas de presión a la misma temperatura, razón por la cual no existe una gran cantidad de valores tabulados, dado que las variaciones en las propiedades para un líquido comprimido y para un líquido saturado son muy similares. Los valores de las propiedades para un líquido comprimido se aproximarán a aquellas para un líquido saturado. En la figura 3.12 se indica la región de líquido comprimido, y en la tabla 3.2, se comparan los valores de las propiedades termodinámicas de un líquido comprimido obtenidos mediante dichas tablas y mediante las tablas de saturación.

Por ejemplo:

Para P y T

10 [MPa]
100 [°C]

El fluido se encuentra como líquido comprimido o subenfriado.

De la tabla de líquido comprimido:

$$\therefore \quad u = u_f = 416.23 \left[\frac{kJ}{kg}\right]$$

$$h = h_f = 426.62 \left[\frac{kJ}{kg}\right]$$

$$v = v_f = 0.0010244 \left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

$$s = s_f = 1.0691 \left[\frac{kJ}{kgK}\right]$$

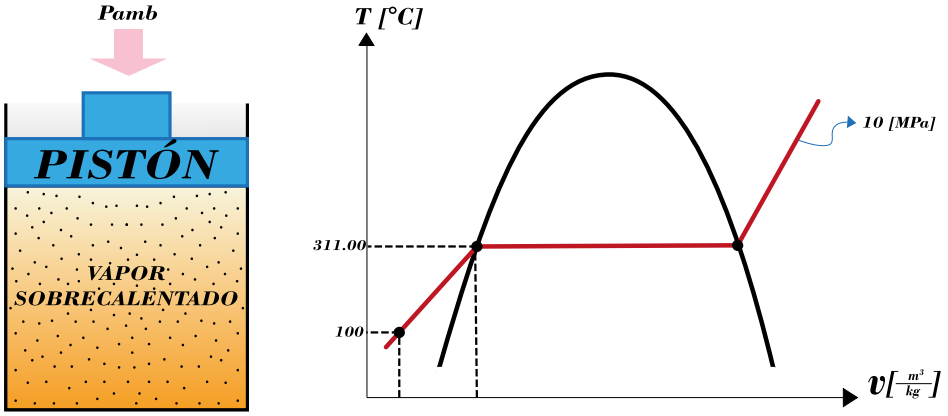


Figura 3.12. Diagrama v-T que muestra la región de líquido comprimido o subenfriado respecto a la campana de saturación.

De las tablas de agua saturada con T = 100 [°C]

$$u = u_f = 419.06[\frac{kJ}{kg}]$$

$$h = h_f = 419.017[\frac{kJ}{kg}]$$

$$v = v_f = 0.001043\ \left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

$$s = s_f = 1.3072\ [\frac{kJ}{kgK}]$$

Tabla comparativa		
Propiedad	*Tablas de agua comprimida entrando con T y P*	*Tablas de agua saturada entrando con T y P*
$u[\frac{kJ}{kg}]$	416.23	419.06
$h[\frac{kJ}{kg}]$	426.62	419.017
$v[\frac{m^3}{kg}]$	0.001024	0.001043
$s[\frac{kJ}{kg\ K}]$	1.0691	1.3072

Tabla 3.2. Comparación entre los valores obtenidos de u, h, v y s, cuando se usan tablas de líquido comprimido (buscando mediante la T y la P) y las tablas de vapor de agua saturada (buscando mediante la T).

Es notable que los valores son muy similares, tanto para el líquido comprimido como para un líquido saturado. Por ende, cuando el fluido se encuentre como líquido comprimido o subenfriado el valor de sus propiedades se pueden aproximar a las de un líquido saturado entrando a las tablas con la temperatura del fluido.

3.6 Procedimiento para la lectura de las tablas de propiedades termodinámicas

Luego de haber expuesto varios ejemplos sobre el uso y manejo de las tablas de propiedades termodinámicas, es necesario mostrar una guía general para su lectura.

1. Elaborar un diagrama termodinámico ilustrativo de las fases en las que se encuentra el fluido para una sustancia pura, los diagramas pueden ser (v,T), (v,P), (s,T), (h,P), etc. Su utilidad radica en que permiten observar los cambios de estado; es decir, cómo se llevan a cabo los procesos termodinámicos, además de facilitar el análisis y la obtención de los valores de las demás propiedades de una sustancia pura.
2. Identificar la región de fase en que se encuentra el sistema sobre el diagrama termodinámico, poniendo en juego las propiedades específicas del sistema mismo.
3. Seleccionar la tabla de propiedades adecuada acorde con la fase o las fases en que se encuentra la sustancia pura, motivo de análisis.

3.6.1 Estructura de las tablas de propiedades termodinámicas de algunas sustancias de trabajo, como el agua y algunos refrigerantes

Las sustancias más usualmente estudiadas en los cursos de termodinámica son el agua y algunos refrigerantes como el amoniaco y el freón 134a (R-134a). La estructura que, por regla general, presentan estas tablas se sustenta en las fases por las cuales puede evolucionar la sustancia pura. En el caso del fluido mostrado como líquido comprimido o subenfriado, la información que se ofrece en las tablas es muy limitada. Esto se debe a que en estas condiciones el fluido puede ser considerado como incompresible: el cambio en su volumen es muy mínimo cuando es sometido a elevadas presiones. Para observar con mayor precisión los cambios en las propiedades termodinámicas como la energía interna, la entalpia y la entropía, si la información lo permite, es recomendable obtener los valores en las tablas de saturación a partir de la temperatura. Así, es posible observar que el margen de error es pequeño cuando se utilizan las tablas de saturación en lugar de las de líquido comprimido o subenfriado.

Cuando la sustancia se encuentra en la región de saturación, comúnmente se exhiben dos tablas. En la primera columna de la primera de ellas destaca la presión de saturación y en la segunda se pone a la vista la propiedad termodinámica llamada también temperatura de saturación, es decir, a cada valor de presión corresponde sólo un valor de **temperatura de saturación** y para el caso de las propiedades específicas como son el volumen (v), la energía interna (u), la entalpía (h) y la entropía (s), presenta dos valores para estas propiedades. O sea, presenta un valor de las propiedades para líquido saturado y un valor para el vapor saturado. Cuando es inexcusable calcular el valor de las propiedades termodinámicas para una mezcla, éstas son obtenidas a partir de la calidad.

La presentación de las tablas para la región de vapor sobrecalentado ofrece un solo valor para cada una de las propiedades termodinámicas, debido a que la sustancia se encuentra en una sola fase. En el encabezado de las tablas destacan los valores de presión y, en la primera columna, se exhiben los valores de temperatura. A partir de los valores de estas dos propiedades, pueden ser leídos los valores del volumen específico (v), la energía interna específica (u), la entalpia específica (h) y la entropía específica (s).

Cuando se dispone de valores de presión y/o temperatura que no se encuentran tabulados, los valores de las propiedades específicas pueden ser obtenidos realizando interpolaciones entre los valores de las propiedades termodinámicas.

3.6.2 Uso de programas de computadoras para obtener los valores numéricos de las propiedades termodinámicas de las sustancias de trabajo

Regularmente no es posible obtener modelos matemáticos de estado simple aplicables para calcular el valor de las propiedades termodinámicas en las diferentes fases en que se puede presentar la sustancia pura. Sin embargo, se han desarrollado algunas claves aplicables en cualquier computadora o equipos móviles compatibles. Estos equipos permiten cálculos en un amplio rango de valores para las distintas fases en que se encuentre la sustancia operante o de trabajo. Estos códigos están cimentados en datos termodinámicos obtenidos y publicados a partir de la experimentación y la observación en estudios de laboratorio.

3.6.3 Ejemplos de aplicación, uso y manejo de tablas de propiedades termodinámicas

1. Determinación del valor de v, u y h para agua que se encuentra a 2 [MPa] y 250 [°C], (Fig. 3.13).

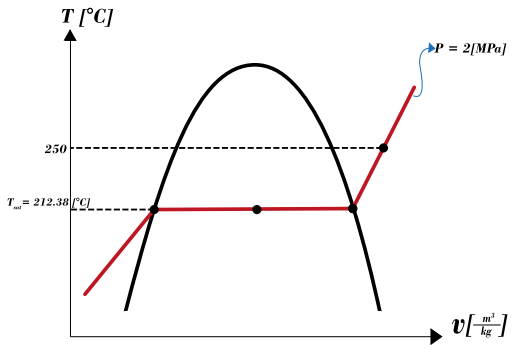


Figura 3.13. Dispositivo cilindro-émbolo que contiene vapor sobrecalentado a 2 [MPa] y 250 [°C].

El agua se encuentra como vapor sobrecalentado.

De las tablas de vapor de agua sobrecalentada se encuentran los valores siguientes:

v = 0.11144 $[\frac{m^3}{kg}]$

u = 2679.6 $[\frac{kJ}{kg}]$

h = 2902.5 $[\frac{kJ}{kg}]$

2. Justifique la veracidad de la información que se indica en la tabla 3.3 para el agua a las temperaturas y presiones que se indican. Complete la información del cuarto renglón.

T [°C]	P [kPa]	v $[\frac{m^3}{kg}]$	Descripción de fase
50	12.352	4.16	Mezcla de líquido - vapor
120.21	200	0.88578	Vapor saturado
250	400	0.59520	Vapor sobrecalentado
110	600		

Tabla 3.3. Caracterización del agua a diferentes valores de presión y temperatura.

Para el renglón 1 de la tabla, se tiene:

T_1 = 50 [°C]

$v_f = 0.001012 \left[\frac{m^3}{kg}\right]$

$v_1 = 4.16 \left[\frac{m^3}{kg}\right]$

$v_g = 12.06 \left[\frac{m^3}{kg}\right]$

Como $v_f < v_1 < v_g$ concurre una mezcla de líquido-vapor y la presión es de 12.352 [kPa], como se muestra en la figura 3.14.

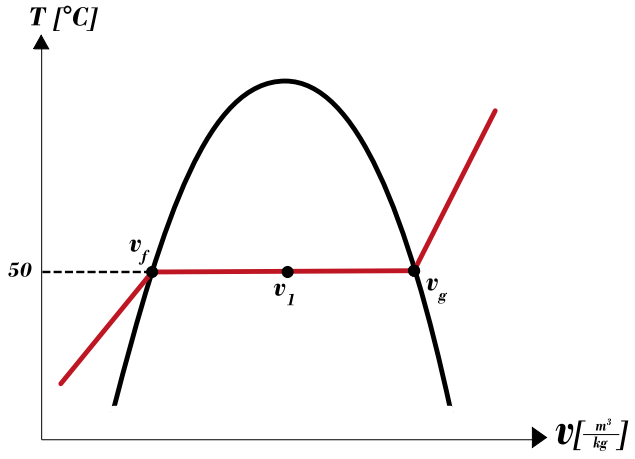


Figura 3.15. Campana de saturación que muestra la ubicación de la mezcla líquido-vapor correspondiente al primer renglón de la tabla 3.3.

El segundo renglón de la tabla muestra vapor saturado: P = 200 [kPa]

Vapor saturado $\therefore v = v_g$ a 200 [kPa] $\rightarrow = 0.88578 \left[\frac{m^3}{kg}\right]$

De tablas de agua saturada T = 120.21 [°C]

El tercer renglón de la tabla expone vapor sobrecalentado (Fig. 3.15), la temperatura de saturación es menor (143.61 [°C]) a la temperatura del sistema (250 [°C]).

Para el cuarto renglón, a la presión de 600 [kPa], la temperatura de saturación es 158.85 [^{0}C], que es mayor que la temperatura del fluido; por lo tanto, se trata de un líquido comprimido. Sus propiedades se aproximan a las de un líquido saturado entrando por la temperatura (110 [^{0}C]). El volumen específico es de 0.001052 $[\frac{m^3}{kg}]$.

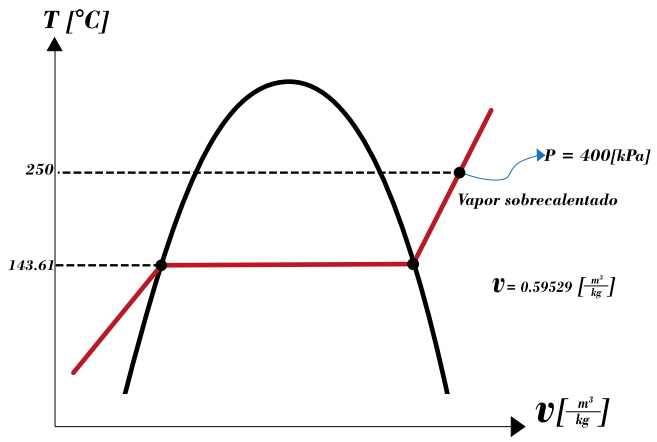


Figura 3.16. Campana de saturación que muestra el valor del volumen específico del vapor sobrecalentado a una temperatura de 250 [°C] y una presión de 400 [kPa].

3. Un dispositivo de cilindro-émbolo contiene 0.85 [kg] de refrigerante 134a, a -10 [°C]. El émbolo se mueve libremente y su masa es 12 [kg], con un diámetro de 25 [cm]. La presión atmosférica local es 88 [kPa]. A continuación, se transfiere calor al refrigerante hasta alcanzar una temperatura de 15 [°C], ver figura 3.16. Este modelo permite estimar la presión final, el cambio de volumen del cilindro y el cambio de entalpia en el R-134ª.

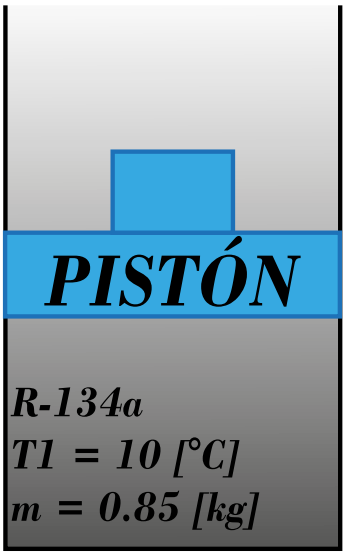


Figura 3.17. Dispositivo cilindro-émbolo que contiene R-134a a T_1= -10 [°C] .

Estado inicial:

$P_1 = P_{amb} + P_{pistón}$

T_1 = -10 [°C]

$$P_1 = 88[kPa] + \frac{m_{pistón} \cdot g}{A_{pistón}}$$

$$P_1 = 88[kPa] + \frac{(12[kg])\left(9.81\left[\frac{m}{s^2}\right]\right)}{\frac{\pi}{4}(0.25\ [m])^2}$$

P_1 = 90.39 [kPa]

Con P_1 =90.39 [kPa]

y T_1 = -10 [°C], se tiene vapor de agua sobrecalentado.

a) Ya que el proceso es isobárico, $P_1 = P_2$ = 90.39 [kPa]

Para el estado 2, se tiene que,

P_2 = 90.39 [kPa]

T_2 = 15 [°C]

Obtención de los volúmenes en ambos estados:

$$V_1 = m \cdot v_1 = (0.85\ [kg])\left(0.2303\ \left[\frac{m^3}{kg}\right]\right)$$

$$V_1 = 0.1957\ [m^3]$$

$$V_2 = m \cdot v_2 = (0.85\ [kg])\left(0.2544\ \left[\frac{m^3}{kg}\right]\right)$$

$$V_2 = 0.2162\ [m^3]$$

$$\Delta V = (0.2162 - 0.1957)[m^3]$$

$$b)\ \Delta V = 0.02025\ [m^3]$$

$$\Delta H = m[h_2 - h_1]$$

$$\Delta H = (0.85[kg])(416.3 - 395.9)\left[\frac{kJ}{kg}\right]$$

$$c)\ \Delta H = 17.34[kJ]$$

Hasta aquí han sido expuestos los cambios de fase en los diagramas termodinámicos (v,T), (Fig. 3.17), aquéllos que han sido obtenidos realizando un proceso de calentamiento del agua a presión constante.

Estos diagramas se pueden obtener como las proyecciones del diagrama tridimensional (P, T, v), empleadas para sustancias que se expanden o contraen al congelarse. A partir del diagrama tridimensional contamos con las proyecciones (v,T), (Fig. 3.17), (v,P), (Fig. 3.18 y (T,P), (Fig.) 3.19.

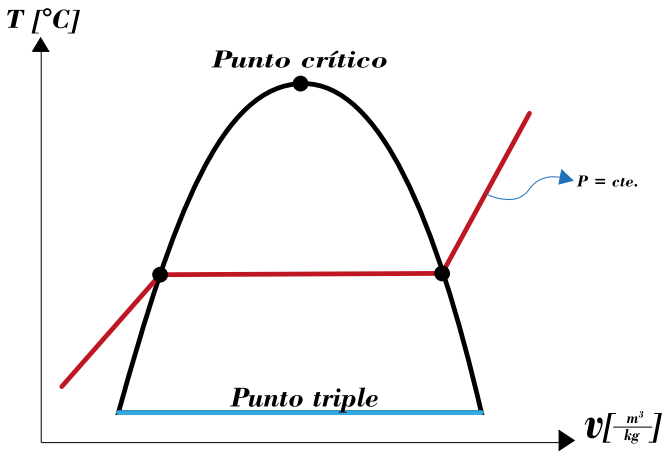


Figura 3.18. Proyección (v,T).

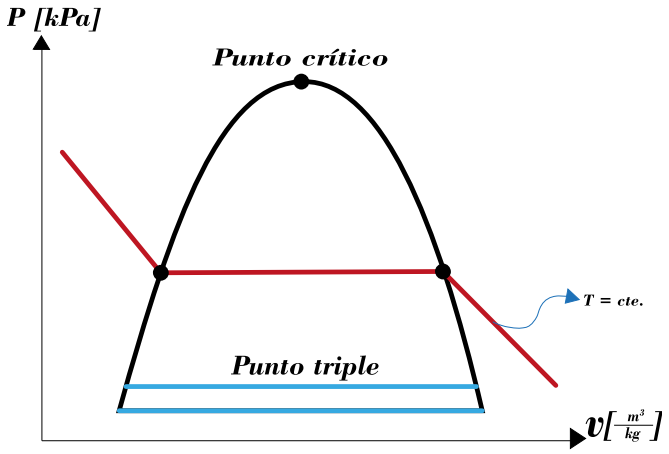


Figura 3.19. Proyección (v,P).

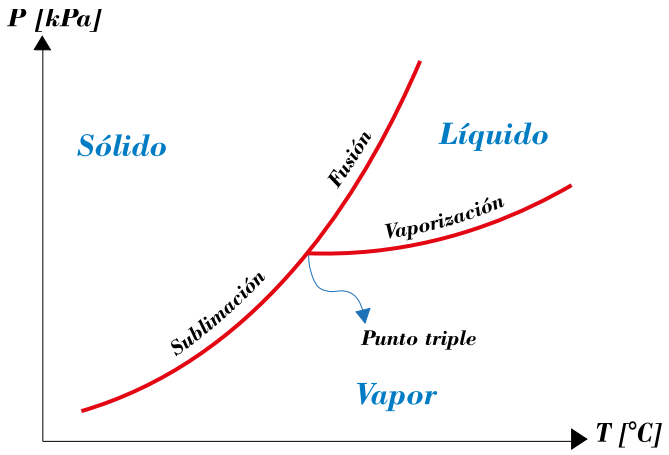


Figura 3.20. Proyección (T,P).

4. En un dispositivo cilindro-émbolo se encuentran 12 [kg] de refrigerante 134a como vapor saturado a 240 [kPa]. Se suministran al refrigerante 300 [kJ] de calor a presión constante, por medio de una resistencia en su interior conectada a una fuente de voltaje de 110 [V] durante 6 [min]. Es posible

puntualizar la intensidad de corriente eléctrica aplicada para que la temperatura final sea 70 [°C], así como mostrar el proceso en el diagrama (T-v) con respecto a las líneas de saturación.

Solución.

La figura 3.20 despliega un esquema del cilindro-émbolo que ilustra las interacciones energéticas efectuadas durante el proceso y, en la figura 3.21, se muestra el proceso que se lleva a cabo.

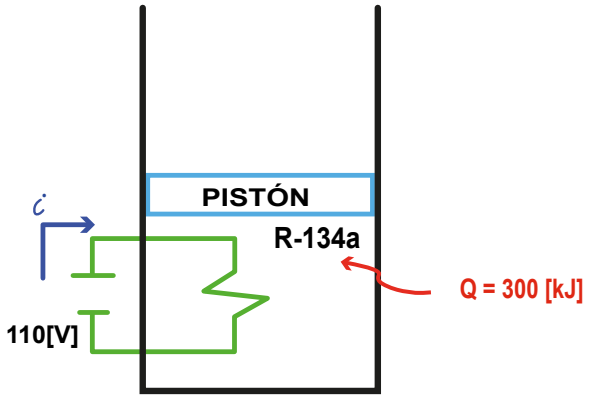


Figura 3.21. Esquema del cilindro-émbolo que ilustra las interacciones energéticas durante el proceso de calentamiento a presión constante.

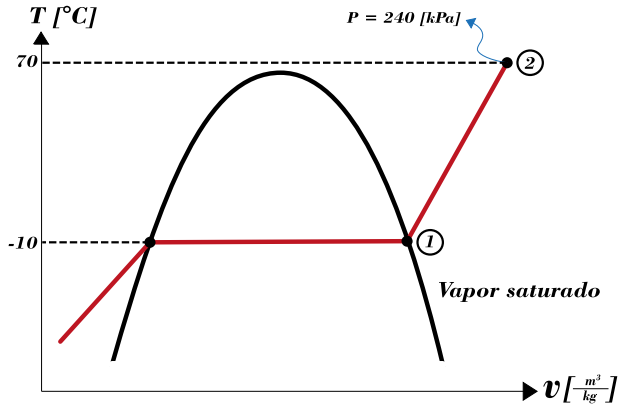


Figura 3.22. Representación del proceso isobárico del calentamiento del R-134a.

$$m_{vapor\ 134a} = 12[kg]$$

En el estado 1 se tiene vapor saturado a 240 kPa.

$$P_1 = 240[kPa]$$

De tablas de R-134a saturado:

$$u_1 = 375.3\ \left[\frac{kJ}{kg}\right]$$

Balance de energía

$$Q_{1-2} + W_{1-2} = \Delta U$$

$$Q_{1-2} + \left[W_{exp} + W_{eléctrico}\right] = m(u_2 - u_1)$$

$$Q_{1-2} + [-P \cdot \Delta V + V \cdot i \cdot t] = m(u_2 - u_1)$$

Al sustituir datos, se tiene,

$$300[kJ] + \left[-240[kPa](12[kg])(0.1131 - 0.08391)\left[\frac{m^3}{kg}\right] + (110[V])(6[min])\left(\frac{60[s]}{1[min]}\right)i\right]$$
$$= 12[kg](435.5 - 375.3)\left[\frac{kJ}{kg}\right]$$

$$300[kJ] + [-84.067[kJ] + 39.60i] = 722.4[kJ]$$

$$215.933[kJ] + 39.60i = 722.4[kJ]$$

$$i = 12.789[A]$$

5. Una turbina de vapor recibe agua a 1.5 [MPa] y 600 [°C], a razón de 100 [kg/s], (Fig. 3.22). En la sección media se extraen 20 [kg/s] a 2 [MPa] y 350 [°C], y el resto sale de la turbina a 75 [kPa], con una calidad del 95%. Si admitimos que no hay transferencia de calor ni cambios de energía cinética y potencial, el cálculo del trabajo total de la turbina por unidad de tiempo es:

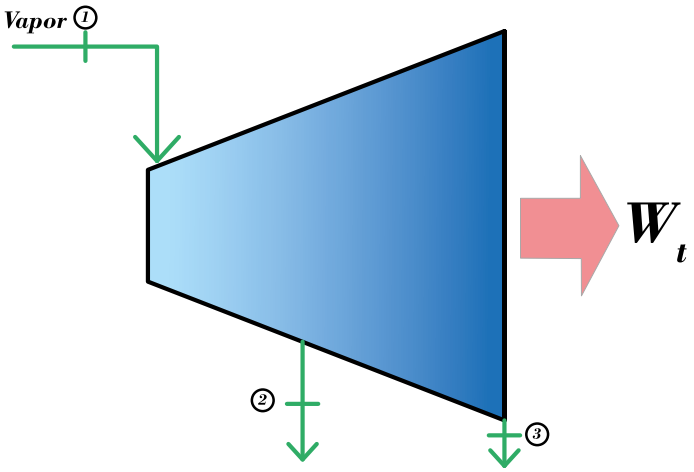


Figura 3.23. Turbina de vapor.

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3$$

$\dot{m}_1$ = 100 $[\frac{kg}{s}]$ $\dot{m}_2$ = 20 $[\frac{kg}{s}]$

$\dot{m}_3$ = 80 $[\frac{kg}{s}]$

$$\dot{Q} + \dot{W} = \left\{\dot{m}_2\left[\frac{1}{2}V_2^2 + gZ_2 + h_2\right] + \dot{m}_3\left[\frac{1}{2}V_3^2 + gZ_3 + h_3\right] - \dot{m}_1\left[\frac{1}{2}V_1^2 + gZ_1 + h_1\right]\right\}$$

$\dot{W} = [\dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_3 h_3]$ - $[\dot{m}_1 h_1]$

De tablas:

Las entalpías en los estados 2 y 3 son las siguientes.

$$h_2 = 3137.0\left[\frac{kJ}{kg}\right]$$

$$h_3 = h_f + X(h_g - h_f)$$

$$h_3 = 384.36 + 0.95(2663.0 - 384.36)$$

$$h_3 = 2549.06\left[\frac{kJ}{kg}\right]$$

La entalpía en el estado 1 se obtiene al interpolar entre los valores siguientes:

P_1 = 1.4 [MPa]	T_1 = 600 [°C]	h_1 = 3694.80 [kJ/kg]
P_x = 1.5 [MPa]	T_x = 600 [°C]	h_x =?
P_2 = 1.6 [MPa]	T_2 = 600 [°C]	h_2 = 3693.20 [kJ/kg]

En virtud que el valor de la entalpía para una presión de 1.5 [MPa] y 600 [°C] no se encuentra tabulado en las tablas de propiedades termodinámicas reportadas en la literatura, se procede a realizar la interpolación para que se calcule el valor de h, en [kJ/kg].

No es difícil percatarse que el valor buscado corresponde a la media aritmética entre los dos valores indicados.

$h_1 = 3694\ [\frac{kJ}{kg}]$

Por lo tanto:

$$\dot{W} = \left[\left(20\left[\frac{kg}{s}\right]\right)\left(3137.0\left[\frac{kJ}{kg}\right]\right) + \left(80\left[\frac{kg}{s}\right]\right)\left(2549.06\left[\frac{kJ}{kg}\right]\right) - \left(100\left[\frac{kg}{s}\right]\right)\left(3694\left[\frac{kJ}{kg}\right]\right)\right]$$

$$\dot{W} = (62740 + 203924.8)\left[\frac{kJ}{s}\right] - 369400\left[\frac{kJ}{s}\right]$$

$$\dot{W} = -102735\ [kW] = -102.74\ [MW]$$

3.7 Definición de gas ideal

El estudio del estado gaseoso es esencial en la termodinámica. Comúnmente la cantidad de una sustancia gaseosa es determinada midiendo su volumen. Sin embargo, puesto que su volumen varía con la presión y la temperatura, también es necesario medir estas dos propiedades.

Un gas ideal es una sustancia simple compresible, poseedora de una naturaleza descollante. Es definida como aquella materia cuya ecuación de estado (relación P,V,T) está dada por:

$$p\underline{v} = \underline{R}T$$

donde: $\underline{v}$ es el volumen específico molar

$\underline{R}$ es la constante universal de los gases

La ecuación anterior también se puede consignar como:

$$pV = n\underline{R}T$$

$$pV = mRT$$

$$pv = RT$$

donde: n=cantidad de gas expresada en [kmol]

m=masa del gas expresada en [kg]

R=constante particular del gas expresada en [J/kgK]

La R se relaciona con la constante $\underline{R}$ universal de los gases mediante la masa molar M del gas, de la siguiente manera:

$$R = \frac{\underline{R}}{M}$$

Cualquier clase de gas se comporta de forma predecible cuando se sujeta a cambios de presión y temperatura. Es posible describir el comportamiento de los gases en términos de algunas leyes simples, denominadas **Leyes del gas ideal**. A saber:

- Ley de Charles
- Ley de Gay-Lussac
- Ley de Boyle-Mariotte
- Ley de Avogadro
- Ley de Joule

El gas que se comporta exactamente conforme a las citadas leyes es llamado **gas ideal**. Tenemos, entonces, que los gases reales, sometidos a pequeñas presiones y altas temperaturas, se comportan como los gases ideales.

3.8 Experimento de Jacques Charles y Louis Joseph Gay-Lussac

Consideremos cierta masa de gas encerrada en un tubo de vidrio que soporta una presión igual a la atmosférica, más la presión de una pequeña columna de Hg.

Al calentar el gas y dejar que se expanda libremente, la presión sobre él no se altera, pues siempre es ejercida por la atmósfera y por la columna de mercurio. Una transformación como ésta, en la que el volumen del gas varía con la temperatura mientras se mantiene constante la presión es nombrada **transformación isobárica**. La figura 3.23 ilustra dicho proceso.

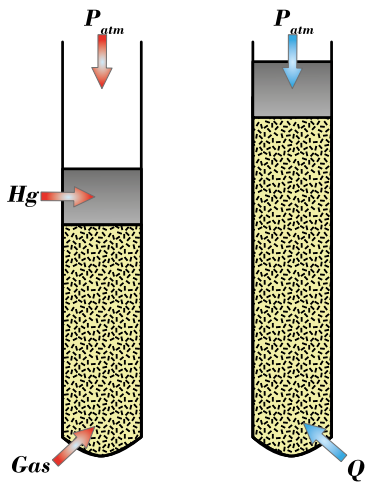


Figura 3.24. Transformación a presión constante.

3.8.1 La temperatura absoluta

En sus experimentos, Gay-Lussac, tomó determinada masa gaseosa y realizó mediciones de su volumen y de su temperatura, mientras era calentada y se expandía a presión constante. Con estas mediciones construyó el gráfico del volumen “V” en función de la temperatura “T”, expresados en grados Celsius. El comportamiento entre ambas variables fue lineal, como se observa en la figura 3.24.

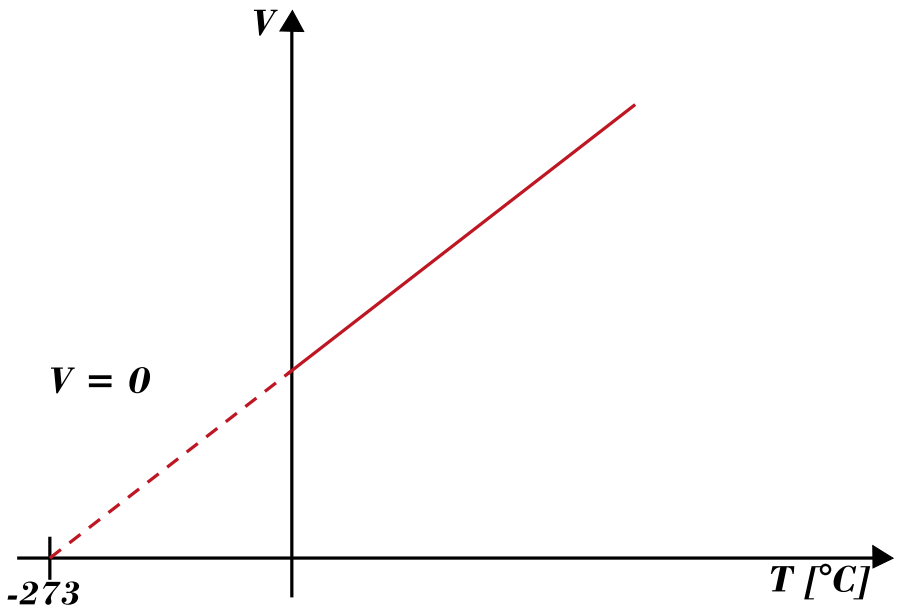


Figura 3.25. Relación entre la temperatura T y el volumen V cuando se realiza una transformación a presión constante.

En conclusión, el volumen de determinada masa gaseosa, cuando la presión es constante, varía linealmente con su temperatura ordinaria (°C).

En la figura 3.24 advertimos que el gas ocupa un volumen a 0 [°C]. Naturalmente, este volumen se reducirá en forma gradual a medida que aminora la temperatura por debajo de 0 [°C]. Considerando esta reducción, se intentó determinar la temperatura a la cual se anularía el volumen del gas (si esto fuera posible), prolongando la recta del gráfico. De esta manera fue comprobado que el punto en el cual V = 0, corresponde a la temperatura T = -273 [°C]. Esta temperatura equivale al cero absoluto y se considera como el origen de la **Escala Kelvin**.

Si trazamos una gráfica del volumen "V" del gas, a presión constante, en función de su temperatura absoluta "T", obtendremos una recta que pasa por el origen, (Fig. 3.25).

Esta gráfica indica que el volumen es directamente proporcional a la temperatura Kelvin, y, por consiguiente, el cociente $\frac{V}{T} = constante$.

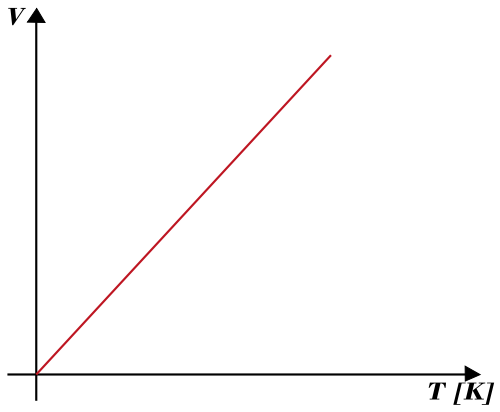


Figura 3.26. Relación entre el volumen y la temperatura absoluta para un gas ideal.

Dicho de manera concisa:

El volumen "V" de una masa gaseosa constante, mantenida a presión constante, es directamente proporcional a su temperatura "T". O sea:

o bien

$$\frac{V}{T} = cte. \quad (si\ p = constante)$$

Como el volumen de cierta masa gaseosa, a presión constante, varía con la temperatura, es claro que la densidad del gas ($\rho = \frac{m}{V}$) tendrá distintos valores para temperaturas diferentes. Con base en las conclusiones referidas a la transformación isobárica, podemos observar que, para cierta masa "m" de gas;

- Al duplicar "T", se duplica "V" y "ρ" disminuye a la mitad
- Al triplicar "T", se triplica "V" y "ρ" disminuye a la tercera parte, etc.

Conforme a lo anterior, concluimos que:

$$\rho\ \alpha\ \frac{1}{T}$$

Es decir: manteniendo constante la presión de una masa gaseosa dada, su densidad varía en proporción inversa a su temperatura absoluta.

3.9 Experimento de Robert Boyle y Edme Mariotte

Cuando un gas ha sido sometido a una transformación en la cual su temperatura se mantiene constante, observamos ha experimentado una **transformación isotérmica**. Si, a su vez, la masa del gas también se mantiene constante, la presión y el volumen son las dimensiones que varian en esta transformación.

La figura 3.26 ilustra una modalidad para realizar una transformación isotérmica: cierta masa de aire está confinada en determinado volumen de un tubo muy delgado por medio de una columna de mercurio.

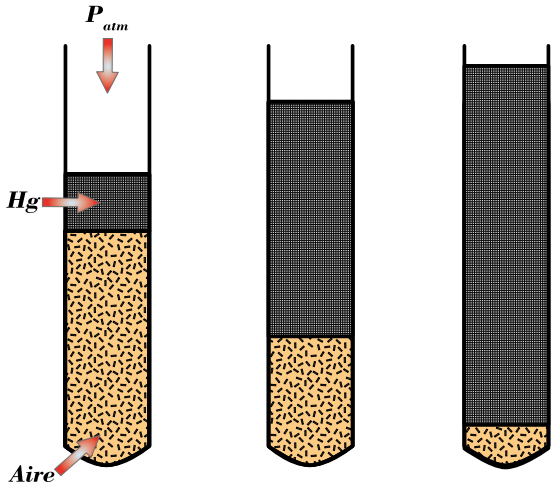


Figura 3.27. Transformación isotérmica.

La presión que actúa en este volumen de gas es la suma de la presión ejercida por la columna de mercurio y la presión atmosférica. Al agregar lentamente más Hg en el tubo, el aumento de la altura de la columna ocasiona un incremento en la presión que actúa sobre el gas y, por consiguiente, se produce una reducción en su volumen. Como el proceso se efectúa lentamente, la masa de aire permanece siempre en equilibrio térmico con el ambiente, de modo que su temperatura se mantiene prácticamente constante.

Si efectuamos mediciones de la presión y del volumen del gas (aire) del experimento anterior, podremos encontrar una relación muy simple entre estas cantidades. Supóngase que el volumen del aire es V_1 [mm^3] a una presión p_1 [mmHg], si aumentamos la presión al doble, observaríamos que el volumen del gas se reduce a la mitad $V_1/2$, etc.

La tabla 3.4 contiene los resultados obtenidos:

p [mmHg]	80	160	240	320
V [mm^3]	60	30	20	15

Tabla 3.4. Resultados de la transformación a temperatura (T) constante.

Es evidente que:

Al duplicar p, → V se divide entre 2.

A triplicar p, → V se divide entre 3.

Al cuadruplicar p, → V se divide entre 4 y así sucesivamente.

Este resultado denota que el volumen V es inversamente proporcional a la presión y, por consiguiente, el producto $p \cdot V = cte.$; es decir:

$$p\ \alpha\ \frac{1}{V} \quad o\ bien, \quad p \cdot V = cte.$$

Este resultado es denominado la **Ley de Boyle**:

> "Si la temperatura T de cierta masa gaseosa se mantiene constante, el volumen V de dicho gas será inversamente proporcional a la presión p ejercida sobre él o bien pV = cte; es decir, $p\ \alpha\ \frac{1}{V} \quad o\ bien, \quad p \cdot V = cte.$"

3.10 Experimento de Amedeo Avogadro en el gas ideal

Según Avogadro, si tomamos dos recipientes de igual volumen y que contengan gases diferentes, ambos a la misma temperatura y presión, el número de moléculas de gas en cada recipiente debe ser el mismo.

Contemplemos, por ejemplo, volúmenes iguales de HCl, H_2O y NH_3 en forma gaseosa, a la misma presión y temperatura. De acuerdo con la ley en cuestión, las tres muestras de los gases considerados deben tener el mismo número "N" de moléculas.

Descomponiendo estos gases y recogiendo el hidrógeno liberado en cada muestra resulta que:

Para HCl habrá N átomos de H.

Para H_20 habrá 2N átomos de H.

Para NH_3 habrá 3N átomos de H.

El experimento confirma este resultado, puesto que se obtiene una masa "m" de hidrógeno en la descomposición de HCl, una masa "2m" es obtenida de la descomposición del H_20, y una masa de "3m" de la descomposición del NH_3.

3.11 Relación de las leyes del gas ideal para la determinación de la ecuación de estado

Como complemento y para obtener la ecuación de estado para un gas ideal, la ley de Avogadro establece que: volúmenes iguales de diferentes gases a la misma temperatura y presión, contienen la misma cantidad de sustancia. Esto denota que la densidad es directamente proporcional a la masa molar.

$$\rho\ \alpha\ M$$

Al conjuntar los resultados de las leyes de Charles, Boyle y Avogadro, establecemos que:

$$\rho \propto \frac{1}{T}$$

$$\rho \; \alpha \; P$$

$$\rho \; \alpha \; M$$

$$\rho \; \alpha \; \frac{PM}{T}$$

De la definición de densidad:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Y al sustituir en la expresión anterior, deviene que:

$$\frac{m}{V} \propto \frac{PM}{T}$$

Es decir:

$$PV \propto \frac{mT}{M}$$

Sabiendo que la cantidad de sustancia es igual a la masa de la sustancia entre su masa molar,

$$n = \frac{m}{M}$$

se obtiene:

$$PV \propto nT$$

Al cambiar la relación de proporcionalidad por una constante, se concreta la ecuación de estado del gas ideal:

$$PV = nR_U T$$

Donde:

P= Presión absoluta [Pa]

T= Temperatura absoluta [K]

R_u = Constante universal de los gases $[\frac{J}{kmolK}]$

n= Cantidad de sustancia [kmol]

V= Volumen del gas [m³]

La constante particular de un gas ideal se puede concebir como la relación de la constante universal entre la masa molar. Es decir:

$$R = \frac{R_u}{M}$$

De esta manera, la ecuación de estado para el gas ideal queda expresada como:

$$PV = mRT$$

3.12 La energía interna y la entalpía del gas ideal

Admitamos que la energía interna es una propiedad ligada a la función de dos propiedades termodinámicas intensivas e independientes. Es decir, $u = u(T, v)$

Derivando la ecuación anterior se cumple que:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

La derivada parcial $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ es conocida como **capacidad térmica específica a volumen constante**:

$$Cv = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

$$du = Cv\, dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

De la misma manera, aseveramos que la entalpia $h = h(T, p)$

Derivando la ecuación anterior sucede que:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$$

La derivada parcial $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$ es conocida como **capacidad térmica específica a presión constante**:

$$Cp = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

$$dh = Cp\, dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dp$$

3.13 La ecuación de Mayer para el análisis de los procesos: isócoro, isobárico, isotérmico, politrópico y adiabático

Esta ecuación está referida y es válida para los gases ideales. Relaciona su capacidad térmica específica a presión constante con su capacidad calorífica a volumen constante. Abordemos el cambio de la energía interna en cualquier sustancia simple y compresible:

$$du = Cv\, dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

El término $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$ es aproximadamente igual a cero para una sustancia que se encuentra a bajas presiones y tiene un comportamiento similar al de un gas ideal. Por lo tanto:

$$du = Cv\, dT$$

Integrando la ecuación anterior resulta:

$$u_2 - u_1 = \int c_v\, dT$$

De la entalpía $h = u + pv$ para un gas ideal, tenemos que $pv = RT$.

Derivando la ecuación $h = u + pv$, cumple que:

$$dh = du + d(pv)$$

$d(pv) = d(RT) = RdT$

por lo tanto,

$$dh = du + R\, dT$$

Como:

$$dh = Cp\, dT$$

$$du = Cv\, dT$$

Aceptamos que:

$$Cp\, dT = Cv\, dT + RdT$$

Si dividimos todo entre dT, instauramos la Ecuación de Mayer para un gas ideal:

$$Cp = Cv + R$$

$$Cp - Cv = R$$

Proceso Politrópico “Gas ideal”:

$$pV^n = cte$$

$$pv^n = cte$$

$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n$

Relación entre la presión y el volumen para un gas ideal que realiza un proceso politrópico

Recordando que $pv = RT$:

$p_1 = \frac{RT_1}{v_1}$; $p_2 = \frac{RT_2}{v_2}$

$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\frac{RT_1}{v_1}}{\frac{RT_2}{v_2}} = \frac{RT_1 v_2}{RT_2 v_1} = \frac{T_1}{T_2}\frac{v_2}{v_1}$ …….(1)

$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n$ ……....(2)

Sustituyendo 2 en 1:

$$\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^n = \frac{T_1}{T_2}\frac{v_2}{v_1}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^n \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{-1} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{n-1}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{n-1}$$

Relación entre la temperatura y el volumen para un gas ideal que realiza un proceso politrópico.

O bien,

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{n-1}}$$

De la ecuación $pV^n = cte$.

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2^n}{v_1^n} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^n$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{n}} = \frac{v_2}{v_1}$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{n}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{n}{n-1}}$$

Relación entre la presión y la temperatura para un gas ideal que realiza un proceso politrópico.

Clasificación de los procesos con gas ideal

Si P = cte. (proceso isobárico)

T = cte. (proceso isotérmico)

V = cte. (proceso isométrico o isocórico)

Q = 0 ; PV^k = cte. (proceso adiabático)

PV^n = cte. (proceso politrópico)

A partir del proceso politrópico es factible caracterizar los procedimientos con base en el valor del índice politrópico “n”.

3.13.1 Caracterización de los diferentes procesos con base en el valor del índice politrópico, n

La ecuación de estado que describe el proceso politrópico $PV^n = cte$, nos permite caracterizar los procesos más conocidos tomando como referencia el valor del índice politrópico “n”

Si n = 0; $PV^0 = cte$, $P = cte$, se tiene un proceso isobárico

Si n = 1; $PV^1 = cte$, $PV = cte$, se tiene un proceso isotérmico

Si n = ± ∞ ; $PV^{\pm\infty} = cte$, $V = cte$, se tiene un proceso isométrico

Si n = k, se tiene un proceso adiabático.

3.13.2 Cálculo del trabajo para los diferentes procesos

Trabajo para un proceso P = cte.

$$W_{i-f} = -\int_{V_i}^{V_f} PdV = -P\int_{V_i}^{V_f} dV = -P(V_f - V_i)$$

$$W_{i-f} = -P(V_f - V_i)$$

Trabajo para un proceso isotérmico.

Si T = cte, PV = cte, $P = \frac{cte}{V}$

$$W_{i-f} = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{cte}{V}\, dV = -cte\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -cte\ ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$W_{i-f} = -P_iV_i\ ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -P_fV_f\ ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Trabajo para un proceso a volumen constante. V = cte.

$$W_{i-f} = -\int_{V_i}^{V_f} PdV = 0$$

Trabajo para un proceso politrópico. PV^n = cte.

$$P = \frac{cte}{V^n} = cte\ V^{-n}$$

$$W_{i-f} = -\int_{V_i}^{V_f} PdV$$

$$= -\int_{V_i}^{V_f} cte\ V^{-n}dV = -cte\int_{V_i}^{V_f} V^{-n}\, dV$$

$$W_{i-f} = -cte\ \frac{V^{-n+1}}{-n+1}\Big|_{V_i}^{V_f} = -\frac{\left(cte\ V_f^{-n+1} - cte\ V_i^{-n+1}\right)}{-n+1} =$$

$$= -\frac{P_fV_f^nV_f^{-n+1} - P_iV_i^nV_i^{-n+1}}{-n+1} = \frac{P_fV_f - P_iV_i}{n-1}$$

$$W_{i-f} = \frac{P_fV_f - P_iV_i}{n-1}$$

Memorando que PV = mRT

$$W_{i-f} = \frac{mRT_f - mRT_i}{n-1} = \frac{mR(T_f - T_i)}{n-1}$$

Trabajo para un proceso adiabático.

$$W_{i-f} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{k-1}$$

$$W_{i-f} = \frac{mR(T_f - T_i)}{k-1}$$

3.13.3 Ejemplo de aplicación

Situación: un compresor de aire que maneja 300[m³/min] aumenta la presión de 1.0 [bar] a 2.3 [bar] y se le sustrae calor a razón de 1700 [kJ/min]. La temperatura de entrada y el área son de 17 [°C] y 280 [cm²], respectivamente, y para la salida los valores correspondientes, son 137 [°C] y 200 [cm³].

Calcule:

a) Las velocidades del aire a la entrada y salida en [m/s].

b) La potencia que se requiere del compresor en [kW].

p_1 = 1 [bar]

p_2 = 2.3 [bar]

$$\dot{Q} = \left(1700\left[\frac{kJ}{min}\right]\right)\left(\frac{1\,[min]}{60\,[s]}\right) = 28.33\left[\frac{kJ}{s}\right]$$

$$\dot{Q} = 28.33\,[kW]$$

$$\dot{V} = 300\left[\frac{m^3}{min}\right]$$

$$\dot{V} = \left(300\left[\frac{m^3}{min}\right]\right)\left(\frac{1\,[min]}{60\,[s]}\right) = 5\left[\frac{m^3}{s}\right]$$

$$\dot{V} = 5\left[\frac{m^3}{s}\right]$$

$$\dot{m} = \rho\dot{V} = \frac{\dot{V}}{v}$$

$$\dot{m}_1 = \frac{\dot{V}_1}{v_1} = \frac{\underline{V}_1 A_1}{v_1}$$

$$\dot{V}_1 = \underline{V}_1 A_1$$

$$\underline{V}_1 = \frac{\dot{V}_1}{A_1} = \frac{5\left[\frac{m^3}{s}\right]}{(280[cm^2])\left(\frac{1[m^2]}{100^2[cm^2]}\right)} = 178.57\left[\frac{m}{s}\right]$$

$$\underline{V}_1 = 178.57\left[\frac{m}{s}\right]$$

$$v_1 = \frac{R_1 T_1}{p_1} = \frac{\left(0.287\left[\frac{kJ}{kg\,K}\right]\right)(290.15\,[K])}{(100\,[kPa])} = 0.8327\left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

$$v_1 = 0.8327\left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

$$\dot{m}_1 = \frac{\dot{V}}{v_1} = \frac{5\left[\frac{m^3}{s}\right]}{0.8327\left[\frac{m^3}{kg}\right]} = 6.0045\left[\frac{kg}{s}\right]$$

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \frac{\underline{V_2} A_2}{v_2}$$

$$\underline{V_2} = \frac{\dot{m}_1 v_2}{A_2}$$

$$v_2 = \frac{RT_2}{p_2} = \frac{\left(0.287\left[\frac{kJ}{kg\,K}\right]\right)(410.15[K])}{230[kPa]} = 0.51174\left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

$$\underline{V_2} = \frac{\left(6.0045\left[\frac{kg}{s}\right]\right)\left(0.51174\left[\frac{m^3}{kg}\right]\right)}{200\,[cm^2](\frac{1\,[m^2]}{10^4[cm^2]})} = 153.65\left[\frac{m}{s}\right]$$

Balance de Energía

$$\{\dot{Q}\} + \{\dot{W}\} = \dot{m}\left[\frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) + g(z_2 - z_1) + (h_2 - h_1)\right]$$

$$\{\dot{Q}\} + \{\dot{W}\} = \dot{m}\left[\frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) + Cp(T_2 - T_1)]\right]$$

$$R = Cp - Cv \qquad k = \frac{Cp}{Cv}$$

$$\therefore \quad Cp = \frac{k\,R}{k-1}$$

$$\{\dot{Q}\} + \{\dot{W}\} = \dot{m}\left[\tfrac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) + \tfrac{k\,R}{k-1}(T_2 - T_1)]\right]$$

Al sustituir datos se tiene:

$$(-28.33[kW]) + (\dot{W})$$
$$= \left(6.004\left[\frac{kg}{s}\right]\right)\left[\frac{1}{2}\left[(153.65^2 - 178.57^2)\left[\frac{m}{s}\right]\right] + \frac{(1.4)\left(0.287\left[\frac{kJ}{kg\,K}\right]\right)}{(1.4-1)}(410.115 - 290.15.15)[K]\right]$$

$$\dot{W} = 727.19[kW]$$

3.14 Conclusiones

El contenido de este capítulo nos permite conocer y aprender a manejar conceptos que permiten definir estados, al conocer dos estados que pertenecen a una proceso podemos cuantificar la cantidad de energía que se transfiere, que entra o sale del sistema. El análisis de estados y procesos es conocido como análisis P-V-T, por supuesto, corresponde a las propiedades presión, volumen y temperatura, propiedades fundamentales de la Termodinámica para conocer la situación actual del sistema, así como predecir el comportamiento del mismo bajo la influencia de cualquier interacción energética.

El concepto de sistema cerrado permite analizar el comportamiento de un gas ideal y establecer leyes de comportamiento como son las Leyes de Charles-Gay Lussac, la Ley de Boyle-Marriote y los experimentos de Amado Avogadro y Joule, que son principios aplicables en procesos industriales en veneficio de la sociedad y, al mismo tiempo, cuidar el entorno y su ecología.

Los diversos procesos establecidos mediante el comportamiento de las propiedades termodinámicas son sustento fundamental para establecer ciclos termodinámicos que permiten transformar energía y sacar provecho en la industria.

La termodinámica tiene una estrategia que favorece el manejo de todos sus conceptos, es conocida como integración de conocimientos antecedentes, propiedades como presión, temperatura y volumen se relacionan para describir procesos, pero que se integran en las leyes de los gases para definir estados y procesos en las transformaciones de energía.

3.15 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Cuál de las siguientes propiedades es intensiva?
   a) m (masa)
   b) C (capacidad térmica)
   c) T (temperatura)
   d) U (energía interna)

2. ¿Cómo se clasifican las propiedades termodinámicas de las sustancias?
   a) Cualitativas y cuantitativas
   b) Extensivas e intensivas
   c) De medición directa
   d) Específicas e intensivas

3. ¿Cuáles son los valores entre los que se puede encontrar la calidad de una mezcla para una sustancia pura?
   a) Entre 0 y 10
   b) Entre 10 y 100
   c) Entre 5 y 50
   d) Entre 0 y 1

4. ¿Cómo se define la calidad?
   a) El porcentaje de sustancia que se encuentra en la fase sólida
   b) El porcentaje de sustancia que se encuentra en la fase de vapor en una mezcla de líquido-vapor saturado.
   c) El porcentaje de sustancia que se encuentra como vapor sobrecalentado
   d) El porcentaje de vapor que se encuentra como líquido subenfriado

5. ¿Cuáles de los siguientes conceptos no se refieren a propiedades termodinámicas?
   a) (T, V)
   b) (v, P)
   c) (Q, W)
   d) (s, h)

6. ¿Cuál es la temperatura de saturación del agua para una presión de 300 (kPa)?
   a) 133.52 [°C]
   b) 143.52 [°C]
   c) 243.52 [°C]
   d) 267.04 [°C]

7. ¿Cuál es la fase del agua si está a 1000 [kPa] y 300 [°C]?
   a) Vapor sobrecalentado
   b) Mezcla de líquido vapor con 97 % de calidad
   c) Vapor de agua saturado
   d) Agua comprimida o subenfriada

8. ¿Cuál es el valor del volumen específico (v_g) del agua a 450 [kPa] y 147.90 [°C]?
   a) 0.001088 [m^3/kg]
   b) 0.010888 [m^3/kg]
   c) 0.41393 [m^3/kg]
   d) 0.04139 [m^3/kg]

9. ¿Cuál es el valor de la energía interna específica (u) cuando se tiene agua a 2 [MPa] y 250 [°C]?
   a) 2599.1 [kJ/kg]
   b) 2628.5 [kJ/kg]
   c) 2680.3 [kJ/kg]
   d) 2773.2 [kJ/kg]

10. ¿Cuál es el valor de la entalpía específica (h) de R-134a que se encuentra a 1 [MPa] y 40 [°C]?
    a) 251.32 [kJ/kg]
    b) 271.73 [kJ/kg]
    c) 282.76 [kJ/kg]
    d) 260.96 [kJ/kg]

11. ¿Cuánto vale la calidad del refrigerante 134a, que se encuentra a 100 [kPa] con u_f =17.19 [kJ/kg] y u_g= 215.21[kJ/kg], si su energía interna inicial es 124.58 [kJ/kg]?
    a) 0.5423
    b) 0.6423
    c) 0.7423
    d) 0.0542

12. ¿Cuáles son las leyes que describen el comportamiento del gas ideal?
    a) Ley cero de la termodinámica, ley de Joule y segunda ley de la termodinámica
    b) Primera ley de la termodinámica, segunda ley de la termodinámica y ley de Gay-Lussac
    c) Ley de Charles, ley de Boyle-Mariotte y ley de Gay-Lussac
    d) Ley de Avogadro, ley de Joule y segunda ley de la termodinámica

13. ¿Cuál es la ecuación de estado que describe el comportamiento del gas ideal?
    a) PV = nRuT
    b) PR= vnT
    c) PV= kRT
    d) PT=cte.

14. ¿Cuál es la relación que describe la ley de Boyle-Mariotte?
    a) $\frac{V}{T} = cte$
    b) PV = cte
    c) PV^n= cte
    d) PT = cte

15. ¿Cuál es el valor del índice adiabático “k” para el aire a 300 [K]?
    a) 0.14
    b) 1.4
    c) 2.4
    d) 3.4

16. ¿Cuál es el valor de la constante R del nitrógeno a 27 [°C]?
    a) 0.2968 [kJ/kgK]
    b) 0.2968 [kJ/kmolK]
    c) 296.8 [kJ/kgK]
    d) 296.8 [kJ/kmolK]

17. ¿Cuál es la ecuación para calcular el índice adiabático k?
    a) $\frac{C_p}{T}$
    b) $\frac{C_p}{PT}$
    c) $\frac{C_p}{C_v}P$
    d) $\frac{C_p}{C_v}$

18. ¿Cuál es el valor de la presión de un tanque rígido de 1 [m^3] contiene 10 [kg] de agua a 160 [°C]?
    a) 738 [kPa]
    b) 638 [kPa]
    c) 538 [kPa]
    d) 438 [kPa]

19. En tanque rígido de 2.5 [m^3], se tienen 1.8 kg de oxígeno a 650 [k], determine su presión, en [kPa].
    a) 121.58 [kPa]
    b) 121.58 [Pa]
    c) 243.17 [kPa]
    d) 243.17 [Pa]

20. Un recipiente rígido de 3 [m^3] contiene nitrógeno a 500 [kPa] y 300 [K]. Se transfiere calor al nitrógeno elevando su presión hasta 800 [kPa]. Determine el trabajo durante este proceso.
    a) 0 [kJ]
    b) 1 [kJ]
    c) 10 [kJ]
    d) 100 [kJ]

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las siguientes cuestiones y contesta brevemente.

1. ¿Qué es una propiedad termodinámica?
2. ¿Qué es una sustancia pura?
3. ¿Cuál es el postulado de estado?
4. ¿Qué es un proceso cuasi-estático?
5. ¿Qué es un proceso adiabático?
6. ¿Qué son un vapor sobrecalentado y un líquido comprimido?
7. ¿Qué es un gas ideal?

8. ¿Cuáles son las leyes que describen el comportamiento del gas ideal?
9. ¿Qué es la capacidad térmica específica?
10. ¿Cuál es la ecuación de estado para un gas ideal? (Nitrógeno, por ejemplo)

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. c)	8. c)	15. b)
2. b)	9. c)	16. a)
3. d)	10. a)	17. d)
4. b)	11. a)	18. b)
5. c)	12. c)	19. a)
6. a)	13. a)	20. a)
7. a)	14. b)	

Respuestas a las preguntas abiertas

1. Es toda característica de un sistema factible de ser medida mediante un procedimiento ya definido.
2. Es toda sustancia homogénea que mantiene su composición química al pasar de una fase a otra.
3. Establece que se necesitan dos propiedades termodinámicas que sean intensivas y que presenten un comportamiento independiente para que el estado termodinámico quede definido para una sustancia pura. La única forma de trabajo que se presenta es de compresión o expansión.
4. Es aquel que pasa de un estado inicial a un estado final de equilibrio y en cada punto de su recorrido todas las propiedades se encuentran definidas. Para que esto suceda el proceso debe ser lento.
5. Es aquél en el cual no existe transmisión de energía en forma de calor entre el sistema y se entorno; es decir, Q = 0.
6. El vapor sobrecalentado existe cuando la sustancia a una presión determinada, se encuentra a una temperatura mayor a la de saturación. Subsiste líquido comprimido o subenfriado cuando su temperatura es menor a la de saturación para una presión dada.
7. Es un fluido compresible que se debe encontrar a bajas presiones y altas temperaturas y debe de cumplir las leyes del gas ideal. Si cumple con estas leyes se puede analizar aplicando la ecuación de estado para un gas ideal.
8. Ley de Charles, ley de Gay-Lussac, ley de Boyle-Mariotte, ley de Avogadro y ley de Joule.
9. Es una propiedad termodinámica intensiva y representa la cantidad de energía en forma de calor que hay que suministrarle a una unidad de masa de una sustancia para elevar su temperatura en un grado.
10. $PV=m_{nitrógeno}R_{nitrógeno}T$

3.16 Referencias bibliográficas

1. Cengel, Y. A., Boles, M. A. y Kanoglu, M. (2019). *Termodinámica*. Novena edición. México. Mc Graw Hill.
2. Kenneth, W. (2001). *Termodinámica*. España. Mc Graw Hill.
3. Tipler, P. A. (2010). *Física Para la Ciencia y Tecnología*. España. Reverté.
4. Russell, Lynn D. y Adebiyi, George A. (1993). Termodinámica Clásica. Única edición autorizada. Addison-Wesley Iberoamericana.
5. Ribeiro da Luz, Antonio M. y Alvarenga, Beatriz. (1998). Física General. Cuarta edición. Oxford University Press.

Capítulo 4

El balance de energía. Aplicaciones de la 1ª ley de la Termodinámica

Alejandro Rojas Tapia
Genaro Muñoz Hernández
Rogelio Soto Ayala

Sumario

4.1 Introducción
4.2 Metodología general en la resolución de problemas
4.3 Energía y sus diferentes manifestaciones
4.4 Primera ley de la termodinámica
4.5 Aplicaciones de la Primera ley de la termodinámica
4.6 Conclusiones
4.7 Autoevaluación
4.8 Referencias bibliográficas

4.1 Introducción

La primera ley de la termodinámica entraña uno de los pilares fundamentales del conocimiento científico. El hecho de que la energía se conserva en cualquier transformación ha permitido al hombre identificar sus diversos tipos y realizar balances energéticos para conocer el grado en el que muta. Ejemplo típico es la conversión de calor en trabajo. Como el calor es una forma de energía menos valiosa que el trabajo, su conversión no es totalmente cuantitativa.

El objetivo primordial de esta disciplina plantea la generación de procesos eficientes, de manera que el trabajo obtenido posea el máximo valor y permita consumar actividades benéficas para el colectivo humano con una menor inversión energética; es decir, a menor costo.

A nivel industrial, el conocimiento de un tipo de conversión es fundamental para explicar el funcionamiento de múltiples equipos y dispositivos, tales como turbinas, compresores, bombas, intercambiadores de calor, etc., Sin embargo, su importancia es igualmente relevante en otras áreas como las Ciencias de la Tierra, ya que es posible ligarlo con la actividad magmática, la geotermia, la deformación de las rocas, el gradiente geotérmico de la Tierra, etc. Adicionalmente, es de gran ayuda para mejorar la extracción de recursos naturales del subsuelo, como gas, petróleo y vapor de agua.

Es sabido que existen grandes reservas en nuestro Planeta, aprovechables racionalmente obtener la energía que la sociedad emplea cotidianamente. Una aplicación provechosa en Geociencias es la que culmina en la recuperación mejorada de combustibles fósiles haciendo uso de métodos térmicos que se pueden implementar en yacimientos maduros, cuando los hidrocarburos dejan de fluir a la superficie con la energía natural de los depósitos.

4.2 Metodología general para la resolución de problemas

Para poder resolver un problema en el que está involucrado un sistema abierto o de volumen de control es recomendable seguir los siguientes pasos:

1. Expresar brevemente la dificultad, clasificar la información poseída y las cantidades por determinar. Esto es, asegurar la comprensión del asunto y de los objetivos planteados (delimitación del problema).
2. Elaborar un esquema del sistema indicando sus componentes, las entradas y las salidas de flujo, así como el volumen de control.
3. Establecer las hipótesis aplicadas al volumen de control (tipo de proceso, flujo incompresible, unidimensional, estado estacionario, etc.).
4. Determinar las interacciones energéticas del sistema (flujo de calor, potencia, etc.) y aplíquelas a los enunciados de conservación (realizar el balance de masa y energía).
5. Aplicar las leyes físicas y principios básicos pertinentes y reduciéndolas a su expresión simple con las consideraciones necesarias.
6. Determinar las propiedades desconocidas en los estados que así lo requieran a partir de las ecuaciones de estado o de las tablas de propiedades termodinámicas.
7. Sustituir las cantidades conocidas en las expresiones seleccionadas para el problema y ejecutar los cálculos para estipular las incógnitas.
8. Comprobar que los resultados obtenidos son razonables y corroborar la validez de las suposiciones establecidas.

4.3 Energía y sus diferentes manifestaciones

El concepto de energía debe ser asumido como la capacidad para realizar algún tipo de cambio o transformación en un sistema. Los procesos que ocurren en nuestro planeta involucran conversiones aprovechables para satisfacer necesidades apremiantes. Por ello, es fundamental identificar sus tipos, así como sus niveles de variación.

La unidad de energía en el Sistema Internacional de Unidades es el joule, [J], aunque también existen las calorías [cal], unidades utilizadas, más bien, en tópicos relacionados con la dieta. El cuerpo humano es

capaz de transformar la energía que contienen los alimentos en la capacidad para efectuar cualquier actividad cotidiana.

Desde la perspectiva de la termodinámica, la energía total de un sistema es la suma de las potencialidades dinámicas.

Existen energías en tránsito, como es el trabajo y el calor, así como propias del sistema, como la cinética, la potencial, la mecánica, la interna y la de flujo.

4.3.1 Energía potencial

Este tipo de energía es propio del sistema termodinámico; es decir, el sistema tendrá energía debido a la altura z por encima de un cierto nivel de referencia. El cambio de energía potencial es determinado de la siguiente manera:

$$Fdz = mgdz$$

donde dz es la diferencia de altura.

Si consideramos que no existen cambios ni en la masa ni en la gravedad y contemplando los estados inicial y final, tenemos que:

$$\Delta Ep = mg(z_2 - z_1)$$

El cambio de energía potencial por unidad de masa es:

$$\Delta e_p = g(z_2 - z_1)$$

4.3.2 Energía cinética

Contemplando que un sistema termodinámico se desplaza con movimiento rectilíneo, existe una fuerza horizontal que actúa sobre él, provocando un desplazamiento dx, horizontal también. Como el desplazamiento presenta esta orientación, no hay cambios en la energía potencial. La fuerza en cuestión es expresada mediante la segunda ley de Newton: $F = ma$. Además, sabemos que:

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dx}\frac{dx}{dt} = \frac{vdv}{dx}$$

donde x es el desplazamiento horizontal y a es la aceleración del sistema. Sustituyendo en la segunda ley de Newton:

$$F = m\left(\frac{vdv}{dx}\right)$$

Si la fuerza aplicada y la masa del sistema termodinámico son constantes, por lo tanto:

$$Fdx = mvdv$$

Considerando un estado termodinámico inicial y final, al integrar, resulta que:

$$F(x_2 - x_1) = m\left(\frac{v_2^2 - v_1^2}{2}\right)$$

En esta ecuación, el término derecho de la igualdad es el cambio en la energía cinética del sistema termodinámico. Si el cambio es expresado por unidad de masa:

$$\Delta e_c = \frac{v_2^2 - v_1^2}{2}$$

4.3.3 Energía mecánica

Esta energía es aquélla que se transforma en trabajo mediante un dispositivo mecánico como una bomba o un compresor. Es la suma de las energías cinética, potencial y de flujo. Matemáticamente es enunciada de la siguiente manera:

$$e_{mecánica} = \frac{v^2}{2} + gz + \frac{P}{\rho}$$

donde P es la presión que ejerce el fluido y ρ es la densidad del fluido.

4.3.4 Calor

El flujo de energía en forma de calor (Q) entre un sistema termodinámico y sus alrededores es causado por una diferencia de temperaturas. Como no existe transferencia de masa, el calor no puede almacenarse en el sistema. El calor es transferido de un sistema con mayor a uno de menor temperatura. Por convención de signos, el calor suministrado a un sistema es positivo y si el sistema cede o disipa calor a sus alrededores es negativo. En termodinámica, el calor se manifiesta como: **calor sensible** y **calor latente**.

El **calor sensible** es la energía suministrada a un sistema para provocar un cambio en su temperatura, sin que ocurra un cambio de fase. Este calor se determina de la siguiente manera:

$$Q_s = mc(T_2 - T_1)$$

Donde m es la masa y c es la capacidad térmica específica del fluido.

El **calor latente** es la energía que se provee a una sustancia para que cambie de fase, siempre y cuando este proceso de cambio se concrete a presión constante. Matemáticamente se expresa así:

$$Q_l = m\lambda$$

donde λ representa la energía por unidad de masa requerida en el cambio de fase.

La transferencia de calor se puede efectuar a través de tres mecanismos: **conducción**, **convección** y **radiación**. El mecanismo de conducción acaece cuando dos sólidos están en contacto y uno de ellos posee mayor temperatura. Para la convección se deben considerar dos tipos: **forzada** y **libre o natural**. En la convección forzada, como su nombre lo indica, se fuerza a un fluido a pasar por una sección específica mediante un dispositivo mecánico como un ventilador y la convección libre se desarrolla por una diferencia de densidades. Finalmente, la radiación es causada por ondas electromagnéticas.

4.3.5 Trabajo

La energía en forma de trabajo (W) con la que interactúa un sistema termodinámico con sus alrededores, es igual a la fuerza que actúa a lo largo de una distancia. De igual manera que el calor, el trabajo es energía en tránsito por lo que es imposible almacenarla en el sistema termodinámico. El convenio de signos adoptado estipula que las energías que entran a un sistema son positivas, mientras que las que salen son negativas.

Existen diferentes tipos de trabajo: **trabajo de compresión** o **expansión**, **trabajo de eje o flecha**, **eléctrico** y **de resorte.**

Trabajo de compresión o expansión. Considerando un sistema cerrado, (Fig. 4.1) donde no existe fricción y la presión es uniforme, el trabajo se define como:

$$\delta W = Fds$$

donde F es la fuerza normal aplicada sobre el área transversal A del pistón y s el desplazamiento del pistón.

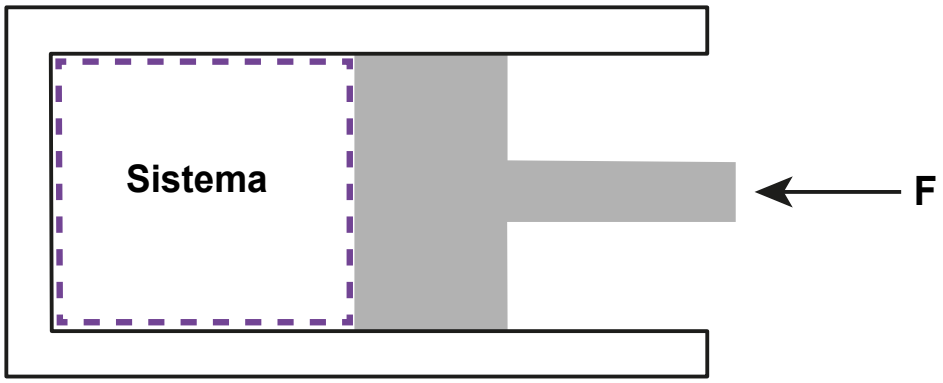


Figura 4.1. Sistema cerrado.

La ecuación anterior puede ser escrita en términos de la presión:

$$\delta W = -PAds$$

El área transversal del pistón es constante; sólo existe un cambio en el desplazamiento, por lo que el trabajo se puede consignar de la siguiente manera:

$$\delta W = -PdV$$

donde V es el volumen del sistema.

Para determinar el trabajo total se integra la ecuación anterior, resultando:

$$W = -\int_1^2 PdV$$

y por unidad de masa:

$$w = -\int_1^2 Pdv$$

El signo negativo antes de la integral toma en consideración el convenio de signos ya establecido: un signo positivo para una compresión y un signo negativo para una expansión

Trabajo de eje o flecha. Ilustra este tipo de energía la empleada en los vehículos: la potencia con la que éste se mueve dependerá del trabajo suministrado a la flecha, conectada a la transmisión. El torque T aplicado a la flecha es constante, por lo que la fuerza también lo es. Por definición, el torque se expresa como:

$$T = Fr$$

donde r es el brazo de palanca. La fuerza que actúa está asociada con el perímetro de la flecha: $s = 2\pi r$.

Evocando que el trabajo es la fuerza aplicada a lo largo de un desplazamiento, el trabajo transmitido por una flecha es:

$$W = Fs = \frac{T}{r}(2\pi r) = 2\pi T$$

El trabajo realizado está asociado a n revoluciones, por lo que el trabajo total de eje se determina de la siguiente manera:

$$W = 2\pi nT$$

Trabajo eléctrico. En un conductor eléctrico, donde concurre flujo de corriente, los electrones se mueven por una fuerza electromotriz existente, por lo que realizan trabajo. La potencia eléctrica que proporciona este conductor es igual a:

$$\dot{W} = VI$$

donde V es el voltaje e I es la intensidad de corriente. Tanto el voltaje como la intensidad de corriente cambian con el tiempo, por lo que el trabajo eléctrico realizado durante un intervalo es igual a:

$$W = \int_1^2 VIdt$$

Finalmente, el trabajo total eléctrico se determina de la siguiente manera:

$$W = VI\Delta t$$

Trabajo de resorte. Cuando se aplica una fuerza a un resorte, su longitud cambia y habrá una diferencial de longitud dx, por lo que este trabajo es:

$$\delta W = Fdx$$

Para determinar el trabajo total debemos considerar la constante del resorte k. Para resortes elásticos, el desplazamiento x es proporcional a la fuerza aplicada:

$$F = kx$$

Entonces, el trabajo de resorte se calcula de la siguiente manera:

$$\delta W = \int_1^2 Fdx = \int_1^2 kxdx$$

$$W = \frac{k(x_2^2 - x_1^2)}{2}$$

4.3.6 Energía interna

Contemplando un análisis a nivel microscópico, la energía interna denotada con el símbolo U, es la suma de la energía de rotación, translación y vibración de las partículas que conforman una sustancia. Ejemplifica esta aseveración el caso de un fluido contenido en un recipiente cerrado y aislado. Al agitarlo con fuerza, la energía se incrementa y su cambio no se atribuible a la energía potencial o a la cinética. En esta instancia, el cambio se debe a un cambio en la energía interna del sistema termodinámico.

Un ejemplo macroscópico en Ciencias de la Tierra tiene lugar en una cámara magmática en el manto terrestre, donde devienen procesos de fundición de rocas, de migración del magma y de cristalización de minerales, que involucran cambios de energía.

4.4 Primera ley de la Termodinámica

Esta Ley está referida a la conservación de la energía en los sistemas termodinámicos. Establece que la energía en los procesos no se crea ni se destruye, sólo se transforma.

4.4.1 Sistemas cerrados

Balance de masa

En un sistema termodinámico cerrado la masa se mantiene constante. Esto es, que no existe intercambio de masa a través de la frontera del sistema. O sea:

$$dm = 0$$

Balance de energía

En un sistema cerrado, la energía en forma de calor o de trabajo puede atravesar las fronteras termodinámicas, ya que son energías en tránsito. Esto es, el cambio total de energía en el sistema es igual a la interacción de energía entre el sistema mismo y sus alrededores en forma de calor y/o trabajo. Teniendo presente la convención de signos y suponiendo que el calor sea transferido al sistema y el trabajo sea realizado por el sistema, el balance de energía queda de la siguiente manera:

$$\delta Q + \delta W = dU$$

Como el cambio en la energía está dado por la energía potencial, la cinética y/o la interna, el balance de energía para un sistema cerrado se escribe como:

$$\delta Q + \delta W = dEP + dEC + dU$$

Y si el balance de energía es considerado por unidad de masa:

$$q + w = g(z_2 - z_1) + \frac{v_2^2 - v_1^2}{2} + (u_2 - u_1)$$

En las aplicaciones ingenieriles no es común que un sistema cerrado sufra un cambio en su posición ni un desplazamiento, por lo que no existirá transformación en la energía potencial ni en la energía cinética. Por ello la primera ley de la termodinámica se enuncia:

$$q + w = u_2 - u_1$$

En Ciencias de la Tierra ejemplifican a un sistema cerrado los ubicados en trampas petroleras en cuencas sedimentarias, caracterizados por poseer un cierto tipo de fluidos (gas, aceite, agua, etc.), volumen, temperatura y cierta presión, propiedades que cambian cuando son perforados uno o más pozos y los fluidos emergen cambiando, en consecuencia, las características del sistema. Iniciada la explotación del yacimiento, la energía está en tránsito ya que los fluidos se mueven por el pozo petrolero hasta la superficie, cambiando algunas propiedades del sistema, o bien, sufriendo transiciones de fase al emigrar desde el interior de la Tierra a la superficie.

4.4.2 Sistemas abiertos

Hemos establecido que en sistemas cerrados o de masa de constante, la única interacción del sistema con sus alrededores es la transferencia de energía en forma de calor y/o trabajo. Empero, una gran cantidad de sistemas en ingeniería involucran la transferencia de masa a través de las fronteras o superficies del sistema. Estos sistemas permeables son conocidos como **sistemas abiertos** o de **volumen de control**.

Es ilustrativo el caso de un turboventilador (Fig. 4.2). Los motores de avión son máquinas que cuentan con algunos dispositivos conectados entre sí (i.e. compresor, cámara de combustión y turbina).

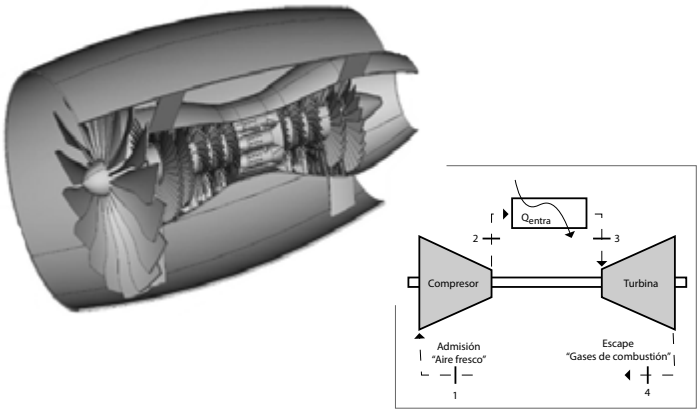


Figura 4.2. Turbofán o Turboventilador**.**

Para escudriñar un sistema abierto es necesaria la cuantificación de la energía transferida debido al flujo de masa a través de las fronteras del sistema o superficies de control, ya sea desde los alrededores hacia el sistema, o bien, desde el sistema hacia los alrededores. Este evento es conocido como **balance de masa y energía**. La resolución de este tipo de problemas implica el desarrollo de la **ecuación de conservación de masa** o **ecuación de continuidad**,

4.4.2.1 Conservación de la masa en un volumen de control o ecuación de continuidad

La ecuación de continuidad o principio de conservación de masa se integra fácilmente al analizar el sistema abierto mostrado en la figura 4.3, donde la variación de la masa dentro del volumen de control es igual a la cantidad de masa que entra, menos la que sale por las fronteras del sistema en determinada cantidad de tiempo. El enunciado corresponde a:

$$\Delta m_{VC} = m_e - m_s \quad [kg] \qquad [4.1]$$

en donde los subíndices *e y s* representan la cantidad de masa que entra y sale del volumen de control, respectivamente.

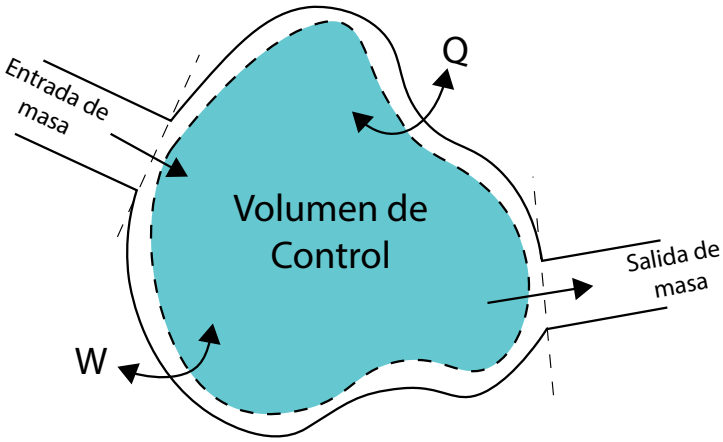


Figura 4.3. Volumen de control (VC): El calor, el trabajo y el flujo de masa son los mecanismos de interacción entre el sistema y sus alrededores a través de las fronteras del volumen de control.

Si consideramos las cantidades anteriores por unidad de tiempo, y si además se generaliza cuando el volumen de control tiene múltiples entradas y salidas (Fig. 4.4), podemos integrar la siguiente ecuación:

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s \quad [\frac{kg}{s}] \qquad [4.2]$$

En esta igualdad, conocida como la **ecuación de conservación de masa o ecuación de continuidad**, el símbolo $\dot{m}$ denota **gasto másico** (o **flujo másico**), el cual es entendido como la rapidez con la que la masa atraviesa una sección transversal del VC por unidad de tiempo. Por ello las unidades del gasto másico en el S.I. son $[\frac{kg}{s}]$.

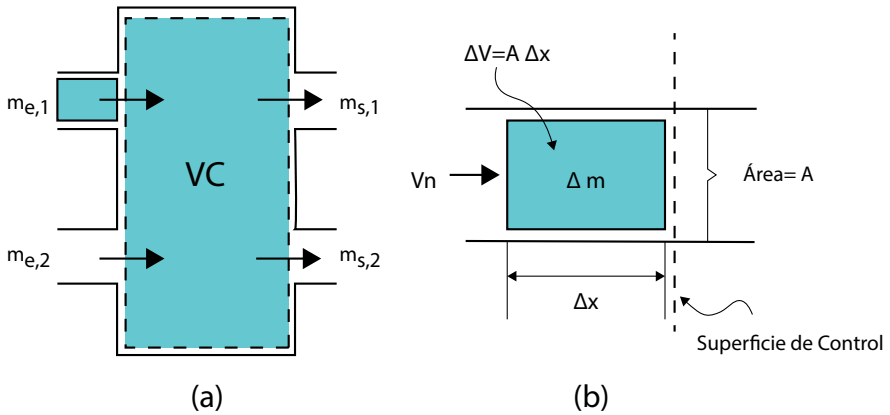


Figura 4.4. Gasto másico a través del VC. (a) Múltiples entradas y salidas de flujo másico en el volumen de control (b) Análisis diferencial en una de las entradas de flujo.

Para obtener el gasto másico en términos de propiedades cuantificables en las fronteras del sistema, es necesario examinar el elemento de fluido atravesando la superficie de control a una velocidad V_n (Fig. 4.4). El cálculo, entonces,corresponde a:

$$\frac{\Delta m}{\Delta V} = \rho \qquad [4.3]$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = lím_{\Delta t \to 0}\, \rho A \frac{\Delta x}{\Delta t} \qquad [4.4]$$

Cuando se cuenta con propiedades uniformes de velocidad y de densidad a través de la superficie de control, el gasto másico se define así:

$$\dot{m} = \rho V_n A \quad [\frac{kg}{s}] \qquad [4.5]$$

El término $V_n A$ está referido a la cantidad de volumen de fluido por unidad de tiempo que atraviesa las fronteras del sistema es conocido como **caudal** o **flujo volumétrico** ($\dot{V}$). Sus unidades en el S.I. son $[\frac{m^3}{s}]$.

El gasto másico en su forma diferencial ($\delta\dot{m}$), el cual pasa a través de un elemento de área (dA), es proporcional tanto a la densidad de fluido (ρ), como a la componente normal de la velocidad (V_n), así como la diferencial de área (dA). Este planteamiento puede ser expresado de la siguiente manera:

$$\delta \dot{m} = \rho V_n dA \qquad [4.6]$$

Al integrar la ecuación anterior conseguimos una expresión para el gasto másico a través de una superficie de control donde las propiedades locales no son uniformes.

$$\dot{m} = \int \rho V_n dA \quad [\frac{kg}{s}] \qquad [4.7]$$

La ecuación anterior adopta la forma más genérica en la que puede ser expresado el gasto másico. Manifiesta que tanto la velocidad normal como la densidad pueden variar o ser función de la posición en la superficie de control. Sin embargo, es conveniente señalar que en la mayoría de las aplicaciones ingenieriles es pertinente ponderar que existen propiedades uniformes a lo largo de la superficie de control.

En Ciencias de la Tierra, el gasto másico se puede ejemplificar con la explotación de recursos naturales en forma líquida o de vapor, tal como ocurre con el aprovechamiento de acuíferos, de yacimientos geotérmicos o de yacimientos petroleros. De manera natural acaece cuando hay actividad magmática, pudiendo ocurrir dos escenarios: que el magma se emplace en el interior de la corteza terrestre formando rocas ígneas intrusivas o que exista vulcanismo y el magma sea liberado formando rocas ígneas extrusivas.

4.4.2.2 Formulación general de la primera ley de la termodinámica para un volumen de control

Esta formulación exige acatar la Primera ley de la termodinámica para sistemas cerrados. Inicialmente es imperativo derivar esta ecuación con respecto al tiempo:

$$\frac{dE_{mc}}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} \quad [W] \qquad [4.8]$$

Ahora tenemos la tasa de variación de la energía total con respecto al tiempo, el flujo de calor $\dot{Q}$ y la potencia mecánica $\dot{W}$ en unidades del S.I. de [J/s] o [W]. La ecuación 4.8 no puede ser aplicada directamente a volúmenes de control. Para lograrlo, es imprescindible relacionar la tasa de variación de la energía total en un sistema cerrado con respecto a lo que sucede dentro del volumen de control. Para cumplimentar la relación entre el sistema de masa constante con el volumen de control es sustancial analizar la siguiente figura:

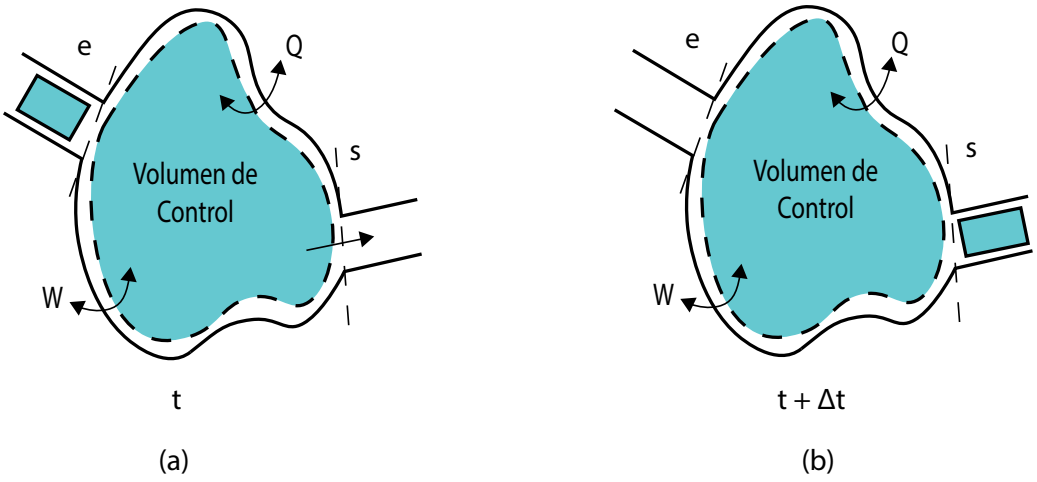


Figura 4.5. Volumen de Control en dos diferentes tiempos (a) t y en (b) t + Δt.

En el tiempo *t* es factible contabilizar la energía total en la masa de control, la cual será igual a la energía total en el volumen de control más la cantidad de energía que es transferida debido a la masa que está entrando al volumen de control. Por lo tanto:

$$E_{mc,t} = E_{vc,t} + E_e \qquad [4.9]$$

De la misma manera para el tiempo $t + \Delta t$ tenemos:

$$E_{mc,t+\Delta t} = E_{vc,t+\Delta t} + E_s \qquad [4.10]$$

Restando la ecuación 4.9 de la 4.10 resulta que:

$$E_{mc,t+\Delta t} - E_{mc,t} = E_{vc,t+\Delta t} - E_{vc,t} + E_s - E_e \qquad [4.11]$$

Las cantidades extensivas E_e y E_s pueden ser representadas utilizando las masas que entran o salen del sistema junto con sus cantidades intensivas de la siguiente manera: $E_s = m_s e_s$ y $E_e = m_e e_e$. Así, sustituyendo en la ecuación 4.11

$$E_{mc,t+\Delta t} - E_{mc,t} = E_{vc,t+\Delta t} - E_{vc,t} + m_s e_s - m_e e_e \qquad [4.12]$$

Al dividir la ecuación anterior entre el intervalo de tiempo Δt y obteniendo el límite cuando $\Delta t \rightarrow 0$

$$\frac{dE_{mc}}{dt} = \frac{dE_{vc}}{dt} + \dot{m}_s e_s - \dot{m}_e e_e \qquad [4.13]$$

La ecuación 4.13 relaciona la tasa de variación de la energía para una masa de control con la tasa de variación de la energía total para un volumen control junto con la energía que es transferida por el flujo de masa a través de las fronteras del sistema. Finalmente, el término anterior es sustituido en la ecuación de la energía para un sistema cerrado y si se generaliza para múltiples entradas y salidas de masa obtenemos:

$$\dot{Q} + \dot{W} = \frac{dE_{vc}}{dt} + \sum \dot{m}_s e_s - \sum \dot{m}_e e_e \qquad [4.14]$$

Esta ecuación pone de manifiesto la conservación de la energía o Primera ley de la termodinámica aplicada a volúmenes de control. Como podemos percibir, la tasa de variación de la energía en el volumen de control será función del flujo neto de energía que atraviesa las fronteras en forma de trabajo y calor y del flujo total de energía debido a la masa que entra y sale del volumen de control. El término *e* corresponde a la suma de las energías interna, cinética y potencial:

$$\dot{Q} + \dot{W} = \frac{dE_{vc}}{dt} + \sum \dot{m}_s \left[u + \frac{1}{2}V^2 + gz\right]_s - \sum \dot{m}_e \left[u + \frac{1}{2}V^2 + gz\right]_e \qquad [4.15]$$

Para obtener una versión final de la ecuación de la energía es menester introducir el concepto de **trabajo de flujo**. El cual aparece en sistemas abiertos debido a necesidad de realizar cierta cantidad de trabajo para introducir fluido desde los alrededores hacia el volumen de control, o bien para que el fluido sea desplazado desde el sistema hacia los alrededores. El trabajo de flujo se puede documentar cuando son realizadas actividades de recuperación secundaria o mejorada de yacimientos petroleros, considerando que en la recuperación secundaria se inyecta gas o agua al yacimiento para movilizar a los hidrocarburos

líquidos hasta los pozos de producción y de ahí hasta la superficie de la Tierra. En la recuperación mejorada se inyecta al yacimiento CO_2, N_2, polímeros, surfactantes o cualquier otra sustancia que favorezca la movilidad de los hidrocarburos líquidos y se incremente el factor de recuperación.

Para definir el trabajo de flujo se debe analizar el volumen de control mostrado en la figura 4.6. En ella es posible observar la existencia de dos émbolos que simulan la acción realizada por los alrededores hacia el volumen de control. Entonces, el trabajo de flujo será igual a la fuerza aplicada por el émbolo por la distancia *l*, que equivale al desplazamiento de la masa *m*.

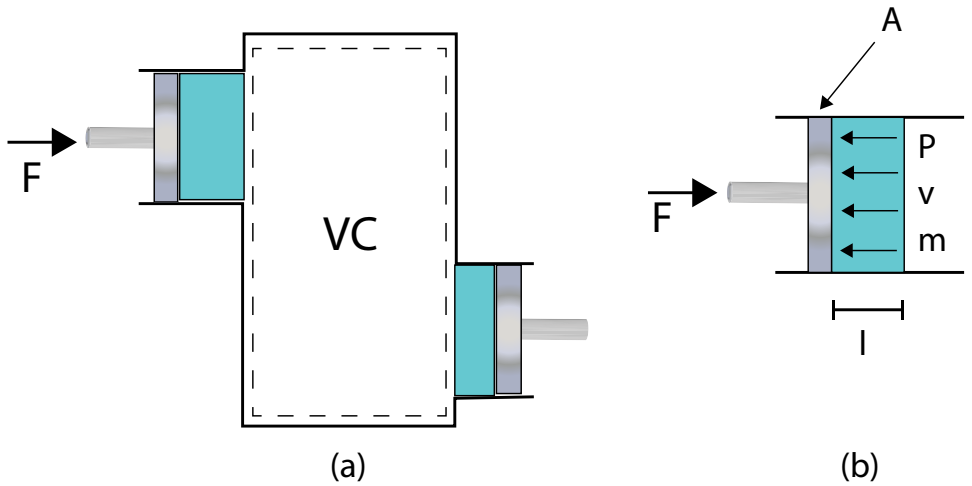


Figura 4.6. Trabajo de flujo. El trabajo de flujo se aplica para que haya un flujo de masa desde los alrededores hacia el volumen de control y viceversa.

Consecuentemente, la definición de trabajo es:

$$\partial W_{flujo} = F\Delta l = PA\Delta l \quad [J] \qquad [4.16]$$

Si la ecuación anterior es obtenida por unidad de tiempo tenemos que:

$$\dot{W}_{flujo} = PAVn \quad [W] \qquad [4.17]$$

Posteriormente, de la definición de gasto másico es posible reescribir el trabajo de flujo de la siguiente manera:

$$\dot{W}_{flujo} = \dot{m}Pv \quad [W] \qquad [4.18]$$

Luego, observamos que el trabajo de flujo es función de las propiedades en la entrada o salida del volumen de control. Por ello, es común que se considere como parte de la energía total por unidad de la masa que es transportada por el fluido a través de las fronteras del sistema. Ahora bien, agregando el trabajo de flujo a la ecuación 4.15 y si, además, recordamos la definición de entalpía específica ($h = u + Pv$) $[\frac{J}{kg}]$, el principio de conservación de la energía para un volumen de control queda expresado de la siguiente manera:

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} + \sum \dot{m}_s \left[h + \frac{1}{2}V^2 + gz\right]_s - \sum \dot{m}_e \left[h + \frac{1}{2}V^2 + gz\right]_e \qquad [4.19]$$

La ecuación anterior exhibe la conservación de la energía para un sistema abierto bajo condiciones de flujo uniforme, flujo unidimensional, así como con múltiples entradas y salidas de masa del volumen de control.

4.4.2.3 Procesos de régimen permanente y estado estacionario

En muchas aplicaciones prácticas de ingeniería los dispositivos trabajan bajo un proceso de flujo estacionario. Esto significa que las propiedades dentro del volumen de control no cambian en el tiempo; a saber, por lo que permanecen constantes.

En las ecuaciones de conservación de masa y energía aparecen los términos de la variación de masa y la energía total con respecto al tiempo dentro del volumen de control, respectivamente. Por ende, contamos con un dispositivo que trabaje de forma estacionaria, ambos términos serán iguales a cero. Lo anterior denota que la masa que entra al volumen de control será igual a la que sale.

Reescribiendo el principio de conservación de masa y energía para un sistema trabajando en flujo estacionario, las ecuaciones correspondientes son las siguientes:

$$\sum \dot{m}_e = \sum \dot{m}_s \left[\frac{kg}{s}\right] \qquad [4.20]$$

$$\dot{Q} + \dot{W} = \sum \dot{m}_s \left[h + \frac{1}{2}V^2 + gz\right]_s - \sum \dot{m}_e \left[h + \frac{1}{2}V^2 + gz\right]_e \quad (W) \qquad [4.21]$$

Este planteamiento simplifica sustancialmente la resolución de problemas. Gran parte de los procesos propuestos en ingeniería son idealizados como si trabajaran bajo flujo estacionario. Las ecuaciones [4.20] y [4.21] serán utilizadas en los siguientes subtemas para analizar algunos de los dispositivos ingenieriles más comúnmente encontrados en distintos tipos de instalaciones y máquinas.

Es clave puntualizar que otra característica importante en diversos dispositivos es que sólo cuentan con una entrada y salida de flujo (una sola corriente). Así las cosas, las ecuaciones de conservación se simplifican de la siguiente manera:

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m} \qquad [4.22]$$

$$\dot{Q} + \dot{W} = \dot{m}\left[(h_s - h_e) + \frac{1}{2}(V_s^2 - V_e^2) + g\,(z_s - z_e)\right] \; [W] \qquad [4.23]$$

4.5 Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica

Importan aquí algunos dispositivos trabajando en condiciones de régimen estacionario, razón por la cual serán aplicadas las ecuaciones de conservación de masa y energía a distintos volúmenes de control.

4.5.1 Toberas y Difusores

Las toberas y difusores son dispositivos que no consumen ni generan trabajo son empleados para controlar la velocidad de un fluido. Su diseño es simple: basan su funcionamiento en el cambio de área transversal (Fig. 4.7).

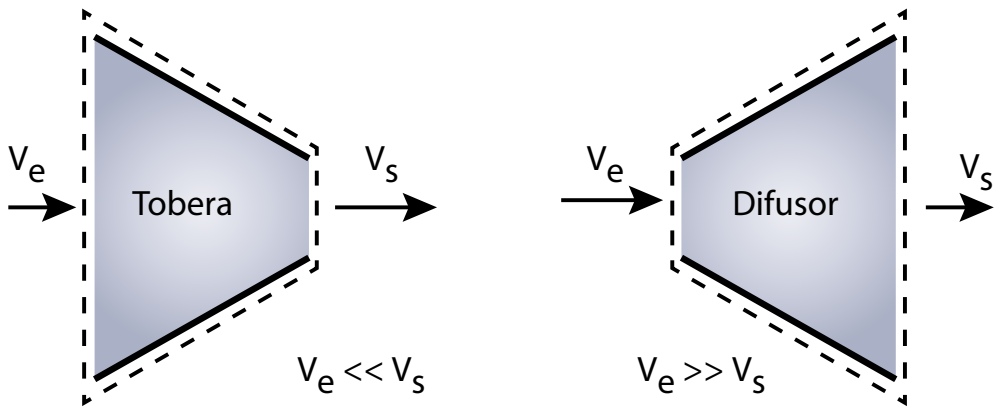


Figura 4.7. Toberas y Difusores. El cambio en la sección transversal provoca que el fluido se acelere (Tobera) o reduzca su velocidad (Difusor).

Para indagar ambos sistemas aplicaremos el algoritmo propuesto con antelación:

1. El primer paso consiste en seleccionar el volumen de control. Para eso, el sistema abierto que se encuentra bajo escrutinio está delimitado mediante una línea punteada en la figura anterior.
2. El sistema funciona bajo flujo estacionario, unidimensional y tiene una sola entrada y salida. Las ecuaciones de conservación que se deben de aplicar tanto a una tobera, como a un difusor son las 4.22 y 4.23.
3. Finalmente, las interacciones energéticas de estos dispositivos con los alrededores son las siguientes:

   *No consumen ni generan trabajo; por lo tanto $\dot{W} = 0$.

   *En general, pueden considerarse adiabáticas ($\dot{Q} = 0$).

   *La entrada y la salida se encuentran a la misma altura, por lo que $g\,(z_s - z_e) = 0$.

Así, el balance de masa queda de la siguiente manera:

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m} \qquad [4.24]$$

$$\rho_e V_e A_e = \rho_s V_s A_s \qquad [4.25]$$

y el balance de energía como:

$$0 = \left[(h_s - h_e) + \frac{1}{2}(V_s^2 - V_e^2)\right] \qquad [4.26]$$

Determinamos, entonces, que el cambio de la energía cinética en las toberas y los difusores está en función del cambio en la entalpía que sufre el fluido acorde con la ecuación:

$$\frac{1}{2}(V_s^2 - V_e^2) = (h_e - h_s) \qquad [4.27]$$

En el caso en el que el fluido de trabajo sea incompresible ($\rho = cte$), el análisis se simplifica aún más. La ecuación de conservación de masa (4.25) permanece en función de las velocidades y las áreas transversales a la entrada y la salida del sistema

$$V_s = V_e A_e / A_s \qquad [4.28]$$

donde apreciamos que si el área transversal disminuye (tobera), la velocidad del fluido se incrementa y si el área aumenta (difusor) la velocidad del fluido disminuye. En el caso del balance de energía, el término de la diferencia de entalpías se puede expresar como: $h_e - h_s = \frac{(P_e - P_s)}{\rho} + (u_e - u_s)$, en donde, para el caso incompresible, el cambio de la energía interna puede considerarse despreciable. consiguientemente, nuestro balance de energía se establece así:

$$\frac{1}{2}(V_s^2 - V_e^2) = \frac{(P_e - P_s)}{\rho} \qquad [4.29]$$

La ecuación 4.29 connota un fenómeno conocido como **Efecto Venturi**, en el cual, la energía de presiones (trabajo de flujo o bombeo) se transforma en energía cinética. En consecuencia, en una tobera existe una disminución de presión en la salida y una elevación en la velocidad del fluido cuando es descargado.

4.5.2 Turbinas y Compresores.

Las turbinas y los compresores son dispositivos que trabajan en régimen estacionario y transfieren trabajo desde el sistema hacia los alrededores (turbina) y desde los alrededores hacia el sistema (compresor). Ergo, una turbina se encarga de convertir la energía que tiene el fluido en trabajo de eje o flecha, por lo que son sistemas generadores de potencia. En el caso del compresor, éste se encarga de incrementar la energía del fluido al entregarle trabajo al sistema. Por lo general, todos ellos tienen solo una entrada y una salida de flujo. Además, en su análisis, se considera que el cambio de la energía potencial desde la entrada hasta la salida es despreciable y en la mayoría de los casos se consideran adiabáticos ($\dot{Q} = 0$). En la figura 4.8 se muestra el esquema de ambos dispositivos, en los que se puede observar la entrada y salida de flujo, junto con la entrada o salida de trabajo al/del volumen de control.

En la explotación de yacimientos petroleros marinos se emplean turbinas para generar energía eléctrica. Comúnmente se benefician del gas del propio yacimiento. Por otro lado, sirven de compresores para reducir el volumen del gas y para que pueda ser transportado a menor costo, hasta los centros de consumo.

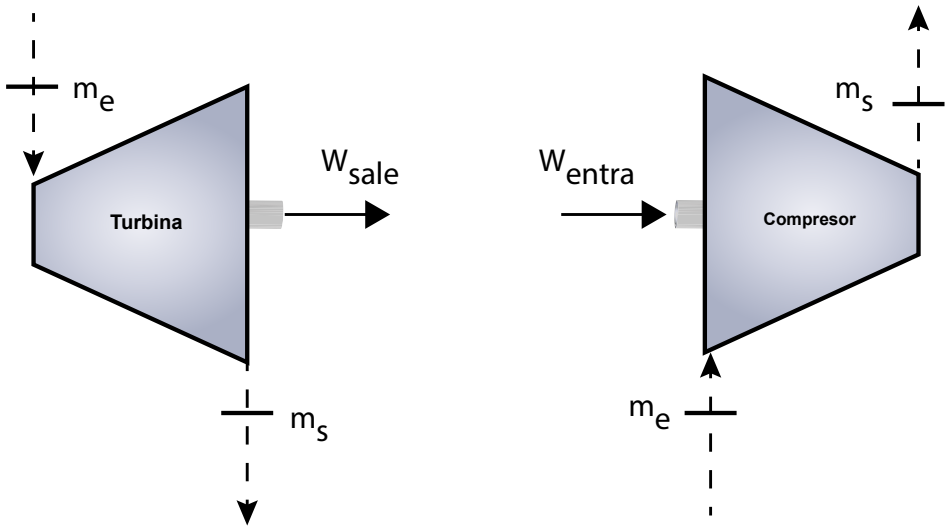


Figura 4.8. Turbinas y Compresores. La turbina convierte la energía del fluido en trabajo de eje o flecha, por lo que son sistemas productores de potencia. Mientras que el compresor le incrementa la energía al fluido al entregarle trabajo.

Al aplicar un balance de masa y de energía bajo las condiciones de régimen estacionario, propiedades uniformes, una entrada y una salida de fluido, adiabático y cambio de energía potencial despreciable, las ecuaciones de conservación quedan expresadas de la siguiente manera:

Conservación de masa:

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m} \qquad [4.30]$$

$$\rho_e V_e A_e = \rho_s V_s A_s \qquad [4.31]$$

Conservación de la energía:

$$\dot{W} = \dot{m}\left[(h_s - h_e) + \frac{1}{2}(V_s^2 - V_e^2)\right] [W] \qquad [4.32]$$

La ecuación 4.32 es aplicable para ambos sistemas; sin embargo, es importante destacar que la potencia será negativa en el caso de la turbina y positiva para el compresor. Además, en ambos casos, es común despreciar los cambios de energía cinética. La ecuación de la energía puede simplificarse y llevarla a su mínima expresión como se muestra a continuación

$$\dot{W} = \dot{m}(h_s - h_e) [W] \qquad [4.33]$$

Por lo que, la potencia producida por la turbina y entregada por el compresor, será función del cambio de entalpías específicas del fluido, entre la entrada y la salida del dispositivo.

Una turbina de vapor recibe agua a 1.5 [MPa] y 600 [°C], a razón de 100 [kg/s]. En la sección media se extraen 20 [kg/s] a 2 [MPa] y 350 [°C], y el resto sale de la turbina a 75 [kPa], con una calidad del 95%. Si se supone que no hay transferencia de calor ni cambios de energía cinética y potencial, es posible calcular el trabajo total de la turbina por unidad de tiempo.

Entrada ①
$P_1 = 1.5$ [MPa]
$T_1 = 600$ [°C]
$= 100$ [kg/s]

Salida ②
$P_2 = 2$ [MPa]
$T_2 = 350$ [°C]
$= 20$ [kg/s]

Salida ③
$P_3 = 75$ [kPa]
$X = 95\% = 0.95$
$h_3 = 2550$ [kJ/kg]

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3$$

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 = (100 - 20)\left[\frac{kg}{s}\right]$$

$$\boxed{\dot{m}_3 = 80\left[\frac{kg}{s}\right]}$$

$$\dot{Q} + \dot{W} = \left\{\dot{m}_2\left[\frac{1}{2}V_2^2 + gZ_2 + h_2\right] + \dot{m}_3\left[\frac{1}{2}V_3^2 + gZ_3 + h_3\right] - \dot{m}_1\left[\frac{1}{2}V_1^2 + gZ_1 + h_1\right]\right\}$$

De tablas:

Estado 1: Vapor sobrecalentado.

Entalpías en los estados 2 y 3:

$$h_2 = 3137.0\left[\frac{kJ}{kg}\right]$$

$$h_3 = h_f + X(h_g - h_f)$$

$$h_3 = 384.36 + 0.95(2663.0 - 384.36)$$

$$h_3 = 2549.06 \left[\frac{kJ}{kg}\right]$$

En virtud que el valor de la entalpía para una presión de 1.5 [MPa] y 600 [°C] no se encuentra tabulado en las tablas de propiedades termodinámicas reportadas en la literatura, se procede a realizar la interpolación para que se calcule el valor de h, en [kJ/kg].

P_1 = 1.4 [MPa]	T_1 = 600 [°C]	h_1 = 3694.80 [kJ/kg]
P_x = 1.5 [MPa]	T_x = 600 [°C]	[kJ/kg]
P_2 = 1.6 [MPa]	T_2 = 600 [°C]	h_x = ?
		h_2 = 3693.20 [kJ/kg]

No es difícil percatarse que el valor buscado corresponde a la media aritmética entre los dos valores indicados.

$h_1 = 3694 \left[\frac{kJ}{kg}\right]$

Por lo tanto:

$$\dot{W} = \left[\left(20\left[\frac{kg}{s}\right]\right)\left(3137.0\left[\frac{kJ}{kg}\right]\right) + \left(80\left[\frac{kg}{s}\right]\right)\left(2549.06\left[\frac{kJ}{kg}\right]\right) - \left(100\left[\frac{kg}{s}\right]\right)\left(3694\left[\frac{kJ}{kg}\right]\right)\right]$$

$$\dot{W} = (62740 + 203924.8)\left[\frac{kJ}{s}\right] - 369400\left[\frac{kJ}{s}\right]$$

$$\dot{W} = -102735\ [kW] = -102.74\ [MW]$$

En un compresor de aire que maneja 300[m³/min] aumenta la presión de 1.0 [bar] a 2.3 [bar] y se le sustrae calor a razón de 1700 [kJ/min]. La temperatura de entrada y el área son de 17 [°C] y 280 [cm²], respectivamente, y para la salida los valores correspondientes son 137 [°C] y 200 [cm³]. Es factible calcular las velocidades de entrada y salida en [m/s], así como la potencia que se requiere en [kW].

p_1 = 1 [bar]

p_2 = 2.3 [bar]

$$\dot{Q} = \left(1700\left[\frac{kJ}{min}\right]\right)\left(\frac{1\ [min]}{60\ [s]}\right) = 28.33\left[\frac{kJ}{s}\right]$$

$$\boxed{\dot{Q} = 28.33\ [kW]}$$

$$\dot{V} = 300\left[\frac{m^3}{min}\right]$$

$$\dot{V} = \left(300\left[\frac{m^3}{min}\right]\right)\left(\frac{1\ [min]}{60\ [s]}\right) = 5\left[\frac{m^3}{s}\right]$$

$$\boxed{\dot{V} = 5\left[\frac{m^3}{s}\right]}$$

$$\dot{m} = \rho\dot{V} = \frac{\dot{V}}{v}$$

$$\dot{m}_1 = \frac{\dot{V}_1}{v_1} = \frac{\underline{V}_1 A_1}{v_1}$$

$$\dot{V}_1 = \underline{V}_1 A_1$$

$$\underline{V}_1 = \frac{\dot{V}_1}{A_1} = \frac{5\left[\frac{m^3}{s}\right]}{(280[cm^2])\left(\frac{1[m^2]}{100^2[cm^2]}\right)} = 178.57\left[\frac{m}{s}\right]$$

$$\underline{V}_1 = 178.57\left[\frac{m}{s}\right]$$

$$v_1 = \frac{R_1 T_1}{p_1} = \frac{\left(0.287\left[\frac{kJ}{kg\,K}\right]\right)(290.15\,[K])}{(100\,[kPa])} = 0.8327\left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

$$v_1 = 0.8327\left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

$$\dot{m}_1 = \frac{\dot{V}}{v_1} = \frac{5\left[\frac{m^3}{s}\right]}{0.8327\left[\frac{m^3}{kg}\right]} = 6.0045\left[\frac{kg}{s}\right]$$

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \frac{\underline{V}_2 A_2}{v_2}$$

$$\underline{V}_2 = \frac{\dot{m}_1 v_2}{A_2}$$

$$v_2 = \frac{RT_2}{p_2} = \frac{\left(0.287\left[\frac{kJ}{kg\,K}\right]\right)(410.15[K])}{230[kPa]} = 0.51174\left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

$$\underline{V}_2 = \frac{\left(6.0045\left[\frac{kg}{s}\right]\right)\left(0.51174\left[\frac{m^3}{kg}\right]\right)}{(200[cm^2])\left(\frac{1[m^2]}{100^2[cm^2]}\right)} = 153.65\left[\frac{m}{s}\right]$$

$$\boxed{\underline{V}_2 = 153.65\left[\frac{m}{s}\right]}$$

Balance de Energía

$$\{\dot{Q}\} + \{\dot{W}\} = \dot{m}\left[\frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) + g(z_2 - z_1) + (h_2 - h_1)\right]$$

$$\{\dot{Q}\} + \{\dot{W}\} = \dot{m}\left[\frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) + Cp(T_2 - T_1)]\right]$$

$$R = Cp - Cv \qquad k = \frac{Cp}{Cv}$$

$$\therefore \quad Cp = \frac{k\,R}{k-1}$$

$$\{\dot{Q}\} + \{\dot{W}\} = \dot{m}\left[\frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) + \frac{k\,R}{k-1}(T_2 - T_1)\right] \qquad (-28.33[kW]) + (\dot{W}) = \left(6.004\left[\frac{kg}{s}\right]\right)\left[\frac{1}{2}\left[(153.65^2 - 178.57^2)\left[\frac{m}{s}\right]\right] + \frac{(1.4)\left(0.287\left[\frac{kJ}{kg\,K}\right]\right)}{(1.4-1)}(410.115 - 290.15)[K]\right]$$

$$\dot{W} = 727.19[kW]$$

De un pozo geotérmico es extraída agua caliente para operar una turbina. El agua a 1.6 [MPa] y 225 [^{0}C] se estrangula primero en un evaporador tipo flash, formando una mezcla líquido-vapor a 500 [kPa]. El líquido saturado se extrae por la parte inferior del evaporador, mientras que el vapor saturado alimenta la turbina. Si se requiere que la turbina produzca una potencia de 850 [kW], debemos determinar el gasto másico del agua caliente que es necesario extraer del pozo geotérmico. El vapor que sale de la turbina tiene una presión de 10 [kPa] y una calidad del 90%.

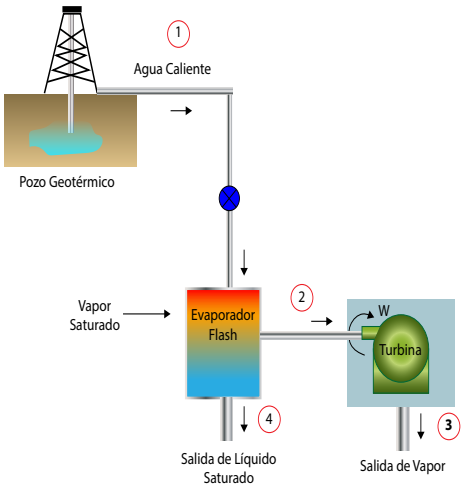


Figura 4.9. Gasto másico del agua caliente que es necesario extraer de un pozo geotérmico.

El agua a 1.6 [MPa] y 225 [^{0}C], se encuentra en forma de vapor sobrecalentado, cuyo valor de entalpía es 2857.3 $[\frac{kJ}{kg}]$ = h_1. Este valor de entalpía también corresponde a la entalpía de la mezcla en el evaporador flash.

El balance de masa en el evaporador es:

$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_4$

En virtud de que el gasto másico del vapor que entra a la turbina es el mismo que el que sale, la ecuación se expresa también como:

$\dot{m}_1 = \dot{m}_3 + \dot{m}_4$ …… (1)

Un balance de energía en la turbina, después de considerar que no hay transferencia de calor entre el fluido y los alrededores y que no existe variación de energía cinética ni potencial, se reduce a:

$\dot{W} = \dot{m}_2\,(h_3 - h_2)$

A 500 [kPa], h_f = 640.23 $\left[\frac{kJ}{kg}\right]$ = h_4 y h_g = 2748.7 $[\frac{kJ}{kg}]$ = h_2, mientras que, a 10 [kPa], h_f = 191.83 $[\frac{kJ}{kg}]$ y h_g = 2584.7 $[\frac{kJ}{kg}]$. La entalpía de mezcla, h_3, es igual a:

h_3 = [191.83 + 0.9 (2584.7 – 191.83)] $[\frac{kJ}{kg}]$ = 2345.41 $[\frac{kJ}{kg}]$

Por lo tanto,

$$\dot{m}_2 = \frac{\dot{W}}{(h_3 - h_2)} = \frac{-850\,[\frac{kJ}{s}]}{(2345.41 - 2748.7)\,[\frac{kJ}{kg}]} = 2.108\,[\frac{kg}{s}] = \dot{m}_3$$

El balance de energía en el evaporador flash es:

$\dot{m}_1 h_1 = \dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_4 h_4$.....(2)

Al despejar $\dot{m}_4$ de la ecuación (1), sustituir en la ecuación (2) y despejar el gasto másico, $\dot{m}_1$, obtenemos:

$$\dot{m}_1 = \frac{\dot{m}_3(h_2 - h_4)}{h_1 - h_4} = \frac{2.108\left[\frac{kg}{s}\right](2748.7 - 640.23)\,[\frac{kJ}{kg}]}{(2857.3 - 640.23)\,[\frac{kJ}{kg}]} = 2.00\,[\frac{kg}{s}]$$

$$\boxed{\dot{m}_1 = 2\,[\frac{kg}{s}]}$$

4.5.3 Calderas o generadores de vapor

Las calderas y los generadores de vapor son dispositivos que incrementan la energía del fluido al transferir calor y no consumen ni generan trabajo. En particular, en la caldera se busca incrementar la temperatura del fluido y en los generadores de vapor realizar cambios de fase. Estos sistemas utilizan alguna fuente de energía que puede ser desde algún combustible fósil, hasta la fisión en algún reactor nuclear.

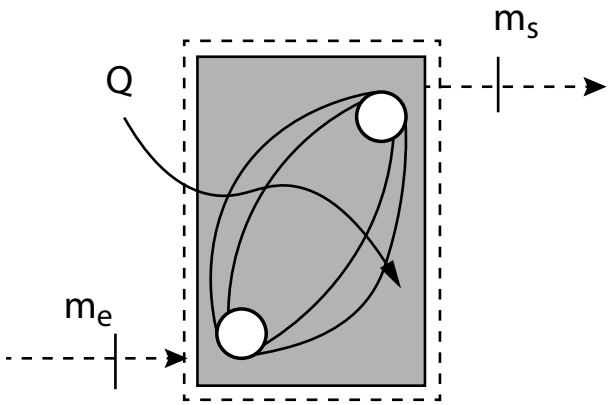


Figura 4.10. Caldera o generador de vapor.

El proceso de calentamiento y cambio de fase dentro de estos dispositivos se lleva a cabo a presión constante. Además, comúnmente, los cambios de energía cinética y potencial se consideran despreciables. Por lo tanto, el balance de masa y energía queda de la siguiente manera:

Conservación de masa

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m} \qquad [4.33]$$

$$\rho_e V_e A_e = \rho_s V_s A_s \qquad [4.34]$$

Balance de energía

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_s - h_e)\ (W) \qquad [4.34]$$

Al igual que en los dispositivos anteriores, la transferencia de energía en forma de calor queda en función de la diferencia de entalpías entre la entrada y la salida. En la mayoría de los problemas en los que se involucran los sistemas abiertos o de volumen de control, la parte fundamental para la solución es encontrar las entalpías aplicando el postulado de estado.

4.6 Conclusiones

El conocimiento de la Primera ley de la termodinámica es crucial para el entendimiento y la interpretación de muchos procesos que ocurren en la naturaleza y a nivel industrial. Muchos de ellos se efectúan tanto en sistemas cerrados como en sistemas abiertos. Los que ocurren en dispositivos de tipo cilindro-émbolo ilustran los primeros, mientras que aquellos donde existe intercambio de materia y energía son ejemplos de los segundos. Es un hecho que un balance de energía para un sistema cerrado se expresa en una forma más simple que para un sistema abierto.

El balance de energía y las aplicaciones de la primera ley de la termodinámica en Ciencias de la Tierra son fundamentales para explorar-explotar recursos naturales como los yacimientos hidrotermales, los yacimientos petroleros, los acuíferos y los yacimientos minerales. También son de gran utilidad para explicar la ocurrencia de fenómenos naturales como la sismicidad, el vulcanismo y los huracanes.

La descripción de los diferentes tipos de energía involucrados en los procesos, así como la importancia que tienen en el balance energético para ser considerados o no viables, es fundamental para llevar a cabo simplificaciones que facilitan los cálculos pero que no modifican sustancialmente los resultados y las conclusiones obtenidas. La aplicación del balance de energía en los ejemplos mostrados en las Ciencias de la Tierra pone de manifiesto la importancia que tiene la termodinámica en muchas áreas del conocimiento, relevantes en la enseñanza de la ingeniería.

4.7 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. En una turbina adiabática se expande refrigerante 134a de 1.2 [MPa] y 100 [°C] a 0.18 [MPa] y 50 [°C], a razón de 1.25 [kg/s]. ¿Cuál es la potencia desarrollada por la turbina?

   a) 44.7 [kW]

   b) 89.2 [kW]

   c) 66.4 [kW]

   d) 112.0 [kW]

2. Entra vapor de agua, de manera estacionaria, a un difusor a 0.5 [MPa], 300 [°C] y 90 [m/s] a razón de 3.5 [kg/s]. ¿Cuál es el área de entrada del difusor?

   a) 22 [cm^2]

   b) 175 [cm^2]

   c) 53 [cm^2]

   d) 203 [cm^2]

3. Refrigerante 134a a 1.4 [MPa] y 70 [°C] se estrangula hasta 0.6 [MPa]. ¿Cuál es la temperatura del refrigerante después del estrangulamiento?
   a) 70 [°C]
   b) 49 [°C]
   c) 66 [°C]
   d) 57 [°C]

4. Un compresor adiabático comprime vapor de agua de 0.2 [MPa] y 150 [°C] a 0.8 [MPa] y 350 [°C], a razón de 1.30 [kg/s]. ¿Cuál es la potencia consumida por el compresor?
   a) 511 [kW]
   b) 717 [kW]
   c) 393 [kW]
   d) 302 [kW]

5. Se expande vapor de agua en una turbina de 4 [MPa] y 500 [°C] a 0.5 [MPa] y 250 [°C], a razón de 1350 [kg/h]. Se pierde calor de la turbina a razón de 25 [kJ/s] durante el proceso de expansión. ¿Cuál es la potencia desarrollada por la turbina?
   a) 157 [kW]
   b) 287 [kW]
   c) 207 [kW]
   d) 246 [kW]

6. Se estrangula vapor de agua a 1 [MPa] y 300 [°C] adiabáticamente hasta 0.4 [MPa]. Si el cambio en la energía cinética es insignificante. ¿Cuál es el volumen específico del vapor después del estrangulamiento?
   a) 0.358 [m^3/kg]
   b) 0.646 [m^3/kg]
   c) 0.233 [m^3/kg]
   d) 0.655 [m^3/kg]

7. Gases de combustión calientes (suponiendo que tienen las propiedades del aire a temperatura ambiente) entran a una turbina de gas a 1 [MPa] y 1500 [K] a razón de 0.1 [kg/s] y salen a 0.2 [MPa] y 900 [K]. Si se pierde calor de la turbina al entorno a razón de 15 [kJ/s]. ¿Cuál es la potencia producida por esta turbina?
   a) 15 [kW]
   b) 60 [kW]
   c) 30 [kW]
   d) 75 [kW]

8. En un proceso isotérmico se comprime lentamente nitrógeno que se halla inicialmente en un estado a 300 [K], 150 [kPa] y 0.2 [m³], hasta una presión final de 800 [kPa]. ¿Cuál es el trabajo realizado durante el proceso?
   a) 50.2 [kJ]
   b) 104.0 [kJ]
   c) 75.2 [kJ]
   d) 80.2 [kJ]

9. Si en un pozo geotérmico el agua es extraída a 1.4 [MPa] y 200 [⁰C], ¿Cuál es el volumen específico del vapor en $[\frac{dm^3}{kg}]$?
   a) 169.30
   b) 123.80
   c) 143.02
   d) 110.42

10. La temperatura y la energía interna específica del agua que se extrae de un pozo geotérmico son 180 [⁰C] y 2000 $\frac{kJ}{kg}$, respectivamente. Bajo estas condiciones, ¿Cómo se encuentra el agua?
   a) Líquido comprimido
   b) Vapor sobrecalentado
   c) Vapor saturado
   d) Mezcla

11. Es los siguientes, ¿Cuál es un sistema termodinámico en el que se presente transferencia de energía en forma de calor?
   a) Un difusor
   b) Una bomba hidráulica
   c) Una presa
   d) Un yacimiento geotérmico

12. ¿Cuál de los siguientes representa un caso particular de la energía en forma de trabajo?
   a) Energía interna
   b) Entalpía
   c) Energía cinética
   d) Calor

13. ¿Con qué otro nombre es conocido un sistema abierto?
    a) Volumen de control
    b) Masa de control
    c) Sistema adiabático
    d) Volumen constante

14. ¿Cómo llamamos a la frase “todo lo que entra es igual a todo lo que sale”?
    a) Estado estacionario
    b) Estado estable
    c) Régimen permanente
    d) Proceso casiestático

15. ¿Qué nombre recibe el caso particular de la ecuación de la Primera ley de la termodinámica cuando la suma de la energía cinética, la energía potencial y el trabajo de flujo es igual a una constante?
    a) Ecuación de Poisson
    b) Fórmula de Mayer
    c) Ecuación de Bernoulli
    d) Barómetro de Torricelli

16. ¿A qué corresponde la aseveración: “El estado en que las propiedades del sistema termodinámico no dependen del tiempo, pero sí de la posición?
    a) Estado crítico
    b) Estado estacionario
    c) Régimen permanente
    d) Estado triple

17. ¿Cuál de los siguientes es un tipo de trabajo que no se considera casiestático por no depender de propiedades termodinámicas?
    a) Trabajo eléctrico
    b) Trabajo de expansión compresión
    c) Trabajo de eje, flecha o árbol
    d) Trabajo de flujo

18. ¿Cómo se le llama al dispositivo que, bajo flujo subsónico, aumenta la velocidad del flujo?
    a) Mezclador
    b) Tobera
    c) Compresor
    d) Difusor

19. ¿Qué sumamos para cuantificar la energía interna en un sistema cerrado?
    a) Energía cinética más energía potencial
    b) Entalpía más entropía
    c) Calor más trabajo
    d) Calor más energía potencial

20. ¿Qué nombre recibe la definición "Capacidad de producir cambios en un sistema termodinámico"?
    a) Energía
    b) Entalpía
    c) Energía cinética
    d) Energía interna

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las siguientes cuestiones y contesta brevemente.

1. ¿Qué es un volumen de control?
2. ¿Qué significa régimen permanente y estado estacionario?
3. ¿Cuál es la ecuación de la Primera ley de la termodinámica aplicada a un volumen de control que trabaja bajo régimen permanente y estado estacionario?
4. ¿Cuál es la ecuación de continuidad y cuáles las unidades del gasto másico en el SI?
5. ¿Cuál es, a partir de la ecuación de la Primera ley de la termodinámica aplicada a un volumen de control, la ecuación de Bernoulli?
6. ¿A qué llamamos "efecto Bernoulli"?
7. ¿Qué es el trabajo de eje o trabajo de flecha y qué ecuación la cuantifica?
8. ¿Cómo se define la potencia?
9. ¿Cuáles son los 5 dispositivos o máquinas que comúnmente se emplean en procesos termodinámicos?
10. ¿Cuál es el principio de funcionamiento de una turbina que trabaja con vapor?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple

1. a)	8. a)	15. c)
2. d)	9. c)	16. b)
3. d)	10. d)	17. c)
4. d)	11. d)	18. b)
5. c)	12. c)	19. c)
6. b)	13. a)	20. a)
7. d)	14. c)	

Respuestas a las preguntas abiertas

1. Es una región del espacio seleccionada para su estudio, limitada por fronteras que puede contar con una o varias entradas y salidas de masa. Además de presentar interacciones energéticas con flujo de masa, en ello se pueden observar interacciones energéticas sin flujo de masa, las cuales pueden ser trabajo y/o calor.
2. El régimen permanente se cumple cuanto toda la masa que entra al volumen de control en un estado termodinámico inicial de equilibrio es el mismo que el que sale del volumen de control en un estado termodinámico final de equilibrio; es decir, en el volumen de control no existe acumulación de masa. Estado estacionario significa que las variables que caracterizan a un sistema no varían con el tiempo.
3.

$$\dot{Q} + \dot{W} = \sum \dot{m}_s \left[h + \frac{1}{2}V^2 + gz\right]_s - \sum \dot{m}_e \left[h + \frac{1}{2}V^2 + gz\right]_e \; [W]$$

4. $\dot{m} = \rho V_n A \quad \left(\frac{kg}{s}\right)$

5. $\dot{Q} + \dot{W} = \Sigma \quad \dot{m}_s \left[h + \frac{1}{2}V^2 + gz\right]_s - \Sigma \quad \dot{m}_e \left[h + \frac{1}{2}V^2 + gz\right]_e$

   A partir de la ecuación general del balance de energía mostrada arriba, se puede demostrar que si solo se toman en consideración la presión, velocidad y altura en dos puntos se llega a la ecuación de Bernoulli:

   P + $\rho g z + \frac{1}{2}\rho V^2 = cte$

6. Es una transformación de energía de presiones (trabajo de flujo o bombeo) a energía cinética, o sea, existe una disminución de presión en la salida y una elevación en la velocidad del fluido cuando es descargado.

7. El trabajo de eje o de flecha es el que generan las máquinas debido al desplazamiento angular de un eje, flecha o rotor. Este trabajo se presenta cuando se aplica un par, momento o torsión en el eje (aplicación de una fuerza tangencial que produce un desplazamiento angular). Por ejemplo, el trabajo que entrega una turbina que trabaja con vapor.

$$W = 2\pi nT$$

T = Par, momento o torsión [N-m]

n = número de vueltas

8. La potencia es definida como la rapidez con la que se realiza o recibe trabajo. Sus unidades son los watts.
9.
   - Toberas y difusores
   - Bombas centrífugas y de desplazamiento positivo
   - Turbinas
   - Compresores
   - Intercambiadores de calor
10. Las turbinas son máquinas empleadas para generar potencia, la cual es producida cuando una corriente de vapor es expansionada. Causando una disminución en la presión y en la temperatura. La expansión ocurre cuando el vapor entra en contacto con los álabes de la turbina, lo que provoca que empiece a girar el eje flecha o rotor.

4.8 Referencias bibliográficas

1. Cengel, Y. A., Boles, M. A. y Kanoglu, M. (2019). Termodinámica. Novena edición. México. Mc Graw Hill.
2. Cengel, Y. A., Cimbala, John M. (2018). Mecánica de fluidos, fundamentos
3. y aplicaciones. Cuarta edición. México. Mc Graw Hill.
4. Kenneth, W. (2001). Termodinámica. España. Mc Graw Hill.
5. Rolle, K. C. (2006). Termodinámica. México, PEARSON Prentice hall.
6. Tipler, P. A. (2010). Física Para la Ciencia y Tecnología. España. Reverté.
7. Van Wylen, G.J., Sonntag, R. E. (1985). Fundamentals of Classical Thermodynamics. 3rd. Edition. John Wiley & Sons.

Capítulo 5

Segunda Ley de la Termodinámica

Rogelio Soto Ayala
Ernesto Macedo Serrano
Yamirel Mejía Díaz

Sumario

5.1 Introducción
5.2 Postulados de Kelvin-Planck y de Clausius
5.3 Procesos reversibles y causas de irreversibilidad
5.4 Teorema de Carnot. La escala termodinámica de temperaturas absolutas
5.5 La desigualdad de Clausius como consecuencia de la Segunda ley de la Termodinámica
5.6 Entropía
5.7 La entropía como propiedad de la sustancia. Principio del incremento de la entropía
5.8 Balance de entropía en sistemas cerrados y abiertos
5.9 Conclusiones
5.10 Autoevaluación
5.11 Referencias bibliográficas

5.1 Introducción

La Primera ley de la termodinámica establece que, en un proceso, la energía se conserva. Sin embargo, su cumplimiento no garantiza que el proceso ocurra. En este apartado se mostrará que es necesario que se satisfaga también la Segunda ley de la termodinámica para que un proceso se lleve a cabo.

La Segunda ley afirma que los procesos ocurren en cierta dirección. Esto lo hace a partir de criterios basados en una propiedad denominada entropía, la cual será estudiada en este capítulo. De igual forma, no dice nada respecto a la rapidez con la cual un sistema alcanza el equilibrio, sólo dirige su atención a los estados de equilibrio por los cuales pasa el sistema al evolucionar.

Un ejemplo común es lo que ocurre en un manantial termal. Cuando el agua caliente llega a la superficie, la Primera ley establece que la energía en forma de calor se conservará al transmitirse del agua del manantial al aire que lo rodea; es decir, la energía perdida por el agua del manantial es igual a la energía absorbida por el aire. Pero, ¿por qué ocurre el proceso en esta dirección y no en sentido contrario? Es decir, ¿por qué no es el aire el que cede energía al agua del manantial a través de un proceso inverso? Si se considera este escenario, no sería la Primera ley la que impidiera que esto sucediera, puesto que la energía se seguiría conservando.

Pensemos ahora en un sistema de mayor dimensión: un cuerpo intrusivo (un dique, por ejemplo) que se abre paso por un sistema de fracturas en una roca encajonante de la corteza terrestre (Fig. 5.1). La evidencia muestra la dirección natural del proceso: el magma cede energía en forma de calor a la roca encajonante y puede dar lugar a recristalización o a metamorfismo de contacto, que puede incrementarse en las zonas más cercanas al dique. Nuevamente, la Primera ley no sería un impedimento para que la transferencia de energía en forma de calor se llevara a cabo en el sentido contrario, mientras se conservara la energía.

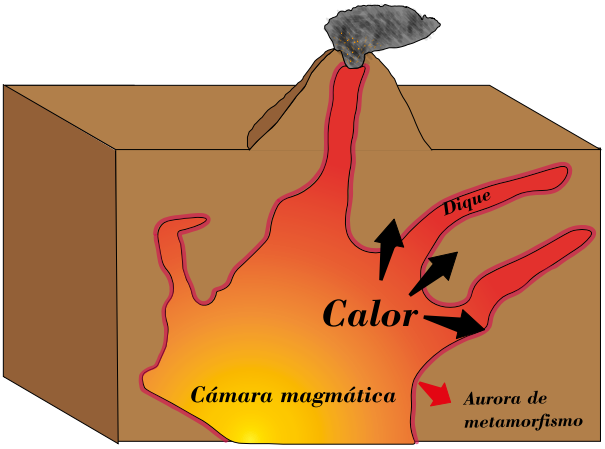


Figura 5.1. Dique en la corteza terrestre (Modificada de Portal educativo Partesdel.com, 2017).

Estos eventos evidencian que los procesos ocurren en una dirección de manera natural y no en la dirección contraria. También es claro, que no es la Primera ley quien determina su dirección y que el hecho de que ésta se cumpla no garantiza que el proceso pueda llevarse a cabo. Los procesos inversos de los ejemplos previamente analizados violan la Segunda ley de la termodinámica. Así, es posible establecer desde este punto de vista, que para que un proceso ocurra, es necesario que tanto la Primera como la Segunda ley, se cumplan.

La Segunda ley no se limita a indicar la direccionalidad de un proceso, sino que establece también el hecho de que la energía tiene cantidad y calidad. Junto con la Primera ley, proporciona los medios para determinar su conservación (cantidad) e indica la degradación que sufre cuando ocurre un proceso (calidad).

Asimismo, la Segunda ley aborda el concepto de perfección en los procesos termodinámicos al establecer los límites teóricos de la eficiencia o desempeño con la que trabajan los dispositivos termodinámicos, y también ayuda a predecir, por ejemplo, el grado en el cual se llevan a cabo las reacciones químicas.

5.2 Postulados de Kelvin- Planck y de Clausius

Existen dos enunciados clásicos que sirven como manifestación de la Segunda ley de la termodinámica y que hasta ahora no han sido refutados experimentalmente. El incumplimiento de uno de ellos implicaría automáticamente la invalidez del otro y, con ello, una violación directa de la Segunda ley de la termodinámica. Para abordarlos, es preciso estudiar previamente algunos conceptos clave, como son: depósito de energía térmica, máquina térmica, refrigerador, eficiencia térmica y coeficiente de rendimiento.

5.2.1 Depósito de energía térmica

Un depósito de energía térmica, también llamado depósito de calor, es un concepto muy importante para explicar los procesos asociados con la Segunda ley de la termodinámica. Se define como un cuerpo o región en el espacio que posee una capacidad calorífica (masa × capacidad térmica específica) relativamente grande y que puede intercambiar calor con un sistema termodinámico sin experimentar cambios en su temperatura. Si el depósito suministra calor al sistema, es conocido como fuente, mientras que, si recibe calor, es llamado sumidero (figura 5.2).

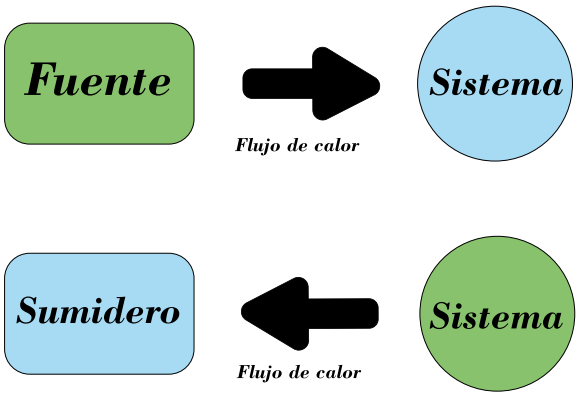


Figura 5.2. Flujo y dirección del calor en fuentes y sumideros.

Son ejemplos de depósitos de energía térmica la atmósfera, un lago, un río, el océano, el núcleo y el manto terrestres, etc., puesto que intercambian calor con su entorno, sin experimentar variaciones significativas en su temperatura (Fig. 5.3). Si bien esta gran capacidad térmica suele asociarse con las grandes cantidades de masa que poseen estos cuerpos o regiones, no siempre es así. Basta con que la capacidad térmica del cuerpo sea considerable con respecto a la cantidad de energía que suministra o que absorbe. Por ejemplo, el aire de una habitación puede modelarse como un depósito de energía térmica al absorber calor desde una taza de café caliente puesto que su temperatura se mantendrá prácticamente intacta.

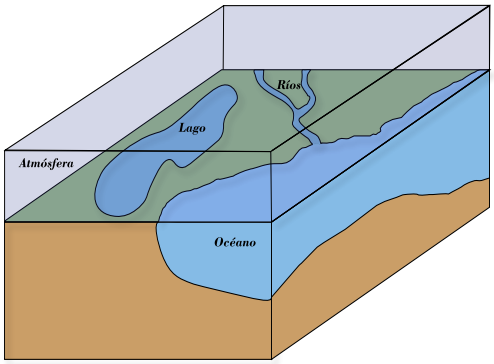


Figura 5.3. Ejemplos de depósitos térmicos.

5.2.2 Máquina térmica

Es un hecho conocido que el trabajo se puede convertir íntegramente en otras formas de energía, pero el proceso inverso puede no ocurrir o bien ocurrir en menor grado. Por ejemplo, si se consideran unas aspas que se hacen girar dentro de un recipiente con agua, el trabajo mecánico será transformado, primero, en energía interna del agua y posteriormente en calor liberado, si las paredes del recipiente lo permiten. Si se intentara llevar a cabo el proceso inverso; es decir, suministrar calor al agua para mover las aspas, esto no sería factible (Fig. 5.4).

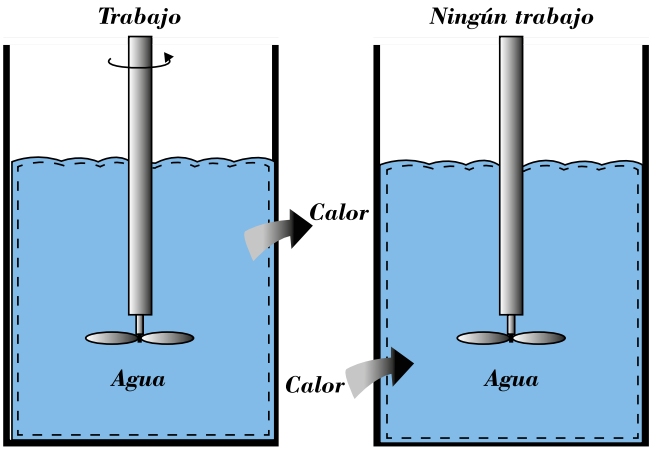


Figura 5.4. Dirección espontánea de un proceso (Izquierda). Si se aplica el mismo calor al sistema, no se producirá el trabajo necesario para mover las aspas (derecha). (Modificada de Bravo, Corona, Elizarraraz, Ortiz y Téllez, 2016).

Un dispositivo que convierte el calor en trabajo se conoce como máquina térmica. Una máquina térmica (Fig. 5.5), posee, en general, las siguientes características:

- Recibe energía en forma de calor de un depósito térmico a alta temperatura, como de un yacimiento geotérmico, de un reactor nuclear, del sol o de un horno industrial.
- Convierte parte del calor absorbido en trabajo mecánico.
- Libera el calor remanente a un depósito térmico de baja temperatura.
- Opera en forma cíclica.

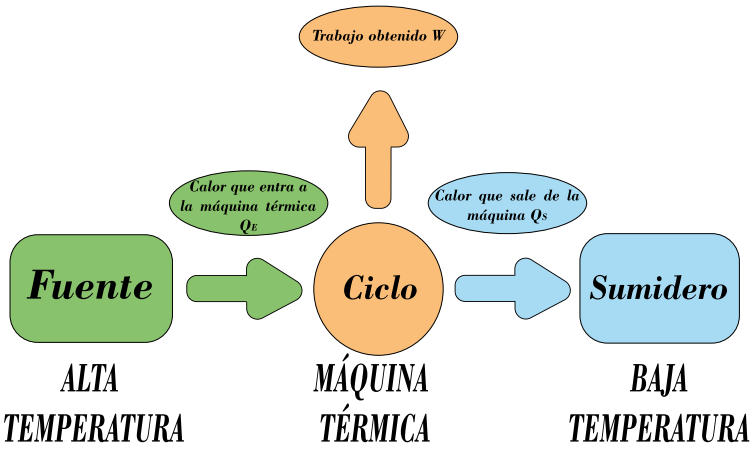


Figura 5.5. Esquema general de una máquina térmica (Modificada de Garcia, 2019).

Un elemento asociado a la máquina térmica es el fluido de trabajo, el cual se utiliza como medio para realizar cada uno de los procesos en el ciclo termodinámico. Esto es posible gracias a las variaciones de presión, temperatura y volumen que experimenta a lo largo del ciclo. De acuerdo con el esquema general

de la máquina térmica es el elemento encargado de las transferencias de calor entre los depósitos térmicos, así como de la producción de trabajo mecánico.

Es común que se utilice el término de máquina térmica en dispositivos que no operan en ciclos termodinámicos, como las máquinas asociadas a la combustión interna, que operan, en su lugar, mediante ciclos mecánicos. La principal diferencia es que los gases de combustión que se utilizan como fluidos de trabajo en este último tipo de máquinas, no completan un ciclo; estos se reemplazan al final del ciclo en lugar de ser enfriados nuevamente a la temperatura inicial.

Una central eléctrica de vapor constituye un buen ejemplo de una máquina térmica de combustión externa. Es decir, la combustión se produce al exterior de la central y la energía térmica liberada se transfiere al agua en forma de calor. La siguiente figura ilustra una planta termoeléctrica, en la cual se identifican los siguientes parámetros:

- $Q_{entrada}$: cantidad de calor suministrado al agua en una caldera desde una fuente (horno).
- Q_{salida}: cantidad de calor rechazado por el agua en el condensador hacia un sumidero (como la atmósfera o un río).
- W_{salida}: cantidad de trabajo generado por el vapor cuando se expande en una turbina.
- $W_{entrada}$: cantidad de trabajo requerido para comprimir el agua a la presión de la caldera.

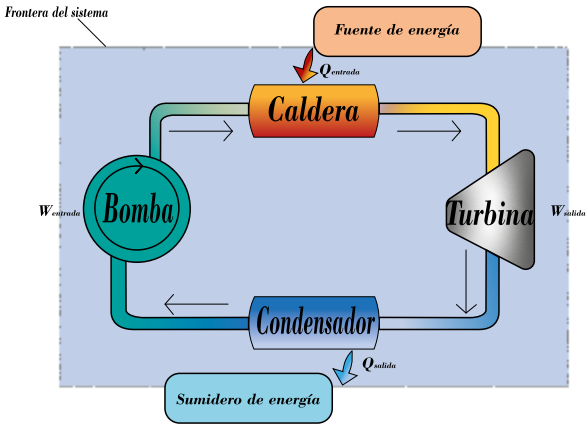


Figura 5.6. Esquema de una central eléctrica de vapor (Modificada de Bravo, Corona, Elizarraraz, Ortiz y Téllez, 2016).

Una central eléctrica de vapor es considerada como un sistema cerrado compuesto por cuatro subsistemas abiertos interconectados entre sí. La salida de trabajo neto se puede calcular de dos maneras: la primera, utilizando la diferencia entre el trabajo de salida y el trabajo de entrada:

$$|W_{neto\ de\ salida}| = |W_{salida}| - W_{entrada}$$

La segunda, a partir de los datos de la transferencia de calor. Por la primera ley de la termodinámica, sabemos que en un sistema cerrado que experimenta un ciclo, el cambio de energía interna ΔU es cero y, por el principio de conservación de la energía, la salida de trabajo neto del sistema es igual a la transferencia neta de calor hacia el mismo:

$$|W_{neto\ de\ salida}| = Q_{entrada} - |Q_{salida}|$$

Sin embargo, el concepto de máquina térmica es de aplicación tan general que se puede aplicar a la Tierra misma, en donde:

- El foco caliente es su núcleo, una región que emite constantemente energía en forma de calor debido a la cristalización de átomos de hierro, lo cual provoca corrientes de convección dentro del núcleo externo que se encuentra en fase líquida.
- El foco frío son las capas de la Tierra, las cuales poseen menor temperatura que el núcleo, de acuerdo con el gradiente geotérmico, principalmente la litósfera.

La sustancia de trabajo es el magma, referida como roca fundida, la cual comprende el manto, tanto inferior como superior. El calor es transferido del foco caliente al foco frío gracias al magma, mediante las corrientes de convección, en donde esta sustancia cambia de fase cuando las condiciones de presión y temperatura se modifican una vez que llega a la corteza, sea oceánica o continental. Con base en el concepto de máquina térmica y tomando a nuestro planeta como un geosistema, el movimiento de convección, además de transferir calor, también genera trabajo el cual se ve reflejado en la destrucción y formación de corteza (oceánica y continental), así como en el consecuente movimiento de placas tectónicas.

Finalmente, el calor proveniente del foco caliente llegará a la superficie terrestre, que forma parte del foco frío, dentro de esta máquina térmica, generando vulcanismo.

Conviene puntualizar que este proceso natural de la Tierra cumple con la Segunda ley de la termodinámica debido a que es un proceso irreversible; es decir, ocurre sólo en un sentido: de un foco caliente a un foco frío.

5.2.3 Eficiencia térmica

Es una característica de una máquina térmica que, sólo una parte del calor absorbido ($Q_{entrada}$) es transformado en trabajo. El resto es transferido a un depósito de baja temperatura. De esta manera, la salida neta de trabajo siempre es menor que el calor de entrada. De este análisis, se desprende el concepto de eficiencia térmica, η_{ter}, la cual es una medida del grado en el cual el calor absorbido por la máquina térmica se convierte en trabajo neto:

$$\eta_{ter} = \frac{|W_{neto\ de\ salida}|}{Q_{entrada}} \quad \text{o bien} \quad \eta_{ter} = 1 - \frac{|Q_{salida}|}{Q_{entrada}}$$

Como se observa, la eficiencia térmica siempre será menor que la unidad. En realidad, la eficiencia térmica de los dispositivos termodinámicos es relativamente baja: oscila entre el 25 y el 30% en vehículos que funcionan con base en el ciclo de Otto, del 30 al 45% en aquellos basados en el ciclo de Diesel, del 7 al 10% en plantas geotérmicas y del 35 al 60%, en el mejor de los casos, en las centrales termoeléctricas.

5.2.4 Postulado de Kelvin- Planck

Incluso bajo condiciones ideales, una máquina térmica debe rechazar cierta cantidad de calor hacia un sumidero. Este hecho constituye el fundamento del postulado de Kelvin-Planck sobre la Segunda ley de la termodinámica, el cual establece que:

> "Es imposible que un dispositivo que opera en un ciclo reciba calor de un solo
>
> depósito térmico a alta temperatura y lo convierta íntegramente en trabajo".

Esto significa que para que se efectúe un ciclo en una máquina térmica, es necesaria la existencia de cuando menos dos depósitos térmicos: una fuente y un sumidero (Fig. 5.7). El postulado anterior excluye, asimismo, la posibilidad de que alguna máquina térmica tenga una eficiencia del 100%. El valor máximo de la eficiencia sólo depende de las temperaturas absolutas de los depósitos térmicos de alta y baja temperatura.

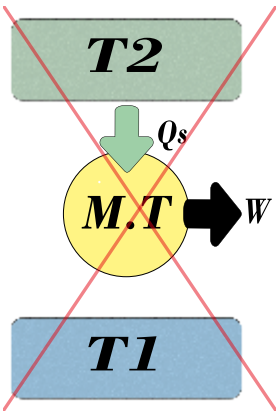


Figura 5.7. Postulado de Kelvin-Planck, donde se ilustra el hecho de que una máquina térmica requiere necesariamente ceder calor a una fuente de baja temperatura (Modificada de Reyes, 2015).

5.2.5 Refrigerador

Los refrigeradores son dispositivos cíclicos cuya función principal es realizar el proceso inverso de la transferencia natural de calor (de mayor a menor temperatura); es decir, transferir calor de un medio de menor temperatura a otro de mayor temperatura. El fluido de trabajo que utilizan se denomina refrigerante y uno de los ciclos utilizados con mayor frecuencia es el ciclo de refrigeración por compresión de vapor (Fig. 5.8). Este ciclo está conformado por cuatro componentes principales: un compresor, un condensador, una válvula de expansión y un evaporador.

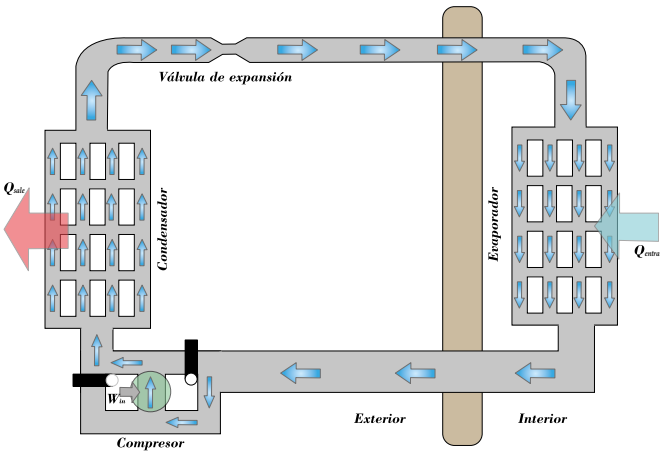


Figura 5.8 Ciclo de refrigeración por compresión de un vapor (Modificada de Sánchez, 2017).

El ciclo funciona de la manera siguiente: el refrigerante entra al compresor en forma de vapor y se comprime (trabajo de entrada) hasta la presión determinada por el condensador; sale del compresor con una mayor temperatura y se enfría durante su paso por los serpentines del condensador (se emite calor al ambiente); entra al tubo capilar donde la presión y la temperatura bajan drásticamente y, finalmente, entra al evaporador donde el refrigerante se evapora al absorber calor del espacio refrigerado.

El equivalente doméstico al espacio refrigerado es el congelador, donde el refrigerante absorbe energía en forma de calor de los alimentos y bebidas colocados en su interior.

5.2.6 Coeficiente de rendimiento

Así como en las máquinas térmicas existe un parámetro que permite determinar la conversión de calor en trabajo (eficiencia térmica), en los refrigeradores se utiliza un indicador conocido como coeficiente de

rendimiento, COP_R (del inglés *coefficient of performance*). En virtud de que el objetivo de este dispositivo es remover calor (Q_L) del espacio refrigerado a partir de un trabajo neto de entrada ($W_{neto\ de\ entrada}$), el COP_R es calculado mediante la expresión:

$$COP_R = \frac{Q_L}{Wneto\ de\ entrada}$$

Si el trabajo neto se expresa en función del calor absorbido, Q_L, y del calor liberado, Q_H, se obtiene una ecuación alterna para el coeficiente de rendimiento:

$$|W_{neto\ de\ entrada}| = |Q_H| - Q_L$$

$$COP_R = \frac{Q_L}{|Q_H| - Q_L} = \frac{1}{\frac{|Q_H|}{Q_L} - 1}$$

Como se puede observar, el COP_R puede alcanzar valores mayores que la unidad, puesto que, la cantidad de calor liberado es mayor que la cantidad de calor absorbido del espacio refrigerado.

5.2.7 Bomba de calor

Las bombas de calor funcionan bajo el mismo principio que el de los refrigeradores: transfieren calor de un medio de baja temperatura a otro de alta temperatura. Incluso, operan en el mismo ciclo; sin embargo, el objetivo de ambos dispositivos es diferente. Por una parte, los refrigeradores buscan transferir calor (Q_L) del medio refrigerado para mantenerlo a baja temperatura (T_L) y lo envían hacia el ambiente que se encuentra a una temperatura mayor (T_H) sin ningún propósito adicional, mientras que, las bombas de calor se enfocan en el medio (T_H) al que se libera el calor absorbido (Q_L) de la fuente de baja temperatura (T_L), con el fin de mantener, por ejemplo, un recinto a una temperatura más alta. Así, mientras que la liberación de calor en el primer dispositivo es sólo una parte necesaria para completar el ciclo, para la segunda es el objetivo principal.

Las bombas de calor toman el calor de una fuente que se encuentra a temperatura baja, como el exterior de una casa en invierno o un pozo de agua, y lo suministran a un medio con mayor temperatura como al aire contenido en una habitación. De esta manera, pueden mantener una casa en condiciones de temperatura ideales (condiciones isotérmicas). En Ciencias de la Tierra un ejemplo es la ventilación en minas subterráneas: a medida que aumenta la profundidad de la mina, la temperatura aumenta, pero no únicamente por este efecto, sino también por la operación de los equipos y máquinas presentes en su interior.

La eficiencia de una bomba de calor se expresa en términos de un coeficiente de rendimiento, como ocurre con el el refrigerador, sólo que, en este caso, el coeficiente de rendimiento se denota como COP_{HP}. El efecto deseado de dicho dispositivo es mantener una región a alta temperatura a expensas de un trabajo neto suministrado, por lo cual la expresión del coeficiente de rendimiento es la siguiente:

$$COP_{HP} = \frac{|Q_H|}{Wneto\ de\ entrada}$$

O bien, en términos de los calores involucrados:

$$COP_{HP} = \frac{|Q_H|}{|Q_H| - Q_L} = \frac{1}{1 - \frac{Q_L}{|Q_H|}}$$

Si comparamos los coeficientes de desempeño de ambos dispositivos, se encuentra que la relación que existe entre ellos es:

$$COP_{HP} = COP_R + 1$$

Esta relación demuestra que el COP_{HP}, teóricamente, siempre será mayor que la unidad puesto que COP_R, es una cantidad positiva.

Las bombas de calor que utilizan el aire frío del exterior son conocidas como bombas de calor de fuente de aire y suelen tener un COP de 3, aproximadamente. Su uso no es recomendable en zonas con climas fríos donde la T_L está por debajo del punto de congelación. En estos casos es más recomendable emplear una bomba de calor geotérmica (o de fuente de tierra), la cual utiliza la temperatura del suelo como fuente de calor a través de tuberías enterradas a profundidad. Éstas suelen tener un COP de 6, aproximadamente.

Los acondicionadores de aire, por su parte, son dispositivos que utilizan una habitación como el espacio refrigerado: absorben el calor de la habitación y lo envían hacia el exterior. Al combinar ambos objetivos para regular la temperatura del recinto, dependiendo del clima, se genera un sistema de aire acondicionado, el cual está equipado con controladores y una válvula de inversión para transformar el dispositivo en un acondicionador de aire (refrigerador) en verano y en una bomba de calor en invierno.

5.2.8 Postulado de Clausius

Este postulado, paralelamente al de Kelvin- Planck, es aplicable a los refrigeradores y a las bombas de calor.

Establece lo siguiente:

"Es imposible construir un dispositivo que opere en forma cíclica y cuyo único efecto sea transferir calor de un depósito térmico de baja temperatura a un depósito térmico de alta temperatura".

A saber, un refrigerador o bomba térmica no puede transferir calor de un medio de baja temperatura a uno de alta sin que haya un trabajo externo de por medio (Fig. 5.9).

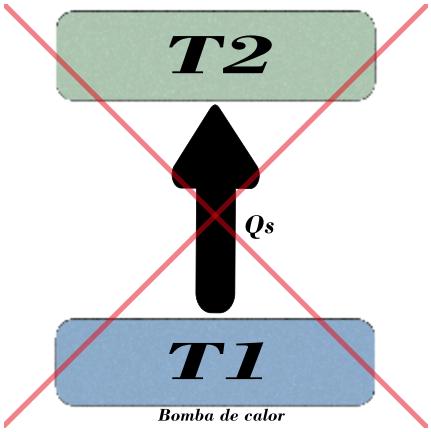


Figura 5.9. Postulado de Clausius. Establece el hecho de que la transferencia de calor en forma espontánea de una región de menor temperatura a una de mayor temperatura es imposible (Modificada de Reyes, 2015).

5.2.9 Equivalencia de los dos postulados

Los postulados de Kelvin-Planck y de Clausius constituyen, por sí mismos, definiciones de la segunda ley de la termodinámica. Hasta el momento no se ha realizado ningún experimento que contradiga lo establecido en ambos postulados. De hecho, la violación de uno de ellos implica automáticamente la violación del otro.

Una demostración fehaciente de la existencia de esta interrelación se puede demostrar partiendo de la suposición de que uno de los dos postulados no se cumple. Por ejemplo, el de Kelvin- Planck. La línea de razonamiento se plantearía de la siguiente manera: supongamos que existe una máquina térmica hipotética que recibe una cantidad de calor Q_H de un depósito térmico de alta temperatura y lo transforma en trabajo neto con una eficiencia del 100% (Fig. 5.10). Al asumir que este dispositivo ideal transforma todo el calor en trabajo, éste podría ser aprovechado para transferir una cantidad de calor, Q_L, desde un depósito térmico de baja temperatura, T_L, al depósito de alta temperatura, como ocurre en un refrigerador.

Así, el sistema completo que incluye a la máquina térmica y al refrigerador, tendría el único efecto de transferir calor de un depósito de baja temperatura a uno de alta temperatura, violando el postulado de

Clausius. Concluyendo, por tanto, que una máquina térmica de esta naturaleza no puede existir sin violar ambos postulados a la vez.

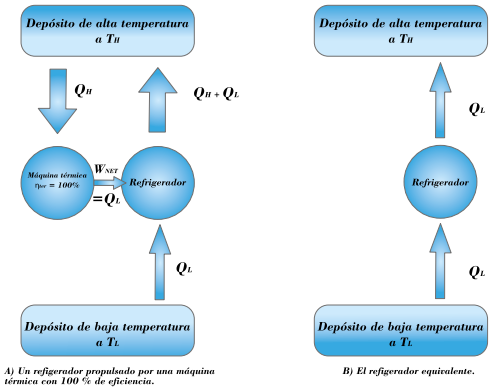


Figura 5.10. La violación del postulado de Kelvin-Planck implica una violación del postulado de Clausius (Modificada de Bravo, Corona, Elizarraraz, Ortiz y Téllez, 2016).

5.3 Procesos reversibles y causas de irreversibilidad

La reversibilidad de un proceso está íntimamente asociada con la Segunda ley de la termodinámica puesto que, como se ha establecido, ésta define la direccionalidad natural del flujo de energía. A partir de lo expuesto, y con base en la experiencia, se puede asegurar que, una vez que un proceso se lleva a cabo desde un estado inicial a otro final, no se podrá restablecer el sistema a su estado inicial sin originar cambios en el entorno.

Sea una taza de café que transfiere calor al aire de una habitación o un dique que lo hace a una roca encajonante de la corteza terrestre, no es posible regresar el calor cedido de manera espontánea y regresar al sistema y a sus alrededores a sus condiciones iniciales. Por esta razón, a estos procesos se les denomina irreversibles. Análogamente, un proceso reversible, es aquel que puede ser invertido sin dejar ningún rastro en sus alrededores.

Para que el proceso inverso en una situación de reversibilidad se lleve a cabo en la realidad, se debe cumplir una condición importante: la ausencia de fenómenos disipativos y de efectos de fricción y de viscosidad. Estos efectos están siempre presentes y se encuentran en función de la velocidad de la transformación, por lo que es imposible que ocurra el proceso inverso de la transformación original sin dejar huella en el entorno. Un proceso reversible requiere de un tiempo muy largo para que se lleve a cabo, ya que exige la generación de estados de equilibrio que transcurren en forma casiestática.

Todas las transformaciones reales del mundo físico, entonces, tienen un carácter irreversible y lo más probable es que los valores de las variables macroscópicas en cada uno de los estados termodinámicos no estén bien definidos. Aunque las transformaciones reversibles no existen en la naturaleza, se pueden considerar como casos límite hacia los cuales tienden las transformaciones reales cuando se llevan a cabo en forma muy lenta y minimizando lo más posible los efectos disipativos. A pesar de su carácter ideal e irreal, las transformaciones reversibles juegan un papel muy importante en el análisis de los procesos termodinámicos.

Considerando los dispositivos estudiados, podemos establecer que, a medida que los procesos tienden a la reversibilidad, obtendremos un mayor trabajo y, por ende, una mayor eficiencia, mientras que los dispositivos que requieren un suministro de trabajo para su funcionamiento, éste será el menor posible.

5.3.1 Espontaneidad

Otro concepto trascendental asociado con la reversibilidad es el de espontaneidad. Los procesos que se ejecutan en un sentido definido sin tener una influencia externa son los denominados procesos espontáneos. En éstos, el sistema evoluciona hasta alcanzar un estado de equilibrio y, experimentalmente, se sabe que, una vez alcanzado, el sistema no evoluciona en sentido contrario, es decir; no tiende a

apartarse del estado de equilibrio. Para que el sistema evolucione es necesario el suministro de una energía adicional.

La espontaneidad no está relacionada con la velocidad a la que se llevan a cabo los procesos. Es así que, aunque un sistema evolucione en un sentido definido no significa que la reacción se lleve a cabo de manera rápida. Por ejemplo, el proceso de corrosión del hierro en un clavo transcurre de forma muy lenta y solo se produce espontáneamente en el sentido de la reacción del hierro con oxígeno, no en el de la descomposición del óxido férrico para formar hierro y oxígeno:

$$2\,Fe_{(s)} + \frac{3}{2}\,O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)}$$

La oxidación de la pirita, FeS_2, uno de los productos del drenaje ácido de minas, el cual es un fenómeno natural de un escurrimiento contaminado formado por una reacción química entre el aire, el agua y las rocas, constituye otro ejemplo en las Ciencias de la Tierra. El proceso genera ácido sulfúrico e hidróxido férrico.

La gran mayoría de los procesos espontáneos son exotérmicos (liberan energía). Sin embargo, también existen procesos físicos y químicos que, aunque son endotérmicos (absorben energía) se producen de manera espontánea. Un ejemplo muy conocido son las compresas térmicas que se utilizan para tratar lesiones deportivas y evitar inflamaciones. El proceso es espontáneo, pero endotérmico.

Por lo tanto, se observa que la caracterización de un proceso como endotérmico o exotérmico no es criterio suficiente para caracterizar un proceso como espontáneo. Sin embargo, existe una propiedad termodinámica macroscópica relacionada con el orden y el desorden molecular que sí inclina la balanza a favor de la espontaneidad: la entropía, la cual será estudiada más adelante.

5.3.2 Irreversibilidades

Un factor que impide que en la naturaleza se lleven a cabo procesos reversibles, es la presencia de fenómenos de carácter irreversible. Ejemplos de ellos son la fricción, la expansión libre de un gas, el mezclado de dos fluidos, la transferencia de calor a través de una diferencia finita de temperatura, la resistencia eléctrica, la deformación elástica de sólidos y las reacciones químicas. A continuación, se explican algunas de ellas.

La fricción está asociada a la interfase entre dos cuerpos en movimiento relativo. En ésta, se genera una fuerza que se opone al movimiento y para vencerla es necesario aplicar un trabajo. La energía en forma de trabajo que se aplica es convertida ,posteriormente, en calor, el cual es transferido a los cuerpos involucrados y al aire que los rodea y se manifiesta en un incremento en su temperatura. El proceso inverso lo vuelve irreversible ya que, si bien es posible regresar a los cuerpos a su posición original, es imposible que la interfase entre ellos disminuya su temperatura y que el calor cedido se convierta nuevamente en trabajo; por el contrario, algo más de trabajo se volvería a convertir en calor pues nuevamente se presentaría una fuerza de fricción, pero en sentido opuesto al movimiento original. A mayor fuerza de fricción, mayor es la irreversibilidad del proceso.

El proceso que ocurre en una falla geológica es un ejemplo de lo anteriormente indicado. La discontinuidad debida a la fractura de grandes bloques de rocas en la tierra es, fundamentalmente, un proceso irreversible que causa diversos efectos, como el desplazamiento de las masas montañosas y los terremotos.

Otro ejemplo de irreversibilidad es la expansión libre de un gas que se encuentra inicialmente separado de un vacío por una membrana. Cuando esta barrera se rompe, el gas tiende a llenar el volumen del recipiente. Si pensamos en regresarlo a su estado original a través de una compresión, es necesario efectuar un trabajo sobre el gas que, por el principio de la conservación de la energía, sería igual al calor que se disipa hacia el entorno. Esta restitución al estado inicial del entorno implicaría una transformación íntegra del calor en trabajo, lo que va en contra de la Segunda ley de la termodinámica.

La transferencia de calor ocasionada por una diferencia finita de temperatura constituye otro ejemplo de proceso irreversible. Consideremos una bebida enlatada fría cuya temperatura es menor que la del aire de la habitación en la que se encuentra. El flujo natural de calor iría del aire a la lata hasta alcanzar un estado de equilibrio térmico. Una forma de revertir este proceso y regresar la bebida a su temperatura inicial, es a través de refrigeración, para lo cual se requeriría de trabajo proveniente de alguna fuente externa. De este modo, si se proporciona refrigeración, el estado inicial de la bebida puede restaurarse, pero no sucede lo

mismo con los alrededores los cuales habrían incrementado su energía interna en una cantidad igual al trabajo suministrado al refrigerador. Para que estos alcanzaran sus condiciones iniciales deberían convertir la energía interna ganada íntegramente en trabajo, lo cual violaría la Segunda ley de la termodinámica.

De esto se desprende entonces, que una transferencia de calor se vuelve cada vez más reversible en la medida que la diferencia de temperatura entre los cuerpos que intercambian calor se aproxima a cero. Un proceso irreversible, por otro lado, se lleva a cabo cuando existe una transferencia de calor como resultado de una diferencia finita de temperatura entre los cuerpos.

5.3.3 Procesos interna y externamente reversibles

Considerando a los procesos reversibles como límites teóricos de los procesos que ocurren en la naturaleza y que éstos no presentan irreversibilidades, es posible hacer la siguiente clasificación:

- Un proceso es internamente reversible si dentro de las fronteras del sistema no ocurren irreversibilidades. Esto implica que el sistema pasa por la misma serie de estados de equilibrio, tanto en el proceso directo como en el inverso.
- Un proceso es externamente reversible si fuera de las fronteras del sistema no ocurren irreversibilidades. Por ejemplo, la interacción entre un sistema y un depósito térmico caracterizado por absorber o ceder calor, sin alterar su temperatura.
- Un proceso totalmente reversible es aquél en el que no existen irreversibilidades ni dentro ni fuera de las fronteras del sistema. Son procesos donde no hay transferencia de calor por diferencias finitas de temperatura, no se presentan efectos disipativos, como fricción o viscosidad, etc.

5.4 Teorema de Carnot. La escala termodinámica de temperaturas absolutas

Las máquinas térmicas son dispositivos que operan cíclicamente y utilizan un fluido de trabajo que vuelve a su estado inicial al finalizar cada ciclo.

Sería muy tentador pensar que una máquina térmica que opera exclusivamente con procesos reversibles tenga una eficiencia del 100%. El postulado de Kelvin-Planck impone una restricción para alcanzar este valor, al establecer que no es posible que todo el calor suministrado al ciclo se convierta en trabajo. Entonces, cabe preguntarse cuál es la eficiencia máxima que una máquina térmica reversible puede alcanzar. Esta interrogante fue respondida hace más de 150 años por el físico e ingeniero francés Nicolas Léonard Sadi Carnot, a través del llamado Ciclo de Carnot.

5.4.1 Ciclo de Carnot

El ciclo reversible más conocido es el concebido en 1824 por Sadi Carnot, en su afán por determinar la eficiencia máxima posible que una máquina térmica podía proporcionar. El ciclo de Carnot, conocido también como máquina térmica de Carnot consta de cuatro procesos reversibles, dos isotérmicos y dos adiabáticos.

Para modelarlo en forma más sencilla, se considera un sistema cerrado conformado por un gas ideal, contenido en un dispositivo cilindro- émbolo, el cual puede ser aislado térmicamente o puede interaccionar con depósitos térmicos. El ciclo de Carnot se describe a continuación:

- Proceso 1→2: Expansión isotérmica reversible

Durante este proceso la sustancia de trabajo tiende a disminuir su temperatura al expandirse, de tal manera que es necesario suministrarle energía en forma de calor, Q_H, para mantener la temperatura constante. Esto se consigue permitiendo la interacción térmica entre la sustancia de trabajo y un depósito térmico que se encuentra a alta temperatura, T_H.

Para este proceso:

$$\Delta u_{1\to 2} = 0, \text{ y por lo tanto, } w_{1\to 2} = -\, q_{1-2} = -\, q_H$$

Durante la expansión, el gas entrega trabajo a los alrededores, cuyo valor es:

$$w_{1\to2} = - P_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = - R\, T_H \ln \frac{v_2}{v_1}$$

- Proceso 2→3: Expansión adiabática reversible

En este proceso el sistema se aísla térmicamente de los alrededores y se expande. Como resultado, el sistema disminuye su temperatura a expensas de su energía interna.

Para este proceso:

$$\Delta u_{2\to3} = u_3 - u_2 = c_v\,(T_3 - T_2) < 0$$

La ecuación de la Primera ley de la termodinámica para el sistema cerrado se reduce a:

$$\Delta u_{2\to3} = w_{2\to3} = c_v\,(T_3 - T_2) = \frac{P_3 v_3 - P_2 v_2}{k-1}$$

Durante este proceso, el gas entrega trabajo a los alrededores.

- Proceso 3→4: Compresión isotérmica reversible

Durante la compresión, la sustancia de trabajo tiende a aumentar su temperatura de tal forma que es necesario que el sistema libere energía en forma de calor, Q_L, para mantener la temperatura constante. La energía liberada es transferida a un depósito térmico de baja temperatura, T_L.

Para este proceso:

$$\Delta u_{3\to4} = 0 \text{ , y por lo tanto, } w_{3\to4} = - q_{3-4} = q_L$$

Durante la compresión, los alrededores realizan trabajo sobre el gas. Su valor se obtiene como:

$$w_{3\to4} = - P_3 v_3 \ln \frac{v_4}{v_3} = - R\, T_L \ln \frac{v_4}{v_3}$$

- Proceso 4→1: Compresión adiabática reversible

En este proceso, el sistema se aísla térmicamente de los alrededores y se comprime. Como resultado, el sistema incrementa su temperatura, aumentando su energía interna.

Para este proceso:

$$\Delta u_{4\to1} = u_4 - u_1 = c_v\,(T_4 - T_1) > 0$$

La ecuación de la Primera ley de la termodinámica para el sistema cerrado es:

$$\Delta u_{4\to1} = w_{4\to1} = c_v\,(T_4 - T_1) = \frac{P_1 v_1 - P_4 v_4}{k-1}$$

Durante este proceso, el gas recibe trabajo de los alrededores.

En la figura 5.11 se muestran los procesos que conforman el ciclo de Carnot, así como la representación del ciclo en un diagrama V-P.

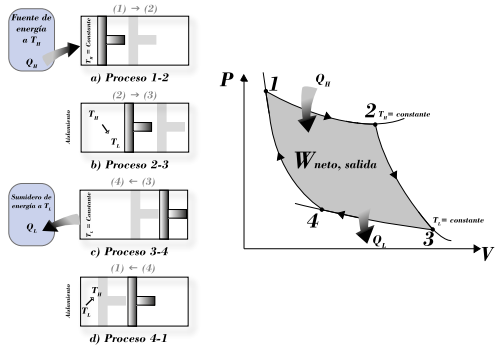


Figura 5.11. Procesos que conforman un ciclo de Carnot para una máquina térmica y su visualización en un diagrama V-P (Modificada de Bravo, Corona, Elizarraraz, Ortiz y Téllez, 2016).

5.4.2 Ciclo de Carnot inverso

En vista de que el ciclo de Carnot opera en forma reversible es posible hacerlo funcionar como refrigerador al invertir el sentido de los procesos que se llevan a cabo en una máquina térmica. Por supuesto, el ciclo de refrigeración de Carnot está formado también por procesos reversibles, solo que ahora las direcciones de las interacciones de calor y de trabajo están invertidas; es decir se absorbe calor del depósito de baja temperatura y se rechaza calor al depósito de alta temperatura, requiriendo para ello el suministro de trabajo (Fig. 5.12).

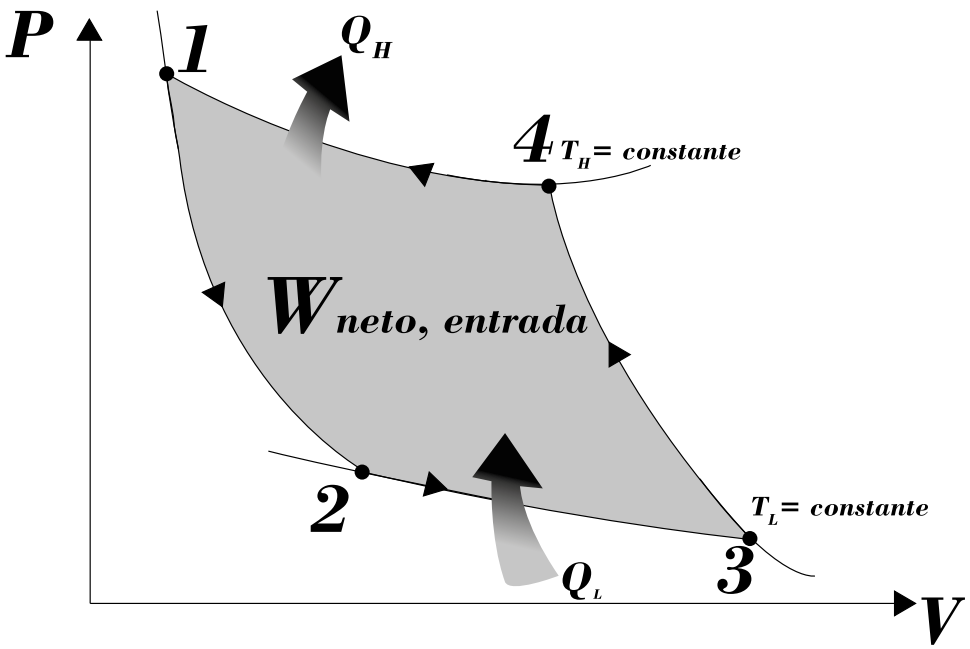


Figura 5.12. Ciclo de Carnot inverso (Modificada de Quispe, 2013).

5.4.3 Eficiencia térmica máxima

De acuerdo con la descripción de los procesos que se llevan a cabo en una máquina térmica de Carnot, es posible calcular la eficiencia térmica máxima. A partir de la definición general de la eficiencia térmica:

$$\eta = \frac{Efecto\ deseado}{Costo}$$

Se llega, en términos energéticos, a establecer que:

$$\eta = \frac{|w_n|}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_L|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_L|}{Q_H} = 1 - \frac{RT_L\ ln\frac{v_3}{v_4}}{RT_H ln\frac{v_2}{v_1}} = 1 - \frac{T_L\ ln\frac{v_3}{v_4}}{T_H\ ln\frac{v_2}{v_1}}$$

La relación entre los volúmenes se puede obtener considerando los procesos adiabáticos:

$$T_H v_2^{k-1} = T_L v_3^{k-1}$$

y

$$T_H v_1^{k-1} = T_L v_4^{k-1}$$

Al dividir ambas ecuaciones se obtiene,

$$\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1} = \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{k-1}$$

por tanto,

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}$$

Al sustituir en la expresión de la eficiencia térmica máxima, se obtiene,

$$\eta = 1 - \frac{T_L \ln\frac{v_3}{v_4}}{T_H \ln\frac{v_2}{v_1}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\eta_{máx} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

De esta manera, se demuestra que la eficiencia térmica máxima de una máquina de Carnot, depende exclusivamente de las temperaturas absolutas de los depósitos térmicos que interactúan con el sistema. Se observa que, entre mayor sea la diferencia de temperatura entre ambos depósitos térmicos, la eficiencia se incrementará. Ésta siempre será menor que uno, ya que ni T_2 puede ser nula ni T_1 infinita.

Esta relación también recibe el nombre de Eficiencia de Carnot.

5.4.4 Principios de Carnot

A partir de los dos postulados de la Segunda ley de la termodinámica (de Kelvin-Planck y de Clausius), es posible obtener dos principios muy importantes en torno a la eficiencia térmica de las máquinas reversibles (como la de Carnot) e irreversibles (reales) que se conocen como Principios de Carnot:

I. La eficiencia de una máquina térmica irreversible es siempre menor que la de una máquina térmica reversible que operan entre los mismos depósitos térmicos.
II. La eficiencia de cualquier máquina térmica reversible que opera entre los mismos depósitos térmicos es la misma.

La violación de cualquiera de estos enunciados implica la violación de la Segunda ley de la termodinámica.

Una demostración del primer principio se indica a continuación.

Considere una máquina térmica irreversible A y una máquina térmica reversible, R, que operan entre los mismos depósitos térmicos (Fig. 5.13). Si se asume que $\eta_A > \eta_R$ (contrario a lo que establece el principio), esto implicaría que $|W_A| > |W_R|$, por tanto, la máquina térmica reversible R podría funcionar como bomba de calor recibiendo trabajo de la máquina A. Pero ya que la máquina A produce más trabajo que el que requiere la bomba de calor, esta máquina produciría un trabajo extra adicional.

La transferencia de calor, Q_1, al depósito de alta temperatura implicaría que se puede prescindir de él. En términos globales se tendría un sistema cuyo único efecto sería convertir calor en trabajo con un solo depósito térmico, violando el postulado de Kelvin-Planck.

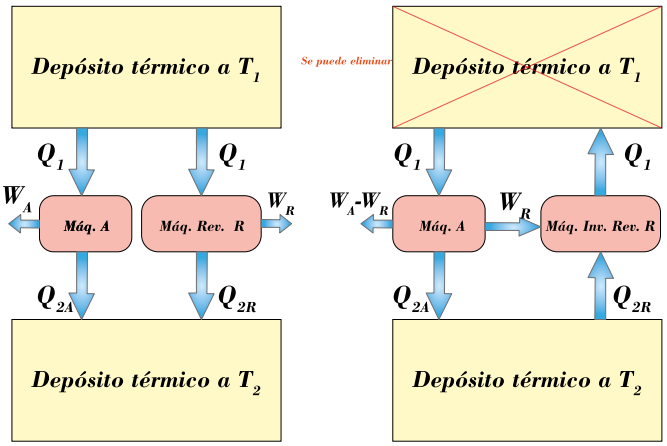


Figura 5.13. Demostración del primer principio de Carnot.

5.4.5 Escala Termodinámica de temperatura

De acuerdo con el segundo principio de Carnot, las eficiencias de todas las máquinas de Carnot que operan entre los mismos depósitos térmicos, independientemente del tipo de sustancia de trabajo que se utilice, son iguales. Esto significa que la eficiencia es una función solamente de las temperaturas de ambos depósitos. Este hecho establece las bases para definir una escala de temperatura absoluta, a la cual denominamos escala termodinámica.

Supongamos el arreglo de tres máquinas térmicas reversibles (Fig. 5.14):

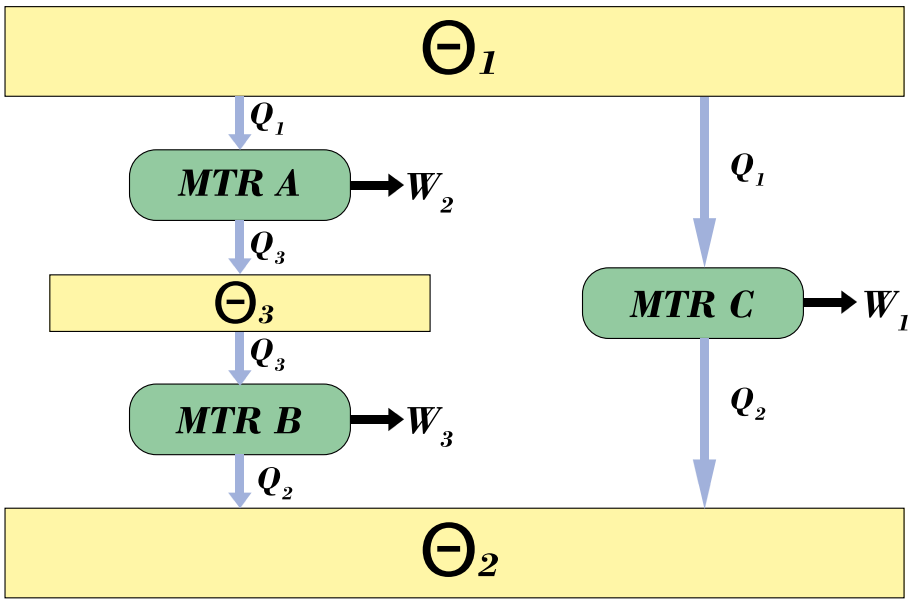


Figura 5.14. Arreglo de tres máquinas térmicas reversibles.

Debido a que la eficiencia de Carnot sólo depende de las temperaturas de la fuente (A) y del sumidero (B):

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{Q_B}{Q_A} = \phi(\Theta_B, \Theta_A)$$

Al aplicar esta relación a las tres máquinas ilustradas en la figura anterior, se tiene que:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \phi(\Theta_1, \Theta_2)$$

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \phi(\Theta_1, \Theta_3)$$

$$\frac{Q_3}{Q_2} = \phi(\Theta_3, \Theta_2)$$

En virtud de que:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_1}{Q_3}\frac{Q_3}{Q_2}$$

Esto implica, entonces, que:

$$\phi(\Theta_1, \Theta_2) = \phi(\Theta_1, \Theta_3) \times \phi(\Theta_3, \Theta_2)$$

Pero ya que la relación funcional del lado izquierdo sólo depende de Θ_1 y de Θ_2, pero no de Θ_3, el producto de las relaciones del lado derecho debe ser independiente también de Θ_3. Esto lleva a sugerir las relaciones siguientes:

$$\phi\,(\Theta_1, \Theta_3) = \frac{\zeta\,(\Theta_1)}{\zeta\,(\Theta_3)}$$

$$\phi(\Theta_3, \Theta_2) = \frac{\zeta\,(\Theta_3)}{\zeta\,(\Theta_2)}$$

De esta manera, $\zeta(\Theta_3)$, se cancelará al realizar el producto, y, por lo tanto:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \phi\,(\Theta_1, \Theta_2) = \frac{\zeta\,(\Theta_1)}{\zeta\,(\Theta_2)}$$

Hay algunas relaciones funcionales que satisfacen esta ecuación. La función más simple es que:

$$\zeta\,(\Theta_1) = \Theta_1 \quad \text{y que } \zeta\,(\Theta_2) = \Theta_2$$

en consecuencia:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Theta_1}{\Theta_2}$$

De esta manera, la eficiencia de Carnot toma la forma siguiente:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

Es decir, se admite una relación lineal entre Q y Θ.

Así, es factible determinar una temperatura Θ_1 cualquiera al conocer las transferencias de calor en los depósitos y la temperatura Θ_2:

$$\Theta_1 = \Theta_2\left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)$$

Si la temperatura $\Theta_2$se elige como la del punto triple del agua (pt), o sea, 273.16 [K], la temperatura Kelvin queda definida como:

$$\Theta = 273.16\,\left(\frac{Q}{Q_{pt}}\right)$$

En esta escala, Q, cumple el papel de una propiedad termométrica con la ventaja de que $\frac{Q}{Q_{pt}}$ es independiente de la naturaleza del sistema.

En el caso de un gas ideal que realiza un ciclo de Carnot tenemos que:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Esto implica, entonces, que:

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Como las dos escalas poseen el mismo punto fijo (punto triple del agua), se concluye que ambas escalas coinciden plenamente y, por lo tanto:

$$\Theta = T$$

Es decir, la escala termodinámica de temperatura coincide con la escala del gas ideal.

5.5 La desigualdad de Clausius como consecuencia de la Segunda ley de la termodinámica

Esta desigualdad surge como consecuencia de la Segunda ley de la termodinámica. Es válida para todos los ciclos posibles sean reversibles o irreversibles. Para su deducción es conveniente partir del funcionamiento de una máquina térmica de Carnot que opera entre las temperaturas T_A (la temperatura de la fuente) y T_B (la temperatura del sumidero), como se ilustra en la figura 5.15.

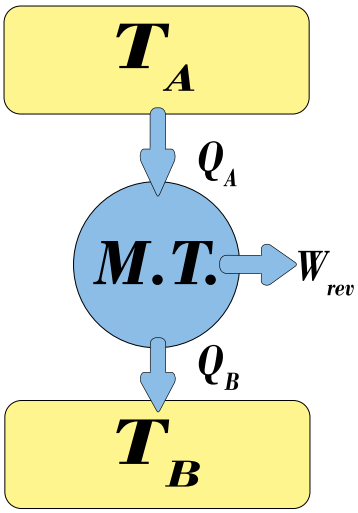


Figura 5.15. Máquina térmica de Carnot.

Para el ciclo, la transferencia neta de calor es mayor que cero:

$$\oint \quad \delta Q = Q_A - Q_B > 0$$

A partir de la definición de la escala de temperatura absoluta y en vista de que el ciclo es reversible,

$$\oint \quad \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_A}{T_A} - \frac{Q_B}{T_B} = 0$$

Si la máquina térmica operara en forma irreversible, se cumplirían las siguientes desigualdades:

$$W_{irrev} < W_{rev}$$

$$Q_A - Q_{B\,irrev} < Q_A - Q_{B\,rev}$$

$$Q_{B\,irrev} > Q_{B\,rev}$$

En consecuencia, para la máquina térmica irreversible también se cumple que,

$$\oint \quad \delta Q = Q_A - Q_{B\,irrev} > 0$$

Por lo tanto,

$$\oint \quad \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_A}{T_A} - \frac{Q_{B\,irrev}}{T_B} < 0$$

En conclusión, en cualquier ciclo, se cumple que:

$$\oint \quad \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Esta integral es denominada desigualdad de Clausius. La igualdad corresponde a ciclos reversibles, mientras que la desigualdad se cumple para ciclos irreversibles.

5.6 Entropía

La observación de la naturaleza nos permite percatarnos de que los procesos que ocurren en ella tienen cierta direccionalidad. Por otra parte, se ha establecido que los procesos termodinámicos reversibles son aquellos que le permiten obtener el mayor rendimiento posible de muchos de los dispositivos, entre ellos, los utilizados en el campo de la ingeniería. Desde este punto de vista, parece muy razonable pensar en la existencia de una propiedad termodinámica que, además, de proporcionar información sobre la direccionalidad de los procesos, nos indique qué tan alejados están de comportarse como ideales y de qué manera se pueden llevar a cabo modificaciones para obtener el mayor beneficio posible de ellos.

El nombre de esta propiedad, llamada entropía, fue concebido por Rudolph Clausius en 1865, a raíz de los trabajos de Sadi Carnot sobre el cuestionamiento de cuál es la mayor eficiencia que una máquina térmica puede proporcionar. El término procede del griego ἐντροπία, que significa transformación, y se ubica en el mismo nivel de importancia que la energía.

En 1877, Ludwig Boltzmann conceptualizó la entropía en términos del comportamiento molecular. De acuerdo con el concepto molecular de la entropía, existen un mayor número de configuraciones moleculares cuando un sistema posee mayor entropía y es más desordenado, que cuando tiene una menor entropía, lo cual significa mayor orden molecular. Por ello se afirma que la entropía es una medida del orden o desorden molecular de un sistema.

Se puede extrapolar la concepción molecular de Boltzmann a sistemas macroscópicos. Desde un punto de vista macroscópico, en un sistema cerrado, por ejemplo, la transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores puede llevarse a cabo mediante una transferencia de trabajo y/o de calor. Sin embargo, se observa que si uno suministra energía en forma de trabajo a un fluido utilizando para ello una hélice que gire, las moléculas en el eje se comportan de forma muy ordenada en el sentido de que giran en la misma dirección y poseen la misma velocidad angular. Esto también se observa si el suministro de energía al fluido es mediante trabajo eléctrico a través de un resistor. El flujo de electrones sigue una dirección preferencial, indicando que se manifiesta cierto orden en el proceso. Por otra parte, si la transferencia de energía al sistema es mediante calor, el cual se asocia con la temperatura, que representa un movimiento aleatorio y caótico de las moléculas, se tiene una forma más desordenada de energía que en el caso del trabajo. De acuerdo con Boltzmann, sólo el calor tiene efecto sobre el cambio de entropía que experimenta un sistema al llevarse a cabo un proceso termodinámico.

En términos concretos, la definición de la entropía está basada en la desigualdad de Clausius, que establece matemáticamente lo siguiente:

$$\oint \frac{\delta q}{T} \leq 0$$

Esta expresión indica que en un ciclo termodinámico la suma de los cocientes $\frac{\delta q}{T}$ no puede ser mayor que cero. La igualdad se cumple cuando se trata de un ciclo reversible, y la desigualdad, cuando el ciclo es irreversible.

La entropía, ds, se define, precisamente, como el integrando de la expresión anterior:

$$ds = \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{rev}$$

El cambio de entropía de un sistema durante un proceso se puede determinar al integrar la ecuación anterior entre un estado inicial y un estado final,

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{rev}$$

Esta expresión da el valor del cambio de entropía sólo si la integración se aplica a una trayectoria reversible entre los dos estados termodinámicos. Por lo tanto, si el proceso es irreversible, se debe proponer un proceso reversible que lleve al sistema, desde el mismo estado inicial, al mismo estado final que para el proceso irreversible y, a continuación, aplicar la ecuación anterior para determinar el cambio de entropía. Debido a que la entropía es una función de estado, su variación entre dos estados termodinámicos tiene el mismo valor, tanto si la transformación es reversible, como irreversible.

Ejemplo.

Un tanque rígido y aislado está dividido en dos partes iguales mediante un diafragma. La parte izquierda que tiene un volumen de 9 [L], contiene aire a una presión de 2.8 [bar] y 298 [K]. En la sección derecha se ha hecho el vacío. A continuación, el diafragma se rompe y el gas se distribuye en todo el volumen del recipiente. Determine el cambio de entropía en este proceso de expansión.

Solución.

En la figura 5.16 se muestra el proceso que se lleva a cabo.

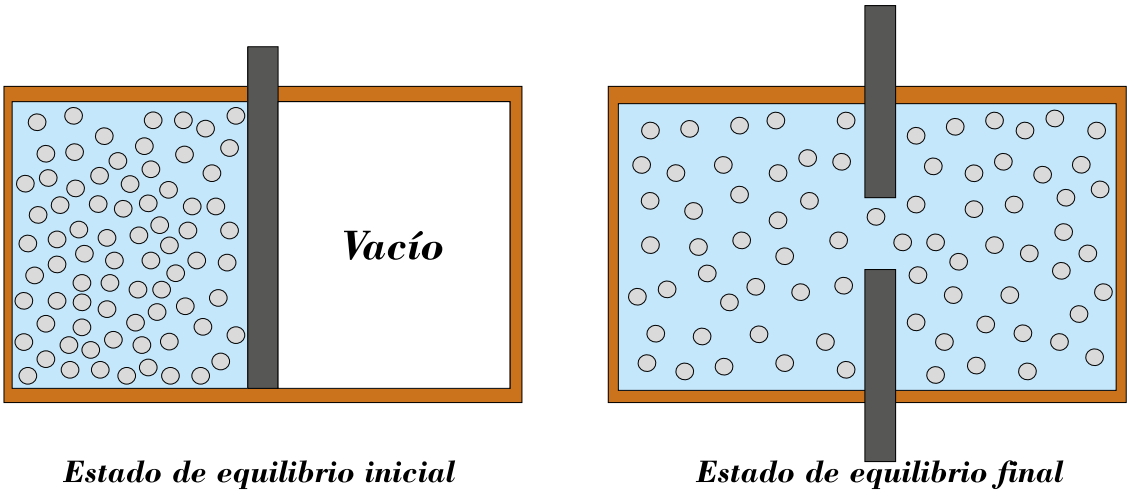


Figura 5.16. Proceso de expansión libre (Modificada de Rivera, 2018).

Debido a que cuando se rompe el diafragma el aire irrumpe precipitadamente hacia la sección derecha, manifestándose efectos de fricción y turbulencia, el proceso se asume como irreversible. La transferencia de calor entre el sistema y los alrededores vale cero, así como el trabajo, de tal manera que la Primera ley de la termodinámica establece que:

$$\Delta u = 0; \text{ es decir, } u_1 = u_2$$

En virtud de que el proceso es irreversible, no se puede aplicar la expresión que da el cambio de entropía para un proceso reversible. Así pues, se debe proponer un proceso reversible que lleve al sistema desde el mismo estado inicial hasta el mismo estado final que en el proceso irreversible. Un proceso alterno podría ser que el aire realizara un proceso de expansión isotérmica reversible, mediante un dispositivo cilindro-émbolo, cuyas paredes fueran diatérmicas. Para este proceso, el calor involucrado se calcula como:

$$\delta q_{rev} = \delta w_{rev} = RT \frac{dv}{v}$$

Y el cambio de entropía específica se determina como:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = R \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

Es decir,

$$\Delta s = R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Para determinar el cambio de entropía total se debe obtener la masa del aire, y esto se puede hacer a partir de las condiciones iniciales,

$$m = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{2.8x10^5\ [Pa]\ (9x10^{-3}\ [m^3])}{287\ [\frac{J}{k_g K}]\ (298\ [K])} = 0.02946\ [kg]$$

Por lo tanto,

$$\Delta S = m\Delta s = mR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.02946\ [kg]\ (287\ [\frac{J}{k_g K}])\ \ln 2 = 5.862\ [\frac{J}{K}]$$

Es decir, la entropía se crea en el proceso.

Otro procedimiento alternativo para resolver el problema sería proponer que el gas se expandiera primero isobárica y reversiblemente hasta el volumen final y, después, mediante un proceso isométrico, el gas evolucionara hasta las condiciones finales.

En el ejemplo precitado, la entropía del universo se incrementó y su valor corresponde al cambio de entropía del sistema, ya que el proceso es adiabático.

5.7 La entropía como propiedad de la sustancia. Principio del incremento de la entropía

La entropía es una función de estado; es decir, constituye una propiedad de un sistema. La demostración de esta aseveración se puede hacer a partir del análisis del ciclo reversible (Fig. 5.17).

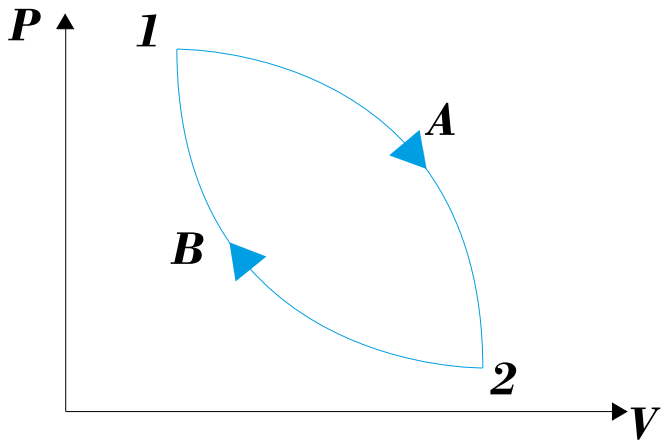


Figura 5.17. Ciclo reversible para demostrar que la entropía es una propiedad (Modificada de FENÓMENOS DE TRANSPORTE UNET, s.f).

El ciclo se puede descomponer en dos procesos, cada uno de ellos reversible: el proceso 1 a 2 por la trayectoria A, y el proceso 2 a 1 por la trayectoria B. La suma de los cambios de entropía asociados a cada uno de ellos da el cambio total de entropía para el ciclo:

$$\int_{1-A}^{2} \frac{\delta Q_R}{T} + \int_{2-B}^{1} \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

Pero ya que el proceso B es reversible, puede invertir su dirección y la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\int_{1-A}^{2} \frac{\delta Q_R}{T} - \int_{1-B}^{2} \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

O bien:

$$\int_{1-A}^{2} \frac{\delta Q_R}{T} = \int_{1-B}^{2} \frac{\delta Q_R}{T}$$

La conclusión que se obtiene de este resultado es que la $\int \frac{\delta Q_R}{T}$ sólo depende de los estados inicial y final del proceso. Es decir, existe una función de estado del sistema denominada entropía cuya variación en un proceso reversible de un estado 1 a un estado 2 está determinada por la expresión:

$$\int_{1}^{2} \frac{\delta Q_R}{T} = S_2 - S_1$$

Esto significa que, en un ciclo reversible, no hay producción neta de entropía.

Si los estados de equilibrio del sistema están infinitamente próximos, la ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{\delta Q_R}{T} = dS$$

Ecuación que se puede integrar para determinar el cambio total de entropía durante el proceso.

Las unidades de la entropía total, S, y de la entropía específica, s, en el Sistema Internacional de Unidades, son las siguientes:

$$[S]_u = [\frac{J}{K}] \; ; \; [s]_u = [\frac{J}{k_g K}]$$

Como se comentó antes, en vista de que la entropía es una propiedad termodinámica, su variación desde un estado inicial a un estado final debe tener el mismo valor, independientemente de la trayectoria que se elija.

La entropía, cuantitativamente, nos provee información acerca de la direccionalidad de los procesos y de su naturaleza reversible o irreversible. Este conocimiento es posible gracias a la determinación de lo que se conoce como cambio de entropía del universo, entendiendo como universo la suma del sistema termodinámico y sus alrededores. El ejemplo que aparece a continuación ilustra estas aseveraciones.

Ejemplo.

a) Determine los cambios de entropía del sistema, de los alrededores y del universo para cada uno de los procesos siguientes.
   I. Expansión adiabática reversible.
   II. Expansión adiabática irreversible.

b) Compare cómo varía la energía interna final del sistema en la expansión adiabática reversible con respecto a la expansión adiabática irreversible. Analice cómo interpretar estos resultados si el sistema fuese un gas ideal.

Solución.

a)

I. En vista de que no hay transferencia de calor entre el sistema y los alrededores, el cambio de entropía de estos, ΔS_a, vale cero:

$$\Delta S_a = 0$$

Ya que el proceso es adiabático reversible, el cambio de entropía del sistema, ΔS_s, está dado por:

$$\Delta S_s = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_R}{T}$$

Pero ya que en este proceso no existen irreversibilidades, el cambio de entropía del sistema también vale cero, $\Delta S_s = 0$. Así que el cambio de entropía del universo, ΔS_u, es:

$$\Delta S_u = \Delta S_s + \Delta S_a = 0$$

Así pues, se concluye que, en un proceso adiabático reversible, el cambio de entropía del sistema, de los alrededores y del universo valen cero. Los procesos que ocurren a entropía constante se denominan isentrópicos.

II. En la expansión adiabática irreversible y de acuerdo con la desigualdad de Clausius, el cambio de entropía del sistema se expresa como:

$$\Delta S_s = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{IR}}{T}$$

Ya que el proceso es adiabático:

$$S_2 - S_1 > 0$$

o bien:

$$S_2 > S_1$$

Y el cambio de entropía del universo es mayor que cero:

$$\Delta S_u = \Delta S_s + \Delta S_a > 0$$

En consecuencia, en un proceso adiabático irreversible, la entropía del sistema aumenta, la del universo vale cero, y por lo tanto, la entropía del universo se incrementa.

b) A partir de la ecuación de la Primera ley de la termodinámica, aplicada a la expansión adiabática reversible, se tiene que:

$$(\Delta U)_{AR} = U_{2R} - U_1 = W_{AR}$$

donde AR indica adiabático reversible y U_{2R} es la energía interna del sistema en el estado final.

Para la expansión adiabática irreversible, AIR, se tiene que:

$$(\Delta U)_{AIR} = U_{2IR} - U_1 = W_{AIR}$$

Sin embargo, como el trabajo de expansión es mayor en el proceso reversible que en el irreversible, se infiere que:

$$U_{2R} < U_{2IR}$$

Es decir, la energía interna del estado final en el proceso adiabático reversible disminuiría más que en el irreversible. Si el sistema fuese un gas ideal, su temperatura final disminuiría más para el proceso reversible que para el irreversible, lo cual indicaría que el gas se expande más entregando una mayor cantidad de trabajo a los alrededores.

Otro enfoque que haría patente que la entropía es una propiedad consiste en verificar que satisface el requisito de ser una diferencial exacta. A partir de la definición de entropía y de la ecuación de la primera ley de la termodinámica:

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}\, dV$$

Ya que dU es una diferencial exacta que depende de V y de T:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Al sustituir esta ecuación en la anterior, se obtiene:

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT\right] + \frac{P}{T}\, dV$$

o bien:

$$dS = \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right] dV + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = M\, dV + N dT$$

Al derivar las funciones M y N, con respecto a T y a V, respectivamente, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T\, \partial V}\right) - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T\, \partial V}\right)$$

Para que ambas derivadas sean iguales, se debe cumplir que:

$$-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T^2} = 0$$

o sea:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

Ecuación válida para un gas ideal, ya que la energía interna sólo depende de la temperatura, demostrando así que la entropía es una propiedad.

Como corolario se puede establecer que la desigualdad de Clausius:

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

implica que el sistema adopta únicamente aquellos estados para los cuales la entropía crece o se mantiene constante. Si el proceso es adiabático:

$$S_2 - S_1 \geq 0$$

lo cual indica que en un sistema aislado la entropía crece (procesos irreversibles) o en el límite, permanece constante (procesos reversibles).

Como los procesos reversibles no ocurren naturalmente se llega a la conclusión de que en todo proceso irreversible que tiene lugar en un sistema aislado, la entropía total siempre aumenta. Si se considera el

universo como un sistema aislado, su entropía crece constantemente a raíz de los procesos espontáneos (irreversibles) que ocurren en él. En resumen, las dos leyes de la termodinámica se pueden expresar de la manera siguiente:

I. La energía del universo es constante.
II. La entropía del universo tiende a alcanzar un valor máximo.

5.8 Balance de entropía en sistemas cerrados y abiertos

El cambio de entropía en un sistema cerrado se debe, fundamentalmente, a dos factores: el primero, asociado con la transferencia de calor que se lleva a cabo entre un sistema y sus alrededores y, el segundo, a la generación de entropía que surge dentro del mismo sistema debido a las irreversibilidades del proceso. Es decir:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{gen}$$

El término de la izquierda corresponde al cambio de entropía del sistema. El término inicial de la derecha contabiliza la entropía asociada con la transferencia de calor entre el sistema y los alrededores (llamada también flujo de entropía) y el último es la contribución debida a la generación de entropía durante el proceso. Este último término, puede ser visualizado como una medida del carácter irreversible del proceso.

Es común que la transferencia de calor se efectúe entre uno o varios depósitos térmicos y un sistema. Bajo estas condiciones, el balance de entropía es:

$$S_2 - S_1 = \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} + S_{gen}$$

El cambio de entropía asociado con un depósito térmico, dt, es el cociente del calor intercambiado con el sistema, Q, entre la temperatura del mismo depósito, T:

$$\Delta S_{dt} = \frac{Q}{T}$$

Es importante puntualizar que si el depósito térmico absorbe calor del sistema, el signo de Q debe ser positivo, mientras que, si lo suministra, debe ser negativo. En otras palabras, el depósito térmico incrementa su entropía cuando absorbe calor y la disminuye si lo pierde.

Debido a que muchos de los dispositivos termodinámicos funcionan utilizando algún gas como sustancia de trabajo, es conveniente evaluar el cambio de entropía que experimenta tal fluido en dichos procesos. El siguiente es un balance de entropía con gases ideales en sistemas cerrados.

A partir de la ecuación de la Primera ley de la termodinámica aplicada a un proceso reversible en un sistema cerrado:

$$du = \delta q + \delta w$$

Pero ya que: $\delta q = Tds$ y $\delta w = - Pdv$,

$$du = Tds - Pdv$$

o bien:

$$Tds = du + Pdv \quad \text{.....(1)}$$

Se puede generar otra ecuación similar a ésta, considerando la relación entre la entalpía específica y la energía interna específica:

$$h = u + Pv$$

o bien:

$$dh = du + Pdv + vdP$$

Al despejar du de esta ecuación y sustituir en la ecuación (1) resulta que:

$$Tds = dh - vdP \quad \text{.....(2)}$$

Al despejar ds de ambas ecuaciones (1) y (2) y tomando en consideración que du = c_vdT y dh = c_pdT, se obtiene:

$$ds = c_v\frac{dT}{T} + \frac{P}{T}\,dv$$

y

$$ds = c_p\frac{dT}{T} - \frac{v}{T}\,dP$$

Al integrar entre un estado inicial y un estado final, considerando las capacidades térmicas específicas constantes, y con base en la ecuación del gas ideal, Pv = RT:

$$\int_1^2 ds = c_v \int_1^2 \frac{dT}{T} + R\int_1^2 \frac{dv}{v}$$

$$\int_1^2 ds = c_p \int_1^2 \frac{dT}{T} - R\int_1^2 \frac{dP}{P}$$

Para finalmente obtener:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_v \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{v_2}{v_1}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_p \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1}$$

Estas dos ecuaciones son sustanciales ya que permiten determinar el cambio de entropía en procesos con gases ideales para sistemas cerrados, en función de las propiedades P, v y T, de los dos estados termodinámicos.

En cuanto al balance de entropía en sistemas abiertos, aparte de lo establecido para sistemas cerrados, habría que considerar un término adicional que se refiere a la entropía que acompaña al fluido que entra y sale del volumen de control. Hay que recordar el hecho de que la masa que fluye contiene tanto energía como entropía. La explotación de un yacimiento petrolero constituye un ejemplo de un sistema abierto.

El balance de entropía para un sistema de este tipo, se expresa como:

$$\frac{dS_{vc}}{dt} = \sum \frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \dot{S}_{genvc}$$

El término a la izquierda de la igualdad representa la rapidez del cambio de entropía en el volumen de control; el primer término de la derecha corresponde a la rapidez de transferencia de entropía asociada a la transferencia de calor desde o hacia un depósito térmico; el segundo y el tercer términos representan la rapidez del transporte de entropía asociada a los fluidos de entrada (e) y de salida (s) del volumen de control, y el último, se refiere a la rapidez de generación de entropía dentro del volumen de control, debido a las irreversibilidades. Las unidades en el S.I. de cada uno de los términos es $[\frac{W}{K}]$.

Si el proceso es de flujo estable, no hay variación de entropía dentro del volumen de control y la ecuación se reduce a:

$$\sum \frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \dot{S}_{genvc} = 0$$

Si se despeja la rapidez de generación de entropía:

$$\dot{S}_{genvc} = \sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e - \sum \frac{\dot{Q}_i}{T_i}$$

Esta ecuación permite calcular la entropía generada en un proceso para un sistema abierto.

Ejemplo.

Cierta cantidad de vapor de agua sufre un proceso de compresión de flujo estable a 1.0 [bar], 100 [^{0}C], y sale a 10 [bar] y 200 [^{0}C]. El trabajo suministrado al compresor es 400 $[\frac{kJ}{kg}]$, y las energías cinética y potencial del fluido son despreciables. El ambiente se encuentra a una temperatura de 27 [^{0}C]. Determine:

a) La transferencia de calor.

b) El cambio de entropía del fluido a su paso por el compresor.

c) El cambio de entropía del universo. Indique si el proceso de compresión es reversible, irreversible o imposible.

Solución.

a) El vapor de agua a la entrada y a la salida del compresor es sobrecalentado. Las entalpías y entropías de entrada (1) y salida (2) son:

$$h_1 = 2676.2\ [\tfrac{kJ}{kg}]\ ,\ s_1 = 7.3614\ [\tfrac{kJ}{kgK}]\ ;\ h_2 = 2827.9\ [\tfrac{kJ}{kg}]\ ,\ s_2 = 6.6940\ [\tfrac{kJ}{kg\ K}]$$

La transferencia de calor se obtiene a partir de la ecuación de la Primera ley de la termodinámica para el sistema abierto:

$$q + w = [\tfrac{1}{2}(\vec{v}_2^{\,2} - \vec{v}_1^{\,2}) + g\,(z_2 - z_1) + (u_2 - u_1) + (P_2 v_2 - P_1 v_1)]$$

Ya que las variaciones de energía cinética y potencial son despreciables y la suma de la energía interna y el producto Pv es la entalpía, la ecuación se reduce a:

$$q = (h_2 - h_1) - w = (2827.9 - 2676.2)[\tfrac{kJ}{kg}]\ -\ 400\ [\tfrac{kJ}{kg}]\ =\ -\ 248.3\ [\tfrac{kJ}{kg}]$$

b) El cambio de entropía del fluido es:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = (6.6940 - 7.3614)\ [\tfrac{kJ}{kg\ K}] = -\ 0.6674\ [\tfrac{kJ}{kgK}]$$

c) Antes de calcular el cambio de entropía del universo, es necesario obtener el cambio de entropía de los alrededores, Δs_a:

$$\Delta s_a = \frac{q}{T_a} = +\frac{248.3\ [\frac{kJ}{kg}]}{300.15\ [K]} = +\ 0.8273\ [\tfrac{kJ}{kgK}]$$

Valor positivo, ya que los alrededores absorben el calor perdido por el fluido durante la compresión.

Así, el cambio de entropía del universo es:

$$\Delta s_u = \Delta s + \Delta s_a = (-\ 0.6674 + 0.8273)\ [\tfrac{kJ}{kgK}] = +\ 0.16\ [\tfrac{kJ}{kgK}] > 0$$

Lo cual indica que el proceso de compresión es irreversible o real.

5.8.1 Aplicación del concepto de entropía en las Geociencias.

El concepto de entropía es tan importante que su aplicación se ha extendido a varias disciplinas o campos del conocimiento y, entre ellas, las Ciencias de la Tierra. El ejemplo que se muestra a continuación ilustra la aplicación de la entropía en un fenómeno que ocurre cotidianamente.

Ejemplo.

La temperatura media del Sol y de la Tierra es de 5400 [K] y 290 [K], respectivamente, mientras que la constante solar; es decir, la intensidad de luz solar que llega a la órbita terrestre, es de 1.3 [kW/m^2]. Determine:

a) La potencia total de luz solar que llega a la Tierra.

b) La tasa neta de aumento de entropía que experimenta la Tierra debido a la radiación solar.

c) La tasa neta de decrecimiento de entropía que experimenta el Sol debido a la radiación solar terrestre.

Solución.

a) Potencia total de luz solar que llega a la Tierra

Si consideramos a nuestro planeta como una esfera de radio r= 6.37 x10^6 [m], el área que intercepta la energía solar es:

$$A = \pi r^2 = \pi(6.37x10^6\ [m])^2 = 1.275x10^{14}\ [m^2]$$

y la potencia total de luz solar que llega a la Tierra:

$$P = (A)(I)$$

$$P = (1.275x10^{14}\ [m^2])\left(1300\ [\frac{W}{m^2}]\right)$$

$$P = 1.66x10^{17}\ [W]$$

b) Tasa neta de aumento de entropía que experimenta la Tierra debido a la radiación solar.

Para obtener el cambio de entropía que experimenta la Tierra, ésta se considera como un depósito térmico, dt, cuya rapidez de cambio de entropía está dada por:

$$\Delta\dot{S}_{dt} = \frac{\dot{Q}}{T}$$

En donde $\dot{Q}$ es el flujo de calor que recibe y T es la temperatura media de la misma.

Como el flujo de calor equivale a la potencia total de luz solar que llega a la Tierra, la rapidez del cambio de entropía es:

$$\Delta\dot{S}_{dt} = \frac{1.66x10^{17}[\frac{J}{s}]}{290\ [K]} \qquad \Delta\dot{S}_{dt} = 5.72x10^{14}\ [\frac{J}{K\ s}]$$

Lo que significa que la tasa neta de aumento de entropía que experimenta la Tierra es de $5.72x10^{14}\ [\frac{J}{K}]$ por segundo $[\frac{J}{K\ s}]$.

c) Tasa neta de decrecimiento de entropía que experimenta el Sol debido a la radiación solar terrestre.

La razón de cambio de la entropía en el sol se obtiene de la manera siguiente:

$$\Delta\dot{S}_{dt} = -\frac{1.66x10^{17}[\frac{J}{s}]}{5400\ [K]} \qquad \Delta\dot{S}_{dt} = -3.074\ x10^{13}\ [\frac{J}{K\ s}]$$

Es decir, la tasa neta de decrecimiento de entropía es de $-3.074\ x10^{13}\ [\frac{J}{K}]$ por segundo $[\frac{J}{K\ s}]$.

Si se considera el proceso del ejemplo anterior en conjunto, se observa que la entropía se genera, de acuerdo con lo establecido para un proceso de tipo irreversible.

5.9 Conclusiones

La Segunda ley de la termodinámica es una de las más importantes en Física. Mientras que la primera establece que la energía se conserva en cualquier proceso, independientemente de que se lleve a cabo o no, la segunda proporciona un criterio para establecer qué dirección sigue, mediante la determinación de la entropía. La Segunda ley también afirma que la energía tiene calidad, además de cantidad.

En las máquinas térmicas, por ejemplo, donde la eficiencia térmica es menor que la unidad, se puede visualizar que, debido a que el trabajo obtenido es menor que el calor suministrado, el primero posee una mayor calidad que el segundo.

Desde el punto de vista histórico, la segunda ley se descubrió antes que la primera, durante un período muy importante para la humanidad, en el cual se inició el desarrollo las máquinas térmicas. Estos

dispositivos, que operan en forma cíclica más que mediante procesos aislados, funcionan indefinidamente con la condición de que intercambien calor con, al menos, dos depósitos térmicos.

La entropía, que se deriva a partir del teorema de Clausius, es una función de estado: depende sólo de los estados que caracterizan al sistema y no de la trayectoria que éste sigue para llevar a cabo el proceso. Por lo tanto, en un proceso cíclico, la entropía del sistema al inicio debe ser igual que al final, independientemente de si el proceso es reversible o irreversible.

A diferencia de la energía, la entropía es creada en los procesos naturales o irreversibles. Una reducción en la producción de entropía da lugar a procesos más eficientes. Es por ello que los procesos reversibles (ideales) son aquellos de los cuales podemos obtener la mayor cantidad de trabajo útil. El cálculo del cambio de entropía del universo es un parámetro muy útil que nos habla del grado de irreversibilidad que caracteriza a un proceso. Es tarea de la ingeniería generar procesos que sean lo más eficientes posibles, a través de dispositivos que generen menos energía no útil, con un consiguiente incremento en su eficiencia.

La Segunda ley de la termodinámica tiene validez universal. Su aplicación en los diversos fenómenos que ocurren en la Tierra, por ejemplo, son una prueba palpable de la utilidad que tiene en la interpretación de dichos fenómenos y como parte importante del conocimiento científico.

5.10 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. Ley de la termodinámica que permite predecir la direccionalidad de un proceso.
   a) Primera ley
   b) Ley cero
   c) Segunda ley
   d) Tercera ley

2. Característica de una máquina térmica.
   a) Convierte trabajo en calor
   b) Trabaja con un solo depósito térmico
   c) Absorbe calor de un sumidero
   d) Convierte parte del calor absorbido en trabajo

3. Característica de un depósito térmico.
   a) Funciona bajo condiciones adiabáticas
   b) Su tamaño es microscópico
   c) Funciona bajo condiciones isotérmicas
   d) Intercambia energía en forma de trabajo

4. Postulado aplicable a los refrigeradores y a las bombas de calor.
   a) De Kelvin-Planck
   b) De Clausius
   c) De Joule
   d) De Rankine

5. La eficiencia de una máquina térmica que opera según un ciclo de Carnot entre una fuente a temperatura T_A y un sumidero a temperatura T_B se obtiene mediante.
   a) $1 - \frac{T_A}{T_B}$
   b) $\frac{T_A - T_B}{T_B}$
   c) $\frac{T_B}{T_A} - 1$
   d) $\frac{T_A - T_B}{T_A}$

6. Valores que puede adoptar la eficiencia térmica.
   a) Entre cero y uno
   b) Entre cero e infinito
   c) Mayor que uno y menor que dos
   d) Entre uno e infinito

7. Una máquina de Carnot recibe 500 [kJ] de calor de una fuente que se encuentra a una temperatura desconocida y libera 200 [kJ] a un sumidero a 20 [^{0}C]. La temperatura de la fuente es:
   a) 293.15 [K]
   b) 423.20 [K]
   c) 634.25 [K]
   d) 732.88 [K]

8. Los componentes que conforman un ciclo de refrigeración por compresión de vapor son:
   a) bomba, caldera, turbina, condensador
   b) condensador, compresor, bomba, válvula de expansión
   c) compresor, condensador, válvula de expansión, evaporador
   d) caldera, turbina, válvula de expansión, condensador

9. Un refrigerador extrae 500 [kJ] de calor del espacio refrigerado y transfiere 600 [kJ] al depósito de alta temperatura. El valor del coeficiente de rendimiento es.

a) $\frac{1}{5}$

b) 5

c) $\frac{5}{6}$

d) $\frac{6}{5}$

10. Expresión de la desigualdad de Clausius aplicable a cualquier ciclo termodinámico.

a) $\oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0$

b) $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$

c) $\oint \frac{\delta Q}{T} > 0$

d) $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

11. El valor de $\oint \frac{\delta Q}{T}$ para una máquina térmica de Carnot es.

a) $\frac{5}{2}$

b) $\frac{2}{5}$

c) 0.68

d) 0

12. El valor de $\oint \frac{\delta Q}{T}$ para una máquina térmica irreversible o real es.

a) < 0

b) 0

c) > 0

d) Entre 0 y 1

13. Propiedad termodinámica asociada con el número de configuraciones atómicas o moleculares que un sistema puede adoptar.

a) Entropía

b) Entalpía

c) Presión

d) Volumen

14. Definición de entropía.

a) dS = $\left(\frac{\delta W}{T}\right)_{rev}$

b) dS = $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irrev}$

c) dS = $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}$

d) dS = $\left(\frac{\delta W}{T}\right)_{irrev}$

15. Unidades de la entropía específica en el Sistema Internacional de Unidades.

a) $\frac{J}{kg}$

b) $\frac{J}{K}$

c) $\frac{J}{kg\,K}$

d) $\frac{J}{m^3}$

16. Para un proceso irreversible se cumple que el cambio de entropía del universo es.

a) > 0

b) < 0

c) $= 0$

d) ≤ 0

17. Propiedad termodinámica que se mantiene constante en un proceso adiabático reversible.

a) Entalpía

b) Energía interna

c) Entropía

d) Presión

18. Expresión que permite determinar el cambio de entropía de un depósito térmico que se encuentra a la temperatura T cuando intercambia calor con un sistema.

a) $\pm \frac{T}{Q}$

b) $\pm \frac{Q}{T}$

c) $\pm QT$

d) $\pm \frac{Q}{T^2}$

19. Durante un proceso, un sistema libera 80 [J] de calor a los alrededores, los cuales se encuentran a 20 [^{0}C]. El cambio de entropía que experimentan los alrededores es.
    a) + 4 [$\frac{J}{K}$]
    b) - 4 [$\frac{J}{K}$]
    c) + 0.27 [$\frac{J}{K}$]
    d) - 0.27 [$\frac{J}{K}$]

20. El cambio de entropía que sufre un gas ideal en un proceso isotérmico donde la presión final es la mitad de la inicial es.
    a) $\Delta s = \frac{R}{ln\ 2}$
    b) $\Delta s = \frac{ln\ 2}{R}$
    c) $\Delta s = - R \ln 2$
    d) $\Delta s = R \ln 2$

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las siguientes cuestiones y contesta brevemente.

1. Mencione dos ejemplos de depósitos térmicos de alta temperatura.
2. ¿Cómo es el trabajo que se puede obtener mediante la operación de una máquina térmica reversible?
3. ¿Cuál es la característica fundamental de un proceso para que sea considerado como reversible?
4. ¿Es factible que la entropía se genere en un proceso?, si es así, ¿en qué tipo de procesos?
5. Mencione los cuatro procesos que conforman el ciclo de Carnot.
6. Un compresor funciona de manera reversible, ¿cómo es el trabajo que realiza sobre un fluido al comprimirlo?
7. Un ciclo de refrigeración casero tiene un coeficiente de rendimiento de 8, es decir, absorbe 8 unidades de calor por cada unidad de trabajo suministrado. Resultado a todas luces ventajoso, ¿qué opina al respecto?
8. Si se mezclan adiabáticamente 2 [kg] de agua líquida a 85 [^{0}C] con 3 [kg] de agua líquida a 15 [^{0}C], ¿Cómo se esperaría que fuera el cambio de entropía del universo, así como el tipo de proceso realizado?
9. ¿Qué representa el área encerrada en la figura en un diagrama s-T de un ciclo termodinámico?
10. Se comprime isotérmicamente un gas ideal a una temperatura de 400 [K]. Si la compresión es reversible y el calor se libera al ambiente que se encuentra a una temperatura de 300 [K] ¿Cómo se esperaría que fuera el cambio de entropía del universo?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple

1. c)	8. c)	15. c)
2. d)	9. b)	16. a)
3. c)	10. d)	17. c)
4. b)	11. d)	18. b)
5. d)	12. a)	19. c)
6. a)	13. a)	20. d)
7. d)	14. c)	

Respuestas a las preguntas abiertas

1. Una caldera, un reactor nuclear.
2. Una máquina térmica reversible proporciona la mayor cantidad de trabajo que se puede obtener de ella. No es factible en la realidad.
3. Un proceso reversible es aquel que tiene la particularidad de que cuando el sistema regresa a su estado inicial, ni el sistema ni los alrededores han sufrido alguna modificación.
4. Sí. En los procesos irreversibles (reales).
5. Expansión isotérmica reversible
   Expansión adiabática reversible
   Compresión isotérmica reversible
   Compresión adiabática reversible
6. El mínimo.
7. En vista de que el trabajo es más valioso que el calor en términos de calidad energética, el argumento no es tan benéfico como parece.
8. El proceso de mezcla parece factible de llevarse a cabo (proceso irreversible), por lo tanto, se esperaría que el cambio de entropía del universo fuera mayor que cero.
9. El calor neto; es decir, la diferencia entre el calor absorbido y el calor rechazado en el ciclo.
10. Mayor que cero, ya que la transferencia de calor entre el sistema y el ambiente ocurre a través de una diferencia finita de temperaturas.

5.11 Referencias bibliográficas

1. Abbott, M. Michael, Vanness, C. Hendrick. (1991). *Termodinámica* (Schaum, Segunda Edición). McGraw-Hill.
2. Aguilar, Peris José. (2006). *Curso de termodinámica*. Alhambra Universidad.
3. Bravo, O. A., Corona, D., Elizarraraz, H., Ortiz, M. Ángel, & Téllez, E. O. (2016). *Máquinas Térmicas*. La segunda ley de la termodinámica y sus aplicaciones blog. Recuperado de:
4. http://lasegundaleydelatermodincamica.blogspot.com/2016/11/maquinas-termicas.html
5. Bravo, O. A., Corona, D., Elizarraraz, H., Ortiz, M. Ángel, & Téllez, E. O. (2016). *Enunciados de la segunda ley*. La segunda ley de la termodinámica y sus aplicaciones en el blog. Recuperado de:
6. http://lasegundaleydelatermodincamica.blogspot.com/2016/11/enunciados-de-la-segunda-ley.html

7. Bravo, O. A., Corona, D., Elizarraraz, H., Ortiz, M. Ángel, & Téllez, E. O. (2016). *El ciclo de Carnot*. La segunda ley de la termodinámica y sus aplicaciones blog. Recuperado de:
8. http://lasegundaleydelatermodincamica.blogspot.com/2016/11/el-ciclo-de-carnot.html
9. Cengel, A. Yunus, Boles, A. Michael. (2012). *Termodinámica* (Seventh Edición). McGraw-Hill.
10. Colaboradores de Wikipedia. (2019, 12 octubre). Teorema de Clausius. Wikipedia, la enciclopedia libre.
11. Recuperado de: https://es.wikipedia.org/wiki/Teorema_de_Clausius
12. Espinosa Rodríguez, M. Á., ARTEAGA BALDERAS, E. A., ZAMBRANO CARDENAS, R. O. S. A., & González Torres, L. (2010). Cinética de oxidación de la pirita, subproducto ácido del drenaje de la mina La Guitarra. Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/47537183_Cinetica_de_oxidacion_de_la_pirita_subproducto_acido_del_drenaje_de_la_mina_La_Guitarra
13. FALLAS GEOLÓGICAS. (s. f.). INSTITUTO NACIONAL DE PREVENCIÓN SÍSMICA –INPRES. Recuperado de:
14. http://contenidos.inpres.gov.ar/docs/Fallas%20Geológicas.pdf
15. FENÓMENOS DE TRANSPORTE UNET. (Sin fecha). *SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA*.
16. Recuperado de: http://www.unet.edu.ve/~fenomeno/F_DE_T-75.htm
17. Garcia, C. (2019). *¿QUE ES UNA MÁQUINA TÉRMICA?*. Ingeniería mecánica blog. Recuperado de:
18. https://ingenieriamecanicacol.blogspot.com/2019/02/que-es-una-maquina-termica.html
19. GUÍA DE SEGURIDAD PARA VENTILACIÓN DE MINAS SUBTERRÁNEAS. (2017). Minenergia. Recuperado de:
20. https://www.minenergia.gov.co/documents/10192/23980938/010318_guia_seg_ventilacion_minas_subterraneas.pdf/52d1871d-37c0-45fe-9951-1b2adff92289
21. https://termodinamica-esimeazc.blogspot.com/2015/04/enunciado-de-kelvin-planck.html
22. Jones, J. B., Hawkins, G. A. (1960). *Engineering Thermodynamics. An Introductory Textbook* (Second Edition). John Wiley & Sons, Inc.
23. Koretsky, D. Milo. (2004). *Engineering and chemical thermodynamics*. UK: JOHN WILEY & SONS, INC.
24. La espina dorsal del planeta. (Sin fecha). La Tierra como una máquina térmica. Emiweb. Recuperado de :
25. http://laespinadorsaldelplaneta.emiweb.es/medias/files/la-tierra-como-una-maquina-termica-2.pdf
26. Levenspiel, Octave. (1996). *Understanding engineering thermo*. Prentice Hall.
27. Manantiales Termales y Géiseres. (2021, 25 febrero). FlexBooks. Recuperado de: https://flexbooks.ck12.org/cbook/ck-12-conceptos-de-ciencias-de-la-tierra-grados-6-8-en-espanol/section/5.30/primary/lesson/manantiales-termales-y-géiseres
28. Munoz, R., & Turra, R. (2018). Drenaje ácido de minas. IDE Technologies. Recuperado de:
29. https://www.ide-tech.com/es/solutions/soluciones-para-tratamiento-de-agua-industrial/mining/acid-mine-drainage/?data=item_1
30. Portal educativo Partesdel.com. (2017). Partes del volcán. Recuperado de: https://www.partesdel.com/volcan.html
31. Quispe, M. Angel. (2013). *La refrigeración y el ciclo de compresión de vapor*. Universidad Nacional del Centro del Perú, Perú: Wordpress. Recuperado de https://maqsolano.files.wordpress.com/2013/09/clase-de-refrigeracion-y-congelacion-de-alimentos-i-b.pdf
32. Reyes, J. de J. (2015). *Enunciado de Clausius*. Termodinámica blog. Recuperado de: https://termodinamica-esimeazc.blogspot.com/2015/04/enunciado-de-clausius.html
33. Reyes, J. de J. (2015). *Enunciado de Kelvin Planck*. Termodinámica blog. Recuperado de:
34. Rivera, J.G. (2018). *Física-Volumen III: Termodinámica y electricidad*. Institución Universitaria Pascual Bravo: Libro digital interactivo-Descartes matemáticas interactivas. Recuperado de:
35. https://proyectodescartes.org/iCartesiLibri/materiales_didacticos/Fisica_III/indexb.html
36. Rocas metamórficas. (2021, 23 marzo). Servicio Geológico Mexicano. Recuperado de:
37. https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Rocas/Rocas-metamorficas.html
38. Sánchez, Ángel. (2017). *MÁQUINA FRIGORÍFICA Y BOMBA DE CALOR*. BLOG INGENIO Y TÉCNICA. Recuperado de:
39. https://angelsinocencio.com/maquina-frigorifica-y-bomba-de-calor/
40. Universidad de Granada. (Sin fecha). *Segunda ley de la Termodinámica*. ZOOM UGR. Recuperado de:
41. http://www.ugr.es/~zoom/estimacion/SegundaleydelaTermodinamica.pdf

42. Van Wylen, Gordon J., Sonntag, Richard E. (1985). *Fundamentals of Classical Thermodynamics* (Third Edition). John Wiley & Sons.

43. Wark, Kenneth, Jr. (1989). *Thermodynamics* (Fifth Edition). McGraw-Hill Book Company

Capítulo 6

Tercera Ley de la Termodinámica

José Alejandro Mejía Rojo
Javier Arellano Gil
Ana Laura Pérez Martínez

Sumario

6.1 Introducción
6.2 Teoremas, enunciados y conceptos de la Tercera ley de la termodinámica
6.3 Calores específicos y otras propiedades a baja temperatura
6.4. Evidencia experimental de la Tercera ley de la termodinámica
6.5. Obtención de las constantes de equilibrio y funciones termodinámicas
6.6. Cero absoluto
6.7. Aplicaciones en Ciencias de la Tierra
6.8. Conclusiones
6.9. Autoevaluación
6.10. Referencias bibliográficas

6.1 Introducción

La Tercera ley de la termodinámica posee una importantísima relación con las Geociencias, particularmente con la mineralogía, la cristalografía, la hidrogeología, el sistema petrolero y el tiempo geológico; gracias a ella podemos pronosticar la entropía de las sustancias a determinadas temperaturas, lo cual nos permite realizar cálculos y predicciones de las sustancias que, de otro modo, no sería posible. Nos permite, por ejemplo, obtener constantes de equilibrio y los valores de la energía libre de Gibbs, únicamente a partir de datos calorimétricos.

Es importante mencionar que una de las principales limitaciones de la Tercera ley de la termodinámica se refiere a la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto y, por tanto, a la imposibilidad de determinar si las sustancias puras en realidad alcanzan una entropía en el 0 [K]. Otra, corresponde a la inviabilidad de encontrar una sustancia que verdaderamente se encuentre en equilibrio químico conforme a lo sugerido por Simon en 1937. Por ello, es crucial el análisis de la estructura cristalina de los materiales para determinar si existen imperfecciones, isótopos, mezclas de otras sustancias y entropía magnética. Una vez considerada a la entropía como algo más que una magnitud o un concepto vagamente relacionado con el orden, podremos aventurarnos a explorar su función en el destino final de nuestro universo y en el avance del tiempo.

6.2 Teoremas, enunciados y conceptos de la Tercera Ley de la Termodinámica.

Su concepción se debe a Walther Nernst quien, en 1905, publicó sus investigaciones sobre la aproximación de la entalpía y la energía libre de Gibbs a un mismo valor conforme las sustancias se aproximan al 0 absoluto, implicando que la entropía también se vuelve 0 a 0 [K]. Este concepto fue más tarde ampliado por Simon (1937) ante las críticas que enfrentó el teorema de Nernst debido a sus limitaciones. El Teorema de Nernst vio la luz en un período donde las investigaciones sobre las propiedades de las sustancias a baja temperatura eran escasas; sin embargo, poco a poco apareció información confiable sobre el comportamiento de la capacidad calorífica y, por tanto, de la entropía con la disminución de temperatura. Eventualmente, la validez de la Tercera ley o Teorema de Nernst fue demostrada mediante diferentes trabajos, particularmente a través de los esfuerzos de William Giauque, mismos que le valieron el Premio Nobel de Química en 1949.

a) Teorema de Nernst.

De manera individual, Theodore W. Richards y Walther Nernst notaron que, al graficar la entalpía y la energía libre de una reacción química con respecto a la temperatura y a una presión constante, éstas se aproximaban entre sí al disminuir la temperatura (Fig, 6.1). Sin embargo, fue Nernst quien dio el paso final al presentar sus resultados como un teorema: “La energía libre y la entalpía de una reacción se aproximan tangencialmente al mismo valor conforme se aproximan al cero absoluto” (Fegley, 2013).

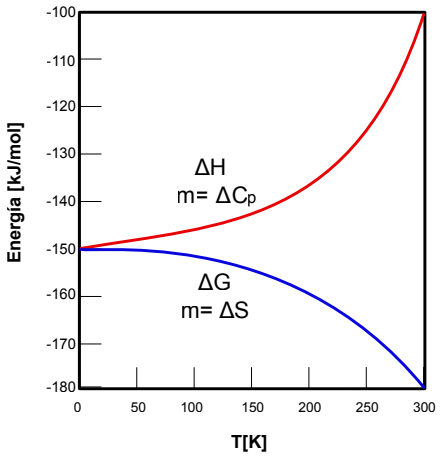


Figura 6.1 La curva superior corresponde a la entalpía y la pendiente en cada punto es la capacidad calorífica, mientras que la curva inferior corresponde a la energía libre de Gibbs y su pendiente es la entropía (Modificado de Fegley, 2013).

A partir de esta gráfica podemos deducir que, conforme nos aproximamos a una temperatura de 0 [K], la entropía y la capacidad calorífica (ΔS y ΔC) también se aproximan a 0. De ahí la forma más conocida del Teorema de calor de Nernst: "A una temperatura del 0 absoluto, la entropía de una sustancia químicamente pura es 0".

b) Enunciado de Nernst-Simon

Consideremos que un cristal formado por una mezcla de sustancias posee una entropía diferente de 0 cuando alcanza la temperatura 0 absoluto. Lo mismo ocurre con un cristal que contiene isótopos diferentes de un mismo elemento si estos tienen un arreglo espacial que presenta características de una mezcla. Aun sin considerar los isótopos y dejando un solo tipo de núcleo, existen variables que impedirían alcanzar una entropía de 0 cuando la temperatura sea 0 absoluto. Las dificultades que este enunciado conlleva dividieron prontamente a la comunidad científica en 2 bandos: aquéllos que consideraban que esta ley era correcta pero inaplicable y los que consideraban que era aplicable pero incorrecta (Ruhemann, 1937). Ante esta situación, Simon decidió, en 1930, emplear una definición diferente para "sustancia químicamente pura" y considerarla como una "sustancia que se encuentra en equilibrio interno" (Simon, 1937).

c) Energía Libre de Gibbs

Considerada como la medida de la factibilidad de una reacción, se expresa como:

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

donde:

ΔG: Energía Libre de Gibbs expresada en [kJ/mol]

ΔH: Entalpía en [kJ/mol]

ΔS: Entropía en [kJ/mol K]

T: Temperatura en [K]

d) Entalpía

Es la cantidad de calor que un sistema termodinámico libera o absorbe cuando el proceso ocurre a presión constante. Está descrita por la ecuación:

$$H = U + PV$$

Cuya forma diferencial es:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

donde:

H: Entalpía

U: Energía interna

P: Presión

V: Volumen

Si la presión es constante, la ecuación anterior se transforma en:

$$dH_p = dU + PdV$$

O bien:

$$\Delta H_p = \Delta U + P\Delta V$$

Es relevante señalar que lo que se mide, comúnmente en un proceso, es el cambio de entalpía y no la entalpía propiamente dicha.

e) Capacidad calorífica

Es una propiedad extensiva que se expresa con la siguiente ecuación:

$$\Delta C_p = \frac{d\Delta H}{dT}$$

donde:

ΔH: Entalpía

T: Temperatura

De acuerdo con esta ecuación, es importante destacar que H cambia conforme T lo hace, pero el cambio no siempre es constante. Si tenemos un valor de C_p muy alto, nos encontramos ante una ΔH_p que se modifica acentuadamente para un cambio dado en T. Es posible calcular la capacidad calorífica para condiciones de presión constante (C_p) o bien para condiciones de volumen constante (C_V). En geoquímica, comúnmente, se aplican condiciones de presión constante, puesto que permiten calcular ΔH para temperaturas muy elevadas. Una definición sencilla de ambas capacidades caloríficas está dada por:

C_p: es el cambio de entalpía por unidad de temperatura a presión constante.

C_v: es el cambio de energía interna del sistema para un volumen constante.

Si dividimos cada capacidad calorífica entre el número de moles de la sustancia, obtendremos la capacidad calorífica molar, la cual es una propiedad intensiva.

f) Entropía

Su expresión matemática más simple está dada por dS:

$$dS = \frac{\partial Q}{T}$$

en donde:

∂Q: es el calor absorbido por el sistema durante la reacción, lo que puede ser considerado entalpía si la reacción está a una presión constante.

T: Temperatura absoluta

La entropía también está dada por las siguientes ecuaciones:

$$S = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT$$

$$S = \int_0^T \frac{c_P}{T} dT$$

donde:

c_P y c_v son capacidades caloríficas a presión y temperatura constantes, respectivamente

T: Temperatura

0: El valor de la entropía a 0 [K] absoluto

Gráficamente, la entropía está representada en la siguiente figura.

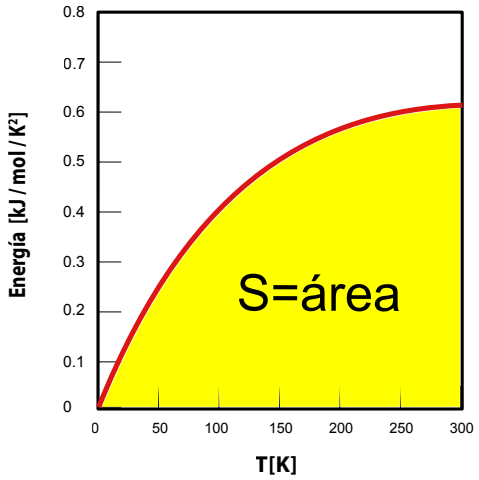


Figura 6.2 Una visualización de la forma de calcular la entropía. La curva roja corresponde a la capacidad calorífica ($\frac{C_P}{T}$) y el área bajo ella corresponde a la entropía.

El área de la sección amarilla corresponde a la entropía y la función $\frac{C_P}{T}$ está representada por la curva roja.

El parámetro que se puede medir está relacionado con el desorden del sistema, pero no mide directamente dicho desorden. Es importante señalar que los valores de entropía de gases son mayores que los de líquidos y éstos, a su vez, que los de sólidos. Sin embargo, cuando comparamos cuarzo alfa y beta, por ejemplo, no podemos determinar esto a partir de su red cristalina; por ello es recomendable ser cuidadosos en el uso del término.

Para referirnos a la entropía como manifestación física, debemos enfocarla estadísticamente (Cemic, 2005), considerando que el macroestado de un sistema está controlado por:

$$U, V \; y \; N$$

donde:

U: energía intercambiada con el sistema

V: volumen del sistema

N: número de microestados que componen al sistema

Los microestados poseen un arreglo espacial y energético, donde el número de microestados que corresponden a un macroestado son llamados probabilidad termodinámica (W). Un macroestado viene dado por una distribución de probabilidad sobre un conjunto dado de microestados observados al azar en un momento determinado.

Los microestados son una propiedad multiplicativa de los sistemas. Imaginemos que estamos frente a un sistema compuesto por varios subsistemas, cada uno con diferentes microestados. Para describir el número de microestados que presenta el sistema debemos multiplicar el número de microestados de cada subsistema por los de los demás subsistemas, igual que con un problema de combinaciones simple, como se muestra a continuación:

$$W_{1,2\ldots n} = w_1 * w_2 * \ldots * w_n$$

Para especificar la relación entre entropía y microestados empleamos la función logaritmo (Cemic, 2005):

$$LnW_{1,2\ldots n} = ln\, w_1 + ln\, w_2 + \cdots + ln\, w_n$$

Para describir de mejor manera la entropía es conveniente introducir la constante de Boltzmann (k), la cual equivale a la constante universal de los gases ideales dividida por el número de Avogadro.

$$S = k\, lnW$$

donde:

W = Número de posibles arreglos distinguibles

k = Constante universal de gases ideales dividida por el Número de Avogadro

g) Temperatura

Más allá de que la temperatura hace referencia a qué tan caliente se encuentra un cuerpo, se puede expresar con la ecuación:

$$T = \frac{2}{3} K \frac{1}{k}$$

donde:

K = energía cinética promedio del cuerpo que, a su vez, está relacionada con la velocidad de un objeto:

$$\frac{1}{2} m v^2$$

donde:

m = masa [kg]

V = velocidad [$\frac{m}{s}$]

K = constante de Boltzman ($1.381x10^{-23}$ $[J/K]$

h) Temperatura absoluta

Se refiere a la temperatura en kelvin (K), propuesta en 1848 por Lord Kelvin (William Thompson), relacionada con los grados Celsius, mediante la siguiente ecuación:

$$°C = K - 273.15$$

6.3. Calores específicos y otras propiedades a baja temperatura

La publicación del Teorema de Nernst (1905) apareció durante una época en la que la información acerca del comportamiento de las sustancias a bajas temperaturas era escasa. Casi simultáneamente, Sir James Dear publicó estudios sobre la capacidad calorífica del diamante y su variación a bajas temperaturas, atrayendo la curiosidad de la comunidad científica en esta área. Empero, debemos remitirnos a un tiempo más remoto para comprender mejor el desarrollo de las investigaciones realizadas a bajas temperaturas.

En 1819, Pierre Dulong y Alexis Petit propusieron la ley que lleva sus nombres para determinar la capacidad calorífica de cualquier sólido, mediante la fórmula:

$$C_e * P_m = 3R$$

donde:

C_e: Capacidad calorífica

P_m: Masa molar

R = Constante universal de gases ideales

Esta fórmula parecía muy adecuada puesto que la mayoría de los elementos en fase sólida se ajustaban a ella, con pequeñas variaciones (Fig. 6.3).

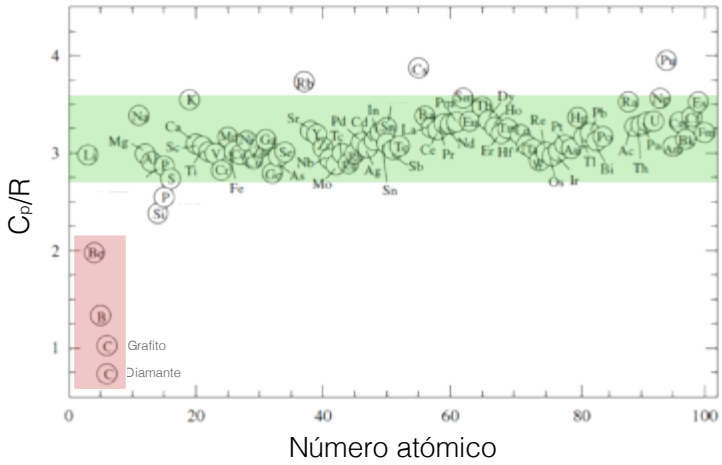


Figura 6.3 Ley de Dulong-Petit. Considerando que esta regla toma en cuenta únicamente la masa atómica de los elementos para estimar su calor específico, idealmente, los elementos deberían encontrarse dentro del área verde; hay, sin embargo, algunas excepciones (Modificado de Fegley, 2013).

Adicionalmente, en 1875 Heinrich Weber demostró que el diamante aumentaba su capacidad térmica específica cuando se encontraba a más de 373.15 [K]. En 1905, James Dewar determinó que cuando un diamante se encontraba a temperaturas inferiores a 273 [K], la capacidad calorífica decrecía hasta casi volverse 0, cuando se aproximaba a 0 [K]. Se consideró, entonces, que la regla de Dulong-Petit era aproximada sólo a temperatura ambiente.

Hoy sabemos que la gran mayoría de las sustancias siguen un comportamiento similar al representado en la Fig. 6.4.

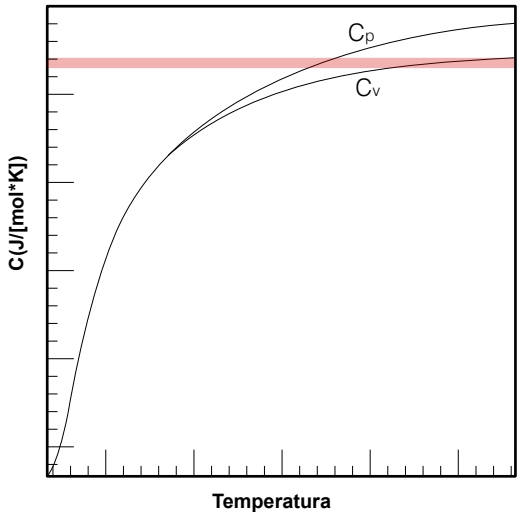


Figura 6.4 Comportamiento típico de la capacidad calorífica de las sustancias ante la variación de temperatura. Los valores de temperatura incrementan hacia la derecha. El área roja representa la porción de la gráfica donde encontraríamos el valor de la capacidad calorífica si empleamos la ley de Dulong-Petit. C_p y C_v corresponden a calores específicos.

Por su parte, Albert Einstein publicó en 1907 un modelo que permite calcular la capacidad calorífica de un sólido. Propuso la siguiente fórmula:

$$C_v = 3R\frac{u^2e^u}{(e^u-1)^2} = 3R_{fE}$$

donde:

C_v: Capacidad calorífica a un volumen constante (prácticamente no existe diferencia entre C_v y C_p a temperaturas bajas).

R_{fE}: Número de átomos en el sistema.

e: Función de Einstein (fE).

u: $\frac{hv}{kT} = \frac{\Theta_e}{T}$

Donde a su vez:

h = Constante de Planck

v = frecuencia vibracional característica

T = temperatura absoluta

k = Constante de Boltzman

Θ_e = Temperatura de Einstein

Eventualmente, Debye y otros científicos encontraron que, a bajas temperaturas, la fórmula propuesta por Einstein no era del todo correcta: arrojaba valores menores a los que debería (Fegley, 2013), (Fig. 6.5), por ello Debye, en 1912, propuso la siguiente expresión:

$$C_v = \frac{12}{x^3}\int_0^x \frac{u^3}{e^u - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} = f\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)$$

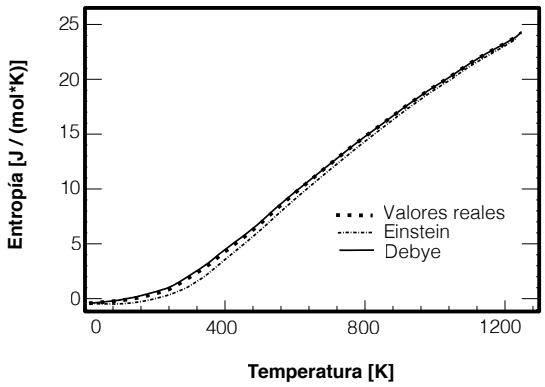


Figura 6.5 Comparación gráfica del modelo de Einstein comparado con valores reales y el modelo de Debye (modificado de Fegley, 2013).

donde:

C_v: Capacidad calorífica a un volumen constante (prácticamente no existe diferencia entre C_v y C_p en un sólido a temperaturas bajas).

x: $\frac{hv_{max}}{kT} = \frac{\Theta_D}{T}$

u: $\frac{hv}{kT} = \frac{\Theta_e}{T}$

donde:

Θ_D = Temperatura de Debye

A temperaturas cercanas al cero absoluto, cuando $T < \frac{\Theta_D}{50}$, la ecuación de Debye se transforma en:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} R(\frac{T}{\Theta_D})^3 = aT^3 J$$

donde:

a: $\frac{\frac{12\pi^4}{5}R}{\Theta_D^3}$

Esta ecuación permitió describir, con mayor exactitud que la de Einstein, el comportamiento de las capacidades caloríficas de los minerales a diferentes temperaturas y observar las variaciones que experimentaban conforme la temperatura aumentaba o disminuía.

6.4 Evidencia experimental de la Tercera ley de la Termodinámica

Aparte del comportamiento de la capacidad calorífica de algunos materiales y las evidencias tempranas que presentó Nernst, es procedente revisar algunos otros hallazgos que permitieron determinar la veracidad de esta ley.

La comunidad científica no aceptó prontamente las propuestas de Nernst y Simon. Falk (1958), Cox (2006) y Stuart (1970) detallaron someramente las razones de este rechazo. Sin embargo, gracias a los trabajos realizados por Giauque y otros científicos, la Tercera ley consiguió demostrarse.

En 1949, William Giauque recibió el Premio Nobel por las investigaciones que ilustran la veracidad de la Tercera ley de la termodinámica, mismas que iniciaron en 1922 con su tesis doctoral y que culminó en la obtención de su galardón. Las investigaciones continuaron hasta la década de los 70's, con Gibson y Giauque (1923), Clayton y Giauque (1932) y Stephenson y Giauque (1937). Con los nuevos hallazgos fue posible estimar los valores de entropía de diferentes sustancias a partir del 0 absoluto y comparar los cálculos con la entropía medida: si la estimación teórica coincide con la medición realizada sobre las sustancias, la Tercera Ley de la Termodinámica es verdadera.

Para determinar el valor medido realizaron sumas de entropías determinadas a partir de datos calorimétricos de las sustancias estudiadas a diferentes temperaturas.

$$S = S_{0[K]-límite\ inferior\ alcanzable} + S_{sólido} + S_{Punto\ de\ fusión} + S_{líquido} + S_{transición\ real\ a\ gas}$$

Como no es posible alcanzar el 0 absoluto, se debe efectuar una aproximación mediante las ecuaciones propuestas por Debye, revisadas previamente.

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5}R(\frac{T}{\Theta_D})^3 = aT^3J$$

Además, en cada cambio de fase, es necesario calcular la entropía mediante el valor de la entalpía:

$$\Delta_{fase}S = \frac{\Delta_{fase}H^0}{T}$$

donde:

$\Delta_{fase}S$: Entropía del cambio de fase

$\Delta_{fase}H^0$: Entalpía del cambio de fase

T: Temperatura del cambio de fase

Es decir:

$$S = aT^3J + \int_{límite\ inferior\ alcanzable}^{Punto\ de\ fusión} \frac{\Delta C_p}{T}dT + \frac{\Delta_{fusión}H^0}{T_{fusión}} + \int_{Punto\ de\ ebullición}^{Punto\ de\ ebullición} \frac{\Delta C_p}{T}dT + \frac{\Delta_{Ebullición}H^0}{T_{Ebullición}} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}dT$$

Recordemos la representación gráfica en la figura 6.2. Esta gráfica presenta la entropía como el área bajo la curva descrita por los valores de calor específico de una sustancia divididos por la temperatura. Ahora,

debido a que los límites de integración de cada entropía son la temperatura superior e inferior de la entropía anterior y posterior, el procedimiento empleado por Giauque es representado gráficamente en la figura 6.6.

Los valores obtenidos se pueden comparar con uno calculado para el oxígeno, empleando métodos de mecánica estadística, donde el resultado es prácticamente igual (Fegley, 2013).

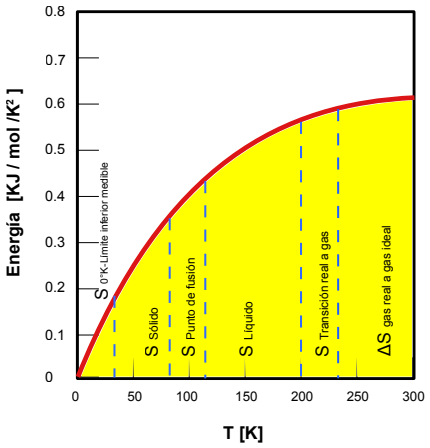


Figura 6.6 Gráfica que muestra que, si la Tercera Ley de la Termodinámica es verdadera, al realizar diferentes mediciones de entropía a diferentes temperaturas, la suma de ellas equivaldría al área bajo la curva de la capacidad calorífica de la sustancia y que esta curva tendería a 0 conforme se aproxima a 0 [K].

6.5 Obtención de las constantes de equilibrio y funciones termodinámicas

La Tercera ley surge de la necesidad de calcular la entropía sin tener que recurrir a despejar de los valores de la fórmula de la entropía libre de Gibbs, esto permitiría predecir la favorabilidad de las reacciones sin tener que realizar experimentos previos. Hoy por hoy, se conocen más bondades de la Tercera Ley de la Termodinámica, pero antes de revisar sus aplicaciones en las Ciencias de la Tierra, debemos revisar su utilidad en otras disciplinas.

a) Entropía y funciones termodinámicas

Hemos definido la entropía como el área bajo la curva que describe los valores del cociente de la capacidad térmica específica entre la temperatura comparados con la temperatura (figura 6.2):

Por ello empleamos una integral para definir este valor:

$$S = \int_0^T \frac{c_P}{T} dT$$

La Tercera ley nos permite calcular la entropía pues parte de la premisa de que la entropía y la capacidad térmica valdrán 0 en el 0 absoluto.

Sin embargo: ¿Cómo determinamos la curva que corresponde a la capacidad térmica? Para ello es necesario realizar numerosos experimentos. Para describir esta curva, la comunidad suele emplear la ecuación de Maier y Kelley:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}$$

donde:

T = temperatura

a, b y c= Constantes determinadas experimentalmente

Esta ecuación se emplea no solo en esta forma, sino que puede modificarse para que se ajuste a las necesidades particulares de cada sustancia estudiada. De tal manera que si estamos ante una sustancia de la cual queremos determinar su entropía relativa a 298.15 [K] entonces la escribiríamos como:

$$S°_T = S°_{298} + \int_{298}^{T} \frac{c_P}{T} dT$$

$$S°_T = S°_{298} + \int_{298}^{T} a + bT - cT^{-2}$$

Ahora bien, esta operación no contempla cambios de fase, así que si tenemos que evaluar una sustancia que sufre cambios debemos realizar la suma de varias entropías cuyos límites son las temperaturas de transición propias de la sustancia. Supongamos que nos encontramos ante una sustancia que al aumentar la temperatura sufre dos cambios de fase sólida, en este caso se utiliza la ecuación:

$$S°_T = S°_x + \int_{x}^{y} \frac{c_P}{T} dT + \frac{\Delta_{trans} H°_y}{y} + \int_{y}^{z} \frac{c_P}{T} + \frac{\Delta_{trans} H°_y}{y}$$

donde:

x, y, z = Valores de temperatura que se evaluarán, donde z representa el límite superior de temperatura que evaluaremos, x y y representan el primer y segundo cambios de fase que atraviesa la sustancia.

b) Energía libre de Gibbs y funciones termodinámicas

Gracias a la Tercera ley podemos calcular la energía libre de Gibbs de una sustancia sin necesidad de realizar los experimentos correspondientes. El cálculo se realiza considerando lo siguiente:

Recordemos la expresión básica de la energía libre de Gibbs:

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

Ahora recordemos que:

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT$$

Y

$$\Delta S = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Donde los extremos de integración corresponden a los intervalos de temperatura que queremos evaluar.

Entonces podemos reescribir la primera ecuación de ΔG como:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT - T\Delta S_{298}^0 - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

O bien:

$$\Delta G_T^0 = \int_{0}^{T} \Delta C_p dT - T\int_{0}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

de otro modo:

$$\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} = \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} - S_T^0 = \frac{1}{T}\int_{298}^{T} C_p dT - \int_{0}^{T} C_P \frac{dT}{T}$$

Vemos entonces que lo único que necesitamos para calcular todos los valores de la ecuación:

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

Son los valores de C_P.

c) Constantes de equilibrio y funciones termodinámicas

La constante de equilibrio se expresa como la relación entre las concentraciones molares de los productos y de los reactivos en el equilibrio. Esta relación permanece constante, aunque se modifique la cantidad de reactivos o productos en la reacción. La fórmula está dada por:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

donde los exponentes son obtenidos de la siguiente ecuación:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

Los términos en corchetes corresponden con las concentraciones molares de las especies en equilibrio.

A partir de mediciones de entropía podemos obtener la constante de equilibrio que corresponde con una reacción determinada. Para describir la entropía en términos de la constante de equilibrio, primero tenemos que derivar parcialmente la función de la entropía total del sistema con respecto al avance de la reacción (Bindel, 2010), es decir:

$$\frac{\partial \Delta S_{tot,\xi}}{\partial \xi} = \Delta S_{tot}(sys°) - R\ ln\ Q$$

donde:

ξ: avance de la reacción. Es una magnitud que cuantifica la variación de las especies de la reacción y posee valores entre 0 (inicio de la reacción) y 1 (reacción finalizada).

ΔS_{tot} : Entropía total

$(sys°)$: Sistema bajo condiciones de estado estándar

R : Constante universal de gases ideales

Q: Cociente de reacción

Luego, debemos igualar la ecuación obtenida a 0 y despejar:

$$\Delta S_{tot}(sys°) = R\ ln\ Q$$

Debido a que Q = K en el punto ξ_{eq} (Bindel, 2010), tenemos que:

$$\Delta S_{tot}(sys°) = R\ ln\ K$$

donde

K:constante de equilibrio

Una vez alcanzado este punto, es sencillo obtener la constante de equilibrio.

6.6 Cero absoluto

El extremo inferior en la escala de la temperatura absoluta corresponde al 0. Teóricamente este punto coincide con el nivel más bajo de energía que puede tener un gas ideal. También implica que toda partícula en este estado deja de moverse, incluso los electrones que orbitan a los átomos; de acuerdo con la Tercera ley de la termodinámica, la entropía de un sólido en equilibrio alcanzaría el valor de cero.

a) La inalcanzabilidad del 0 absoluto

Existe una premisa conocida como el Principio de incertidumbre de Heisenberg, el cual establece que no es posible conocer la ubicación y la velocidad de una partícula en un momento determinado, por lo que si toda partícula deja de moverse conoceríamos tanto su ubicación como su velocidad y ello claramente constituye una violación a dicho principio. Con todo, cada día nos acercamos más a ese límite, de tal manera que uno de los récords más impresionantes lo sostiene una cámara en Italia de un metro cúbico de tamaño empleada para realizar mediciones a 0.006 [K].

Otra manera interesante de determinar esta inalcanzabilidad, es mediante la siguiente demostración matemática, que emplea la ecuación que se usa para determinar la eficiencia del refrigerador de Carnot:

$$\beta_C = \frac{q_c}{w} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

donde:

β_C: Coeficiente de operación del refrigerador de Carnot

q_c: Cantidad de calor que debe ser removida del medio que se está enfriando

w: Trabajo a realizar para retirar el calor

T_c: Temperatura del depósito de baja temperatura (el que debe ser enfriado)

T_h: Temperatura del depósito de alta temperatura (el medio hacia el que se envía el calor removido)

Podemos evaluar esta ecuación para las siguientes temperaturas:

$$\beta_C = \frac{q_c}{w} = \frac{T_c}{T_h - T_c} = \frac{0.1}{300 - 0.1} = 3.33 \times 10^{-4}$$

En Ciencias de la Tierra, es factible determinar q_c empleando los valores de entalpía para Cu en las temperaturas de T_h y T_c:

$$H^\circ{}_{300} - H^\circ{}_{0.1} = 5052\ [J/mol]$$

Ahora que tenemos los resultados de estas dos ecuaciones podemos determinar la cantidad de trabajo que se va a realizar:

$$w = \frac{q_c}{\beta_C} = \frac{5052\ J/mol}{3.33 \times 10^{-4}} = 1.52 \times 10^{7}\ [J/mol]$$

Asumiendo que se realice este trabajo y se consiga la temperatura deseada, nos encontramos con que restan 0.1 grados Kelvin para alcanzar el 0. El calor que falta por retirar se puede determinar con la siguiente integral:

$$\int_0^{0.1} (at^3 + \gamma t)dt = \frac{1}{4}at^4 + \frac{1}{2}\gamma t^2 = 3.41 \times 10^{-6}\ [J/mol]$$

La entalpía que queda se debe en gran parte a la capacidad calorífica electrónica propia del cobre. Este calor debe ser removido a 0 kelvin (T_c) y movido hacia el reservorio caliente (T_h, a 300 [K]):

$$\beta_C = \frac{q_c}{w} = \frac{0}{300 - 0} = 0$$

Por lo que, si tratamos de determinar el trabajo a realizar para alcanzar esta temperatura nos encontramos que tiende a infinito:

$$w = \frac{q_c}{\beta_C} = \frac{3.41 \times 10^{-6}\ [J/mol]}{0} = \infty$$

Conforme nos aproximamos cada vez más a 0 [K] se ha encontrado que las propiedades de las sustancias se vuelven muy interesantes, entre otras cosas se pueden volver superconductoras, se convierten en superfluidos, etc.

Ahora estudiaremos la entropía de las sustancias conforme se aproximan al 0 absoluto.

b) Entropía residual

Si bien hemos establecido la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto, es importante conocer el comportamiento de las sustancias conforme estas se aproximan a ese límite. Tomemos el ejemplo de vidrio volcánico, que por definición es un sólido sin una estructura atómica definida, evidentemente esto los sitúa muy lejos de un cristal perfecto, para emplear las palabras de Simon, una sustancia en equilibrio interno (del cual hablamos anteriormente) y mismo que en el 0 absoluto alcanzará una entropía de 0, por lo tanto,

un cristal que no se encuentra en equilibrio interno alcanzará una entropía diferente de 0. Las evidencias se sustentan en las siguientes consideraciones:

En 1923 Gibson y Giauque publicaron una investigación donde subenfriando Glicerol (el subenfriamiento consiste en enfriar un líquido muy por debajo de su punto de fusión evitando que se solidifique) consiguieron llevarlo a 159 [K] y 153 [K], momento en que la sustancia se vitrifica por completo (aunque este proceso había iniciado en 190 [K]), Continuaron disminuyendo la temperatura hasta casi 70 [K] y compararon las curvas que describe la gráfica de calor específico contra temperatura para un sólido cristalino que pasó por el mismo proceso de enfriamiento y para el líquido que fue vitrificado. El resultado se presenta en la figura 6.7.

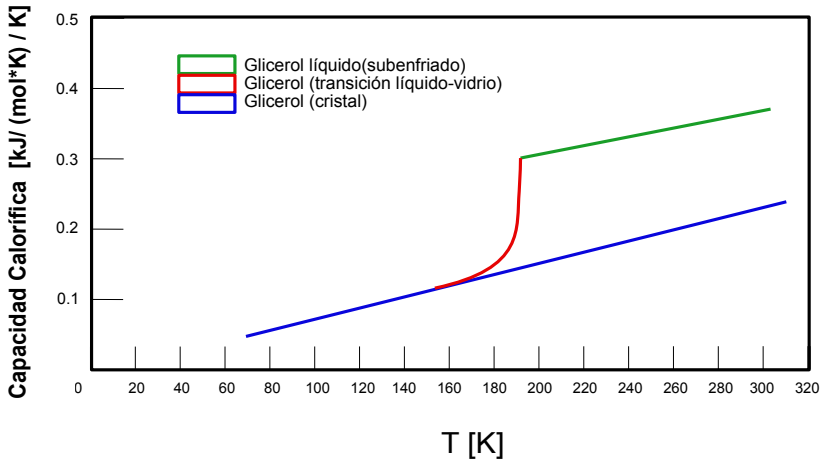


Figura 6.7 La gráfica muestra la aproximación del glicerol vítreo a su contraparte cristalina, es importante tomar en cuenta que, a pesar de la tendencia a asemejarse al cristal, el vidrio mantiene una diferencia de entropía que continúa hasta el 0 absoluto (modificado de Gibson y Giauque, 1923).

Al analizar la gráfica podemos observar que la capacidad calorífica de la glicerina subenfriada es mucho mayor que la de su contraparte cristalizada y, por tanto, también la entropía; por otro lado, tenemos que la glicerina vitrificada posee una entropía muy similar a la de los cristales. Para determinar la diferencia de entropía a una temperatura dada se empleó la siguiente ecuación:

$$\Delta s = \frac{\Delta H_{fusión}}{Tm.p.} \int_{T}^{Tm.p.} [Cp(vidrio) - Cp(cristal)] \frac{dT}{T}$$

donde:

Δs: Diferencia de entropía

$\Delta H_{fusión}$: Entalpía de fusión

$Tm.p.$: Temperatura de fusión

$Cp(vidrio)$: Capacidad calorífica a presión constante del vidrio

$Cp(cristal)$: Capacidad calorífica a presión constante del cristal

T: Temperatura de evaluación

Gibson y Giauque emplearon esta fórmula para evaluar Δs en 70 [K] y determinaron que equivalía a 5.6 [cal/mol], asimismo, aseguraron que esta diferencia (5.6) no desaparecería al llegar a 0 [K]. Esto es lo que se llama entropía residual, a menudo se refiere a ella como energía de punto 0.

6.7 Aplicaciones en Ciencias de la Tierra

El estudio de la Tercera ley de la termodinámica tiene importantes e interesantes aplicaciones en Ciencias de la Tierra. Por ejemplo, permite predecir la entropía de las estructuras cristalinas y su comportamiento a

diferentes temperaturas, y posibilita la cuantificación exacta de los valores de entropía de numerosos minerales, entre otras.

Es oportuno apuntar que las aproximaciones hechas mediante la ecuación de Maier Kelley, para estimar la capacidad calorífica de una sustancia no son completamente fiables, como se documentó al estudiar la entropía residual. Esto induce a pensar que subsisten otros elementos que aportan entropía a las sustancias. Entonces hemos de hacernos una pregunta importante: ¿Por qué existe la entropía residual?

Recordemos que la entropía está estrechamente relacionada con el desorden y la aleatoriedad en un sistema, la ecuación de Boltzmann-Planck plantea que:

$$S = k\ lnW$$

donde:

W = Número de posibles arreglos distinguibles

Kx10^{-23} = Constante universal de gases ideales/Número de Avogadro

Si W fuera 1, nos encontraríamos ante una sustancia que contiene un solo microestado posible y el resultado de realizar la operación sería S = 0. Una sustancia que no presenta grados de libertad para los microestados es casi imposible de encontrar y en este capítulo explicaremos cuáles son los elementos que contribuyen al desorden en las sustancias.

Para adentrarnos en el tema debemos revisar primero la entropía de mezclas: esta se encuentra en soluciones en fase sólida, líquida y gaseosa donde se dan sustituciones aleatorias. La entropía que se produce aquí se calcula mediante la fórmula:

$$-R\sum_{i=1}^{n} x_i\ ln\ x_i$$

donde:

R= Constante del gas ideal

n= Número de componentes en la mezcla

x_i = Fracciones molares de los componentes de la mezcla (expresados en porcentaje)

De tal manera que la fórmula aplicada a una mezcla binaria se expresaría como sigue:

$$-R[(x_1\ ln\ x_1) + (x_2\ ln\ x_2)]$$

El valor de entropía que se obtiene mediante esta ecuación es una propiedad que permanece constante en la sustancia y no cambia con la temperatura (Fegley, 2013).

Los aportes de las mezclas aleatorias pueden no parecer importantes, sin embargo, es fundamental comprender cómo se comporta la entropía al variar la cantidad de componentes de la mezcla (Fig. 6.8).

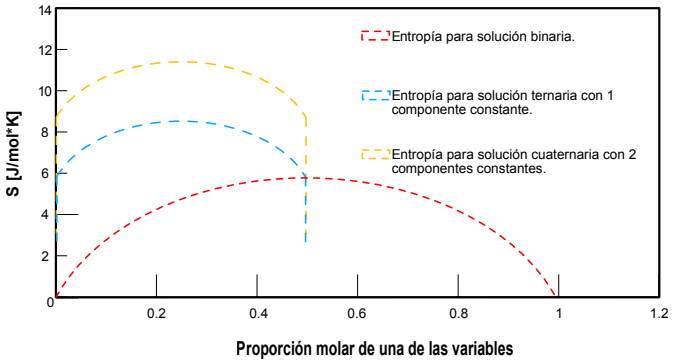


Figura 6.8 Variación de la entropía de mezclas al incluir cada vez más componentes. El número de átomos incrementa una unidad en cada curva.

La figura 6.8 muestra el comportamiento de diferentes soluciones al variar el número de componentes y al cambiar la proporción de estos; en todas las situaciones se varió únicamente la proporción de un par de componentes y el resto se mantuvo constante a 50% del total de solución en el caso de la solución ternaria y a 25% para ambos en la solución cuaternaria. Es importante notar que la máxima entropía se alcanza al tener componentes en cantidades iguales, por ello se alcanzará la máxima entropía cuando la solución binaria tenga 50% para cada componente, o cuando la solución ternaria tenga 25% para cada componente.

a) Entropía configuracional

La entropía configuracional surge de las mezclas y sustituciones de diferentes átomos en los minerales, estos átomos pueden ser metales en aleaciones, cationes y aniones en diferentes minerales.

Minerales

Uno de los ejemplos más palpables que existen son las soluciones sólidas donde la posibilidad de encontrar un átomo en distintos sitios cristalográficos hace evidente las múltiples configuraciones cristalográficas que se pueden presentar a lo largo de las series de minerales. Estas configuraciones diferentes se deben a sustituciones en un sitio cristalográfico y el desorden que aportan contribuye a la entropía residual; esta se describe mediante la siguiente fórmula:

$$S = -R \sum_{j} \sum_{i} x_{ij} \, ln \, ln \, x_{ij}$$

donde:

R : Constante del gas ideal

j : Sitios cristalográficos donde existe sustitución (M1, M2, M3, T1, T2, etc.)

i : Átomos i que forman parte de las sustituciones

x_{ij} : Fracción molar de los átomos en cada sitio cristalográfico

Veamos cómo describir las sustituciones mediante el siguiente ejemplo:

Analicemos primero la serie del olivino, ésta es representada por dos extremos: forsterita (Mg_2SiO_4) y fayalita (Fe_2SiO_4), alrededor de los cationes observamos dos poliedros de coordinación octaedrales (M_1 y M_2) que son ocupados indistintamente por Fe y Mg (Fig. 6.9).

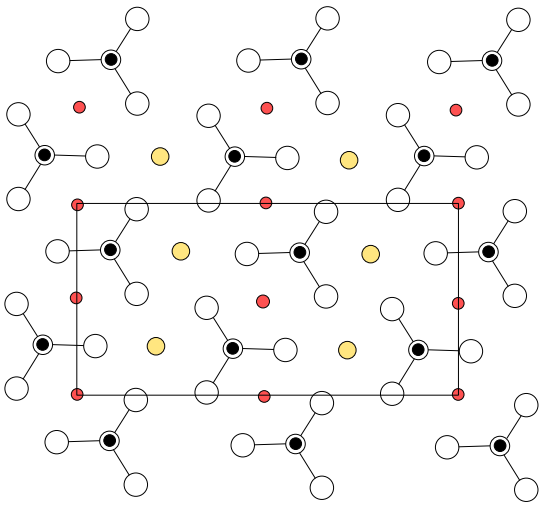


Figura 6.9 Estructura atómica de la forsterita en el plano (100), donde los círculos más grandes corresponden al oxígeno y los círculos negros corresponden al Si, representando el centro de los sitios tetraedrales de la sílice. Los círculos amarillos y rojos corresponden a sitios octaedrales M_1 Y M_2 y corresponden a Mg (modificado de Huang, 2005).

Una solución sólida de Fayalita (23%) y Forsterita (77%) sería descrita como:

$$S = -R \sum_{j} \sum_{i} x_{ij} \, ln \, x_{ij}$$

S = - R[((forsterita)(forsterita) + (fayalita) ln (fayalita))$_{M1}$ +

((forsterita)(forsterita) + (fayalita) ln (fayalita))$_{M2}$]

$$S = -R[(0.77)(0.77) \; + \; 0.23 \, ln \, 0.23)_{M1} + (0.77)(0.77) \; + 0.23 \, Ln \, 0.23)_{M2}]$$

$$S = 8.96758596$$

Notemos que al hablar de la sustitución de cationes en sitios cristalográficos estamos hablando en realidad de una mezcla, por ello tenemos una fórmula muy similar a la de entropía de mezclas y, por lo tanto, hemos de considerar que la entropía máxima será alcanzada cuando los iones tengan proporciones iguales entre sí.

Cristales imperfectos

Existen sustancias cuyas moléculas pueden presentarse en distintas configuraciones, por lo que es conveniente cuestionar cómo influye esto en la entropía. En 1932, Clayton y Giauque publicaron un estudio del monóxido de carbono, con él formaron un cristal casi perfecto de CO, pero tras analizar su entropía y realizar las correcciones pertinentes, notaron que la entropía calculada correspondía a una cantidad menor de la prevista (1 [cal/mol K] o 4.1868 [J/mol K]). Esta discrepancia de resultados los llevó a proponer que las moléculas de CO podían presentar dos arreglos, en los cuales los extremos de las moléculas alternaban sus átomos:

CO

OC

El aporte de entropía sería calculado mediante:

$$S = R \, ln \, (2)$$

$$S = 5.77 \, [J/mol \, K]$$

Y para otros cristales con diferentes disposiciones, tendríamos:

$$S = R \, ln \, (n)$$

donde:

S = Entropía configuracional

R = Constante del gas ideal

n = Arreglos moleculares posibles

Es importante aclarar que, en el experimento antes mencionado, los resultados del cálculo de la entropía no fueron exactos, la ecuación arrojó un número mayor al esperado, esto puede ser explicado al considerar que los arreglos moleculares poseen cierto grado de certidumbre y su acomodo no es completamente azaroso.

b) Entropía Isotópica

Frecuentemente, los minerales están formados por átomos del mismo elemento, pero con diferente cantidad de neutrones, es decir, contienen isótopos. La presencia de ellos también contribuye a la entropía residual en los minerales.

Cuando tratamos la entropía isotópica debemos analizarla como una mezcla y los componentes de esta son los diferentes isótopos con que se cuenta junto con sus respectivas proporciones molares, es decir:

$$-R\sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i$$

donde:

n = Número de componentes en la mezcla

x_i = Fracción de los isótopos de la mezcla (expresados en porcentaje)

Al sustituir esta fórmula en una solución binaria obtenemos:

$$S = -R[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$

Si nos encontramos ante un mineral con más de un tipo de átomo en su fórmula, la entropía isotópica será igual a la suma de las entropías de cada átomo multiplicadas por los coeficientes estequiométricos que afectan a los átomos en la fórmula del mineral.

Si analizamos únicamente dos isótopos de un solo elemento, encontraremos que el punto con menos orden resulta cuando los isótopos se encuentran en proporciones de 50% y 50%. En la figura 6.10 se observa como aumenta la entropía conforme se agregan elementos.

A menudo consultamos la entropía de los minerales en tablas basadas en mediciones hechas en condiciones estándar y que pueden acortar enormemente nuestra labor. Sin embargo, es importante notar que durante la historia geológica las proporciones de isótopos presentes en la naturaleza no son constantes, un ejemplo palpable es la variación de ^{16}O y ^{18}O en el agua presente en los sedimentos marinos y lacustres que obedece a los cambios en la temperatura global.

Ulbrich y Waldabum (1975) señalan acertadamente la importancia de tomar en cuenta que el plomo nativo que cristalizó hace 3000 millones de años no poseía la misma entropía en el momento de cristalizar (8.934 [J/molK]) que un mineral igual que cristalice el día de hoy (8.917 [J/molK]), la diferencia ciertamente es poca debido a la estabilidad de la relación de átomos de plomo pero si consideramos al elemento Uranio encontraríamos que una muestra de Uranita presentaría 2.285 [J/molK] hace 3000 millones de años mientras que hoy en día la entropía isotópica que el mineral presenta al formarse se encontraría en el orden de 0.36 [J/molK] (Ulbrich y Waldabum, 1975). Otro punto importante por entender es el decaimiento de los átomos a otros más estables que modifican la proporción de los isótopos de un elemento y además agrega isótopos de otros elementos a la estructura cristalina. En la figura 6.10 se muestra como ocurre la variación de la entropía isotópica al incrementar más átomos.

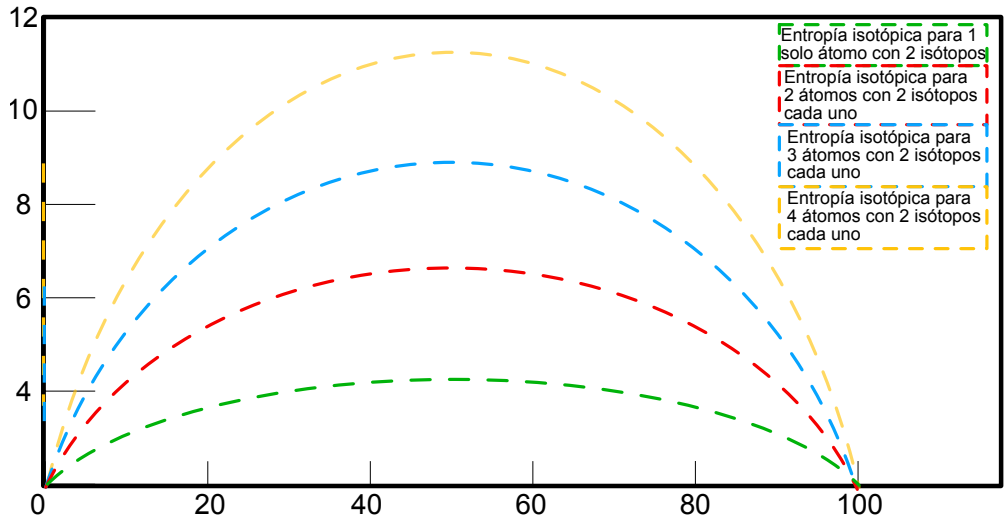


Figura 6.10. Esta gráfica representa la variación de la entropía isotópica al tomar en cuenta cada vez más átomos. El número de átomos incrementa 1 unidad en cada curva y se asume que cada átomo presenta dos isótopos. Nótese que en cada incremento se asume que las proporciones de isótopos son las mismas para cada átomo

La figura 6.11 puede parecer un tanto compleja a primera vista, pero resulta muy útil para comprender la importancia de tener en cuenta la edad de los minerales que presentan decaimiento radiactivo cuando pretendemos calcular su entropía pues podemos llevarnos sorpresas y realizar cálculos erróneos.

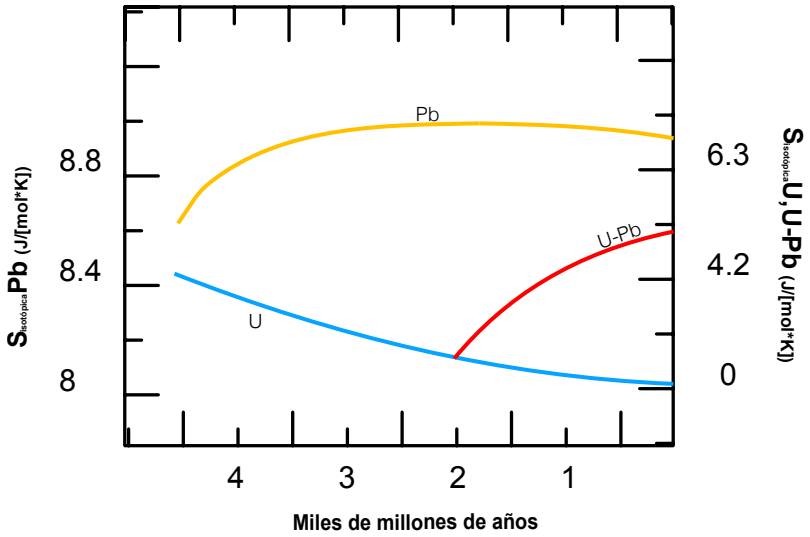


Figura 6.11. Esta gráfica presenta en el eje de las x los miles de millones de años anteriores a nuestra época. En el eje y del lado izquierdo y derecho se presenta la entropía en [J/molK]. Las curvas Pb y U representan la evolución de la entropía isotópica del plomo y el uranio de los minerales que han cristalizado durante diferentes períodos de tiempo. La curva U-Pb muestra la evolución de la entropía isotópica de un mol de uranio que cristalizó hace 2000 millones de años y que decae hacia isótopos estables de plomo (modificado de Ulbrich y Waldabum, 1975)

c) Entropía Magnética

Los metales de transición y los lantánidos presentan entropía magnética, esta es producida gracias a electrones desapareados, estos electrones tienen un momento magnético que puede estar desordenado u ordenado con respecto a los momentos de los demás electrones desapareados (Fegley, 2013). La entropía magnética es un ejemplo representativo en Ciencias de la Tierra.

Antes de revisar la fórmula para determinar la cantidad de entropía aportada, debemos considerar el significado de algunos conceptos; uno de ellos se refiere a la configuración electrónica de los elementos. En la tabla 6.1 se describen los 4 números cuánticos.

NOMBRE	¿EN QUÉ CONSISTE?	VALORES	OTROS VALORES
Número principal (n)	Distancia promedio y nivel de energía del electrón al núcleo del átomo.	1,2,3,...,n	K,L,M,N,O,P
Número azimutal (*l*)	Distancia promedio y nivel de energía del electrón al núcleo del átomo.	0,1,2,...,n-1	s,p,d,f,g,h
Número cuántico magnético	Describe la esnergía de un electrón en un campo magnético y está relacionada con la orientación espacial del orbital. Tiene valores de *-l* a *l*	$\pm l$	
Número cuántico de espín (m_s)	Relacionado con el momento angular del espín de un electrón.	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	

Tabla 6.1. Números cuánticos. Para comprender a qué se refieren las fórmulas para calcular los aportes de entropía magnética, debemos entender qué es el número cuántico magnético y el número cuántico de espín y para ello debemos también conocer el resto de los números cuánticos.

La entropía magnética se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$S = R\ ln\ (2S + 1)$$

donde S se obtiene a partir de la suma total del momento angular del espín:

$$S = |\sum \quad m_s|$$

Para la entropía de los lantánidos y actínidos se emplea la siguiente ecuación:

$$S = R\ ln\ (2J + 1)$$

donde J es calculada mediante:

$$J = |L - S|\ o\ |L + S|$$

La elección entre usar una suma o una resta dependerá de la órbita externa; si contiene más de la mitad de los electrones se empleará una suma y si no, una resta.

S corresponde con:

$$S = |\sum \quad m_s|$$

Y L corresponde al momento angular orbital del átomo:

$$L = |\sum \quad m_l|$$

Veamos un ejemplo, calculemos la entropía magnética que aporta el cromo 3+ y los valores que debemos obtener para J, L y S.

Para empezar, debemos revisar el subnivel

$3d^3$

Entonces, debemos recurrir a los siguientes diagramas:

Al tener 3 electrones desapareados:

$$S = \left|3\left(\frac{1}{2}\right)\right| = \frac{3}{2}$$

Y como esos electrones se encuentran en las posiciones -2, -1 y 0

$$L = |-2 - 1 + 0| = 3$$

Debido a que la órbita externa no está llena con más de la mitad de su capacidad

$$J = |L - S| = \frac{3}{2}$$

Al encontrarnos revisando un metal de transición, los números J y L son irrelevantes, la entropía magnética es:

$$S = R\ ln\ (2S + 1)\ = 8.314472 * ln\ 4 = \ 11.52630565$$

Es importante que cuando calculemos la entropía total de un mineral tengamos en cuenta sus propiedades magnéticas y las temperaturas de transición pues pueden afectar considerablemente el cálculo de entropías, particularmente cuando tratamos de calcular ΔS debemos ser cuidadosos de que entre los límites superior e inferior no exista una etapa de transición que pasemos por alto.

d) Anomalía Lambda

La anomalía lambda es un fenómeno que aparece como un pico repentino en una curva de capacidad calorífica (figura 6.12) cuando se alcanza una temperatura en la que ocurra una transición magnética, por

ejemplo, la temperatura de Curie. Autores como Fegley et al (2013) y Ulbrich & Waldbaum (1976) la consideran como un fenómeno característico de los materiales magnéticos que corresponden con cambios de fase de primer y segundo órdenes y argumentan que cuando las sustancias alcanzan esta temperatura, el orden que poseían los electrones respecto a los demás es destruido y ocurre un aumento en la entropía; y muchos artículos la toman como un hecho dado pese a que existen numerosas sustancias sin propiedades magnéticas que presentan este tipo de anomalías.

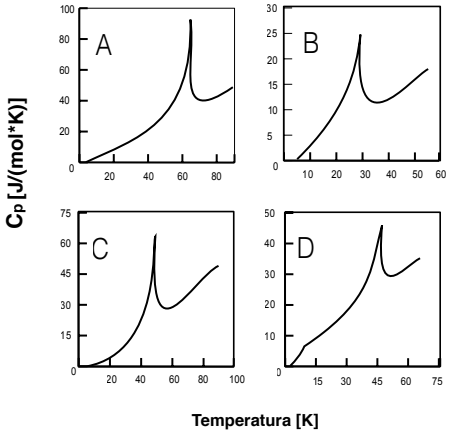


Figura 6.12. Diferentes materiales muestran aumentos similares de calor específico debido a transiciones magnéticas (Modificado de Fegley et al. 2013).

Sin embargo, Mnyukh (2011) y Vodyanoy & Mnyukh (2010) argumentaron que esta anomalía no sólo no es exclusiva de las sustancias magnéticas, sino que además se trata de un calor latente resultante de un cambio en la estructura cristalina de las sustancias. asimismo, propusieron que esta anomalía también aparece debido al método de medición (Vodyanoy & Mnyukh, 2010).

e) Relaciones de la termodinámica con respecto al tiempo.

Ahora que hemos estudiado la tercera ley de la termodinámica y sus implicaciones en los minerales y que entendemos un poco mejor la entropía desde un punto de vista atómico y relativamente palpable, procederemos a estudiar sus implicaciones sobre el tiempo, a partir de la siguiente pregunta: ¿Por qué transcurre el tiempo?

Primero debemos considerar cómo percibimos el tiempo. A menudo lo observamos como un elemento cíclico, pues nuestros métodos para medirlo están basados en métodos cíclicos: un reloj cuyas manecillas vuelven al mismo punto cada cierto tiempo -por consiguiente, los días que alternan entre oscuridad y luz-, un año en el que la Tierra completa una órbita alrededor de su estrella, entre otros. Sin embargo, todos los elementos mencionados poseen cierta reversibilidad, de tal manera que podríamos argumentar que si estos ciclos transcurrieran al revés no nos daríamos cuenta y todo seguiría su curso, de hecho, ni siquiera violarían las leyes de Newton (Goldstein, 1995). Sin embargo, al observar una roca ser atacada por el intempersimo y posteriormente disgregada para que después sus partículas sean transportadas podemos concluir que pasó de un estado relativamente ordenado a uno que definitivamente está muy lejos de serlo, al hacer esta distinción también podemos concluir que existe un antes y un después debido a la asimetría de los eventos que analizamos.

Clausius propuso en 1865 el concepto de la flecha del tiempo termodinámica como una consecuencia del teorema de Carnot (Zeh, 2007) y argumentó que el universo se dirigía irremediablemente hacia una muerte térmica pues consideró que vivíamos dentro de un sistema aislado que eventualmente alcanzaría una entropía máxima donde el trabajo mecánico ya no sería posible (Goldstein, 1995) debido a que la segunda ley de la termodinámica nos dice que en un sistema aislado la entropía tiende a incrementar y nunca a disminuir.

Si consideramos el universo que habitamos como un sistema aislado, podríamos argumentar que la entropía incrementará cada vez más hasta alcanzar un punto máximo en el cual todo el trabajo mecánico que pudo realizarse ha sido realizado y en su lugar tenemos un universo que cuenta con una temperatura

mayor a la que existió cuando empezó su vida, sin embargo, es importante apuntar que no conocemos las fronteras de nuestro universo y que bien podríamos encontrarnos en un universo infinito, por lo que nos enfrentamos también a la incertidumbre de no tener una respuesta para el comportamiento de la entropía en un sistema de paredes infinitas; aun así existe evidencia que apunta fuertemente a que el universo se calienta en lugar de enfriarse (Chiang et al, 2020), lo que sugiere que por lo menos el incremento de entropía es un elemento real en la evolución del cosmos. Este concepto de direccionalidad del tiempo fue propuesto y explorado también por Arthur Eddington en 1928 en su libro The Nature of the Physical World.

En la actualidad existen teorías que están a favor de la teoría del destino final del universo, así como otras que lo refutan; sin embargo, resulta muy interesante comparar esta perspectiva con la que tuvo James Hutton un siglo antes y que a la fecha se considera pilar en las Ciencias de la Tierra: *"No encontramos un vestigio del comienzo, no hay perspectiva de un final".*

6.8 Conclusiones

La entropía es una magnitud mensurable. Podemos medirla a partir de valores de la capacidad calorífica de las sustancias y es posible obtenerla de manera experimental o teórica, a partir de datos calorimétricos.

La Tercera Ley de la Termodinámica es válida y todas las sustancias la siguen. Si bien no existe sustancia que se encuentre en un estado perfecto de equilibrio, la capacidad calorífica tiende a 0 en 0 [K].

Sin la Tercera Ley de la Termodinámica no podríamos obtener la energía libre de Gibbs a partir de datos calorimétricos. Esta ley surge como respuesta a la necesidad de predecir la direccionalidad de las reacciones y cumple con su cometido cabalmente.

Es imposible alcanzar el 0 absoluto. Hasta ahora, no existe sustancia conocida que se encuentre en un estado de equilibrio completo, puesto que siempre existe cierto grado de desorden que nos impide alcanzar tal estado, pero eso no imposibilita que las sustancias sigan las reglas de la ley en cuestión.

Los materiales no pueden alcanzar el 0 absoluto debido a la falta de equilibrio. Causa de esto es la existencia de la entropía residual, producto de las imperfecciones en la red cristalina, las mezclas de sustancias, iones, isótopos, entre otros.

Los cálculos de entropía son importantes en las Ciencias de la Tierra para predecir reacciones. Gracias a la Tercera Ley de la Termodinámica podemos recurrir a modelos que provienen de datos de laboratorio, pero también podemos recurrir a datos teóricos.

La comprensión de la falta de equilibrio de las sustancias resulta fácil de comprender para los profesionales de Ciencias de la Tierra debido al estudio de disciplinas correlativas: Cristalografía, Mineralogía y Geoquímica.

6.9 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Cuándo fue publicado el teorema de Nernst?

   a) 1905

   b) 1906

   c) 1923

   d) 1900

2. ¿Quién contribuyó a ampliar el teorema de Nernst?
   a) Francis Simon
   b) Albert Einstein
   c) Sir James Dewar
   d) William Giauque

3. ¿Quién publicó el primer modelo para describir la capacidad calorífica de las sustancias a bajas temperaturas?
   a) Peter Debye
   b) Albert Einstein
   c) Sir James Dewar
   d) Francis Simon

4. ¿Cuándo lo publicó?
   a) 1905
   b) 1906
   c) 1900
   d) 1907

5. ¿Cuál era el problema del modelo anterior?
   a) Describía la capacidad calorífica únicamente a volumen constante
   b) No describe ninguna capacidad calorífica
   c) Sólo era exacto a bajas temperaturas
   d) Sólo describe la capacidad calorífica de sustancias a temperatura ambiente

6. ¿Quién mejoró este modelo?
   a) Peter Debye
   b) Albert Einstein
   c) James Dewar
   d) Francis Simon

7. ¿Quién probó la veracidad de la Tercera Ley de la Termodinámica?
   a) Peter Debye
   b) Albert Einstein
   c) William Giauque
   d) Francis Simon

8. ¿Quién recibió el premio Nobel por su trabajo con la Tercera Ley de la Termodinámica?
   a) Peter Debye
   b) Albert Einstein
   c) William Giauque
   d) Francis Simon

9. ¿Qué podemos calcular apoyados en la Tercera ley termodinámica?
   a. Entropía
   b. Energía libre de Gibbs
   c. Constantes de equilibrio
   d. Todas las anteriores

10. ¿Cuál de las siguientes sustancias tiene, probablemente, mayor entropía residual?
    a) Cristal perfecto
    b) Vidrio volcánico
    c) Vidrio monoatómico
    d) Mineral magnético

11. ¿De acuerdo con Simon, cómo debe encontrarse una sustancia para que pueda alcanzar 0 [K]?
    a) En estado puro
    b) Libre de isótopos
    c) Como un cristal perfecto
    d) En equilibrio

12. ¿Qué indica la variable W en la ecuación de Boltzmann-Planck?
    a) La variación de entropía de la sustancia
    b) La capacidad calorífica de la sustancia
    c) Los estados observables de la sustancia
    d) La constante de los gases ideales

13. Para una solución binaria, ¿Qué proporción molar debe existir entre los componentes de la mezcla para alcanzar la máxima entropía?
    a) 0.01 y 0.99
    b) 0.3 y 0.7
    c) 0.5 y 0.5
    d) 0.1 y 0.9

14. ¿Qué proporción molar debe existir entre los componentes de la mezcla para alcanzar la máxima entropía en una solución cuaternaria?

    a) 0.01, 0.01, 0.01 y 0.97

    b) 0.3, 0.3, 0.3 y 0.1

    c) 0.5, 0.25, 0.12, 0.03

    d) 0.25, 0.25, 0.25, 0.25

15. ¿Qué proporción molar debe existir entre los componentes de la mezcla para alcanzar la máxima entropía en una solución ternaria?

    a) 0.01, 0.01, y 0.98

    b) 0.333, 0.333 y 0.334

    c) 0.25, 0.5 y 0.25

    d) 0.66, 0.33, 0.01

16. ¿Cuál es el valor de la entropía configuracional si una molécula puede tener únicamente 1 arreglo espacial en la estructura cristalina?

    a) 1

    b) Será igual a la constante de los gases ideales (R)

    c) 0

    d) Será igual a la constante de Boltzmann

17. ¿Dónde es más probable que se encuentre un alto aporte de entropía isotópica?

    a) Mineral con pocos isótopos y una reacción muy cercana a 1

    b) Mineral con muchos isótopos y con un isótopo constituyendo más del 80%

    c) Mineral con pocos isótopos y una reacción lejana a 1

    d) b y c

18. ¿Es variable la entropía isotópica?

    a) Si, con el paso del tiempo

    b) No, los isótopos se mantienen constantes

    c) Si, con la temperatura a la que se realicen las mediciones

    d) Si, de acuerdo con los electrones desapareados de los elementos de transición

19. ¿Qué elementos presentan entropía magnética?

    a) Elementos de transición y lantánidos

    b) Gases nobles

    c) Todos los metales

    d) Solo las tierras raras

20. ¿Cuándo debes emplear el valor J y cuando el valor S, con relación a la entropía magnética?
    a) Ante un metal de transición y un lantánido, respectivamente
    b) Ante un lantánido y un metal de transición, respectivamente
    c) Se emplean indistintamente, únicamente representan métodos distintos de calcular la entropía magnética
    d) Cuando los orbitales están llenos con más de la mitad de su capacidad electrónica puedo emplear J y en caso contrario, S

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las siguientes cuestiones y contesta brevemente.

1. ¿Quién o quienes descubrieron la tercera ley de la termodinámica?
2. ¿Quién fue el primer científico en describir la capacidad calorífica de las sustancias a bajas temperaturas?
3. Realiza una línea del tiempo acerca de la historia de la Tercera Ley de la Termodinámica. Debe responder las siguientes preguntas:

a. ¿Quiénes fueron los precursores de la tercera ley?

b. ¿Cuáles son las fechas importantes en que se publicaron trabajos de la tercera ley?

c. ¿Qué científicos participaron?

4. ¿Por qué es imposible alcanzar el 0 absoluto?
5. ¿Qué cantidad de trabajo se requiere para alcanzar el 0 absoluto? Demuéstralo empleando la ecuación de Carnot.
6. ¿Cómo afecta el desorden a la entropía de un sistema?
7. ¿La entropía es una magnitud? ¿por qué?
8. ¿Por qué es importante la Tercera ley para la termodinámica en Ciencias de la Tierra?
9. ¿Cómo podemos calcular la constante de equilibrio a partir de datos calorimétricos? (Presenta la fórmula).
10. ¿Qué objeciones recibió el teorema de Nernst en el momento de su publicación?
11. Describe de manera sencilla:
    a. Entropía residual
    b. Entropía de mezclas
    c. Entropía configuracional
    d. Entropía isotópica
    e. Entropía magnética
12. Redacta un texto que resuma la tercera ley de la termodinámica, pero hazlo como si te dirigieras a alguien que no está familiarizado con la materia. Procura ser conciso y procura que tu forma de explicar no sea muy compleja.

Problemas

Instrucciones. Lea cuidadosamente cada problema, escriba el desarrollo de la solución y proporciona los resultados en el Sistema Internacional de Unidades.

1. Tras analizar una muestra de microclina al microscopio, encuentras que hubo una exsolución pertítica de plagioclasa sódica. Los análisis geoquímicos indican que la plagioclasa constituye 16% de la fracción molar del sólido que estás estudiando. Calcula la entropía de mezcla.
2. Si al microscopio encuentras un cristal de forsterita (Mg_2SiO_4) que tiene un halo de alteración donde el olivino ha sido reemplazado por serpentina y magnesita y suponiendo que la serpentina representa el 7% de la masa molar y la magnesita el 4%, calcula la entropía de mezcla del sólido.
3. Gráfica el cambio en la entropía configuracional de una espinela normal con la fórmula $MgAl_2O_4$ que pasa de una inversión de 0 a una de 100%. Considera que la fórmula es: ${}^{tet}(A_{1-x}B_x)^{oct}(A_yB_{1-y})_2\ O_4$ y que los cationes no tienen ninguna preferencia de sitio octaedral o tetraedral. Realiza dos gráficas de acuerdo con lo siguiente:
   a. Únicamente variando valores del sitio tetraedral
   b. Únicamente variando valores del sitio octaedral
4. Gráfica el cambio en la entropía configuracional de una solución forsterita-fayalita con la fórmula que pasa de un contenido de forsterita de 0 a uno de 100%. Considera que los cationes no tienen ninguna preferencia de sitio M_1 o M_2.
5. Obtén la entropía magnética que aporta el hierro.
6. Obtén la entropía magnética que aporta el neodimio.
7. La molécula de NO puede presentar las siguientes configuraciones (Lewis et al, 1975):

   NO NO NO NO NO ON ON ON ON ON

   NO NO NO NO NO ON ON ON ON ON

   NO NO NO NO NO ON ON ON ON ON

   NO NO NO NO NO ON ON ON ON ON

   Calcula la entropía configuracional de un cristal de NO.
8. El N_2O_2 puede presentar su molécula de las siguientes maneras (Lewis et al, 1975)

```
N = O        O = N
.   .        .   .
.   .        .   .
.   .        .   .
O = N        N = O
```

   Calcula la entropía configuracional de un cristal de N_2O_2
9. El ${}^{41}K$ posee una abundancia de 6.53% en el feldespato potásico (Brewer, 1936). Asume que solo existe otro isótopo (${}^{39}K$) en el mineral y calcula el aporte de entropía isotópica que existe.
10. En la superficie existe una reacción de ${}^{7}Li/{}^{6}Li$ = 12.14 (Brewer, 1934). Calcula la entropía isotópica para una muestra de Litiofosfato que cumpla con esta reacción.

Respuestas a las preguntas de opción múltiple

1. a)	6. a)	11. d)
2. a)	7. c)	12. c)
3. b)	8. c)	13. c)
4. d)	9. d)	14. d)
5. d)	10. b)	15. b)

16. c)
17. a)
18. a)
19. a)
20. b)

Respuestas a las preguntas abiertas

1. W. Richards y Walther Nernst descubrieron la tendencia de la entropía. Nernst y Francis Simon le dieron forma al teorema.
2. James Dear habló de su comportamiento.
3. En la figura 6.13 muestra los avances en el conocimiento sobre la Tercera Ley de la Termodinámica.

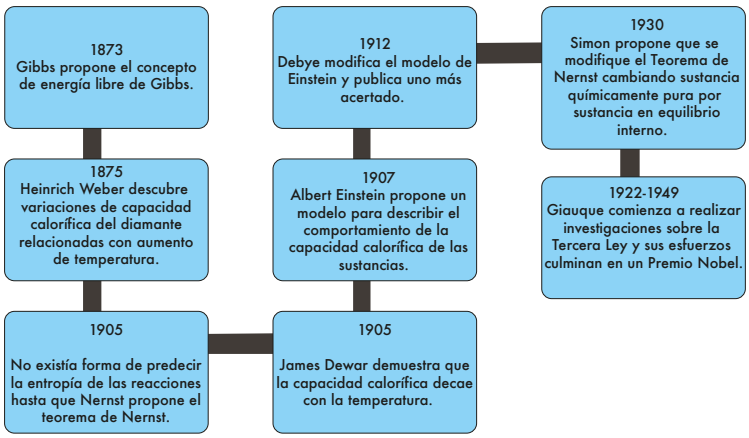


Figura 6.13. Línea del tiempo acerca de la historia de la Tercera Ley de la Termodinámica.

4. Una respuesta puede incluir:

   Descripción del concepto de entropía residual

   Por qué existe y mencionar las diferentes aportaciones

Ejemplo.

Inevitablemente las sustancias cuentan con algún grado de desorden (mezclas, impurezas, isótopos, defectos estructurales, etc.). Este tipo de elementos provoca que al aproximarse al 0 absoluto, la entropía sólo se acerque a ese valor, pero no alcance el 0 debido a los aportes de entropía que se mantienen. Los aportes de entropía son conocidos como entropía residual y no desaparecen, a menos que el desorden sea eliminado.

5. Mediante la ecuación del refrigerador de Carnot la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto:

$$\beta_C = \frac{q_c}{w} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

$$\beta_C = \frac{q_c}{w} = \frac{0}{300 - 0} = 0$$

$$\beta_C = \frac{q_c}{w} = 0$$

$$w = \frac{q_c}{0} = \infty$$

6. El orden cristalográfico, la presencia de diferentes isótopos, defectos cristalográficos y el desorden de spin electrónico hacen que aumente la entropía del sistema. La ecuación de Boltzmann-Planck describe la entropía cuando existe un solo grado de libertad en el sistema.

Ejemplo.

El desorden en las sustancias provoca que la entropía aumente, pues la aleatoriedad de las mezclas de sustancias, isótopos, orientaciones de moléculas y electrones contribuyen con aportes de entropía. Mientras más grados de libertad existan en el sistema, mayor será la entropía. Un ejemplo palpable es la ecuación Boltzmann-Planck, donde, al sustituir el número de arreglos posibles, podemos notar que, si contáramos únicamente con 1, el valor de la entropía residual caería a 0.

$S=k\ lnW$

Donde:

W=Número de posibles arreglos distinguibles

7. La entropía sí es una magnitud, pues es una cantidad medible.

Ejemplo.

La entropía es una magnitud que puede medirse al calcular la integral de la capacidad calorífica de las sustancias dividida por la temperatura; es decir: $[\frac{kJ}{molK^2}]$. El hecho de que sea una integral también nos permite estimar ΔS cuando pretendemos obtener una diferencia de entropía para sustancias que pasan de una temperatura 1 a una temperatura 2.

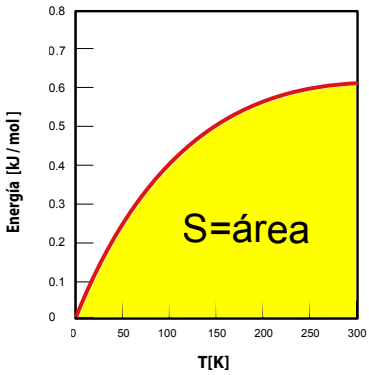


Figura 6.14. La entropía y sus magnitudes.

8. La Tercera ley de la termodinámica nos permite realizar diversos cálculos mediante datos calorimétricos.

Ejemplo.

La Tercera ley de la termodinámica nos ayuda a describir el comportamiento de la entropía a bajas temperaturas por lo que también otorga un método para su estimación a una temperatura dada. Gracias a ella, podemos obtener mediante datos calorimétricos entropías de sustancias, energía libre de Gibbs de reacciones y constantes de equilibrio. También explica la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto gracias al concepto de entropía residual.

9.

$$\frac{\partial \Delta S_{tot,\xi}}{\partial \xi} = \Delta S_{tot}(sys°) - R\ ln\ Q$$

$$0 = \Delta S_{tot}(sys°) - R\ ln\ Q$$

$$\Delta S_{tot}(sys°) = R\ ln\ Q$$

$$\Delta S_{tot}(sys°) = R\ ln\ K$$

$$\frac{\Delta S_{tot}(sys°)}{R} \quad ln\, K$$

$$e^{\frac{\Delta S_{tot}(sys°)}{R}} = K$$

10. En su época, era realmente difícil realizar mediciones a bajas temperaturas y prácticamente imposible alcanzar el 0 absoluto para comprobar la veracidad de la ley.

Ejemplo.

El teorema de Nernst fue propuesto cuando los estudios a bajas temperaturas eran escasos y la tecnología para llevarlos a cabo muy limitada. Debido a que la comprobación del teorema implicaba experimentación, resultaba difícil conseguir probar la veracidad o el error de Nernst. Aún después de numerosos experimentos existía debate al respecto debido a la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto en virtud de la entropía residual, elemento que no había sido considerado por Nernst debido a las limitaciones experimentales.

11. Describe de manera sencilla:

a. Entropía residual

Son contribuciones de entropía que poseen las sustancias gracias a la falta de equilibrio interno generado por mezclas, isótopos, defectos estructurales, etc. Estas no desaparecen y se mantienen constantes, haciendo imposible alcanzar el 0 absoluto.

b. Entropía de mezclas

Cuando se tiene una disolución de varios componentes, cada uno de ellos puede sustituir a los demás en sitios aleatorios, la incertidumbre que genera su disposición provoca un aporte de entropía que se describe mediante la siguiente ecuación:

$$-R\sum_{i=1}^{n} x_i\, ln\, x_i$$

donde:

R = Constante del gas ideal

N = Número de componentes en la mezcla

x_i = Fracciones molares de los componentes de la mezcla (expresados en porcentaje).

c. Entropía configuracional

Cuando nos referimos a la entropía configuracional, se habla de redes cristalinas, las cuales son arreglos estructurales en 3D que poseen un orden y simetría espaciales; son opuestas al vidrio pues éste es, por definición, un sólido sin estructura definida o bien con una estructura atómica amorfa. La entropía configuracional puede dividirse en dos:

1. Surge de sustituciones de iones en sitios cristalográficos de manera aleatoria y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S = -R\sum_{j} \sum_{i} x_{ij}\, ln\, x_{ij}$$

donde:

R = Constante del gas ideal

J = Sitios cristalográficos donde existe sustitución (M1, M2, M3, T1, T2, etc.)

I = Átomos i que forman parte de las sustituciones

x_{ij} = Fracción molar de los átomos en cada sitio cristalográfico

2. Surge gracias a orientaciones diferentes de las moléculas que se encuentran en un cristal. La orientación de las moléculas no cambia conforme la temperatura desciende y, por tanto, la entropía que generan es constante. El aporte se calcula mediante la ecuación:

$$S = R\ ln\ n$$

donde:

S = entropía configuracional

R = Constante del gas ideal

N = arreglos moleculares posibles

d. Entropía isotópica

La presencia de isótopos en las sustancias impide alcanzar el 0 absoluto.

Cuando los elementos que constituyen las sustancias tienen isótopos, estos pueden ocupar posiciones aleatorias, de tal manera que, esta situación desordenada genera una entropía que se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$-R \sum_{i=1}^{n} x_i\ ln\ x_i$$

donde:

R= Constante del gas ideal

i= isótopos que forman parte de la sustancia

e. Entropía magnética

Los electrones desapareados de los metales de transición aportan entropía al sistema al desordenarse. Este fenómeno no es como los anteriores pues sólo ocurre a cierta temperatura.

Los metales de transición y los lantánidos pertenecen a un grupo de elementos con propiedades magnéticas caracterizados por sus electrones desapareados. La incertidumbre que genera esto propicia un aporte de entropía. Este se calcula mediante las fórmulas:

$$S = k\ ln\ (2S + 1)$$

$$S = k\ ln\ (2J + 1)$$

La fórmula para metales de transición es:

$S = k\ ln\ (2S+1)$

donde:

S = $|\Sigma ms|$

ms: Número cuántico de espín

La fórmula para lantánidos es:

$S = k\ ln\ (2J+1)$

donde:

J = $|L-S|$ ó $|L+S|$

S = $|\Sigma ms|$

ms: Número cuántico de espín

L = $|\Sigma ml|$

ml: Número cuántico magnético

12. La Tercera ley de la termodinámica permite estimar la entropía de las sustancias a cualquier temperatura en virtud de que predice el comportamiento de la entropía y del calor específico. Asimismo, permite comprender la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto debido a la entropía residual, la cual se manifiesta mediante aportes de entropía que surgen del desequilibrio en las sustancias. Los tipos de aporte son:

    1. Entropía de mezclas
    2. Entropía configuracional
    a. Minerales
    b. Cristales imperfectos
    3. Entropía isotópica
    4. Entropía magnética

    Cada uno de estos aportes se mantiene al llegar al 0 absoluto y hace imposible alcanzarlo. Calcular la entropía que generan estos elementos nos ayuda a estimar la entropía total de una sustancia.

Respuestas a los problmeas

1. Como estamos ante una mezcla de microclina y plagioclasa, es aplicable la fórmula de entropía de mezclas:

$$-R\sum_{i=1}^{n} x_i \, ln \, x_i$$

donde:

R = Constante del gas ideal

N = Número de componentes en la mezcla

x_i = Fracciones molares de los componentes de la mezcla (expresados en porcentaje)

Entonces:

$$-R[(x_1 \, ln \, x_1) + (x_2 \, ln \, x_2)]$$

$$-R[0.16 \, ln \, 0.16) + (0.84 \, ln \, 0.84)]$$

$$S = 3.655622902 \, [J/mol \, K]$$

2. Debido a que tenemos una mezcla de microclina y plagioclasa, debemos aplicar la fórmula de entropía de mezclas:

$$-R\sum_{i=1}^{n} x_i \, ln \, x_i$$

donde:

R = Constante del gas ideal

N = Número de componentes en la mezcla

x_i = Fracciones molares de los componentes de la mezcla (expresados en porcentaje)

Entonces:

S = $-R[(x_1 \, ln \, x_1) + (x_2 \, ln \, x_2) + (x_3 \, ln \, x_3)]$

$$-R[0.89 \, ln \, 0.89) + (0.07 \, ln \, 0.07) + (0.04 \, ln \, 0.04)]$$

$$S = 0.54743303 \, [J/mol \, K]$$

3. Este ejercicio debe resolverse empleando la fórmula que corresponde a la entropía configuracional para sustituciones en sitios cristalográficos:

$$S = -R \sum_{j} \sum_{i} x_{ij} \, ln \, x_{ij}$$

donde:

R = Constante del gas ideal

j = Sitios cristalográficos donde existe sustitución (M1, M2, M3, T1, T2, etc.)

i = Átomos i que forman parte de las sustituciones

x_{ij} = Fracción molar de los átomos en cada sitio cristalográfico

En las espinelas normales el átomo A ocupa los sitios tetraedrales y el B los octaedrales, se dice que se invierten cuando las posiciones se invierten. La fórmula de las espinelas es:

$$^{tet}(A_{1-x}B_x)^{oct}(A_yB_{1-y})_2 \, O_4$$

Entonces sustituiremos en la fórmula

$$-R[[(x \, ln \, x) + (x - 1 \, ln \, x - 1) \,]]_{tetraedral} + 2[(y \, ln \, y) + (y - 1 \, ln \, y - 1)]]_{octaedral}$$

Acto seguido, sustituimos esta fórmula en el programa de nuestra preferencia. El resultado deberá ser como el que se ilustra en la gráfica 6.15.

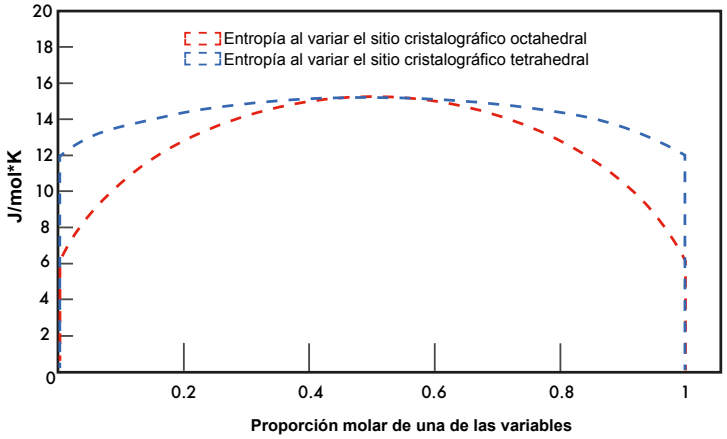


Figura 6.15. Gráfica que muestra el cambio en la entropía configuracional de una espinela normal con la fórmula $MgAl_2O_4$ que pasa de una inversión de 0 a una de 100%.

4. Nuevamente nos encontramos con sustituciones en sitios cristalográficos:

$$S = -R \sum_{j} \sum_{i} x_{ij} \, ln \, x_{ij}$$

$$S = -R[(forsteritaforsterita \; + fayalita \, ln \, fayalita)_{M1} \\ + (forsteritaforsterita \; + fayalita \, ln \, fayalita)]_{M2}$$

$$S = -R[[(xx \,) + (x - 1) \, ln \, (x - 1)]_{M1} + [(xx \; + (x - 1) \, ln \, (x - 1)]]_{M2}$$

En la gráfica 6.16 se pueden visualizar los resultados.

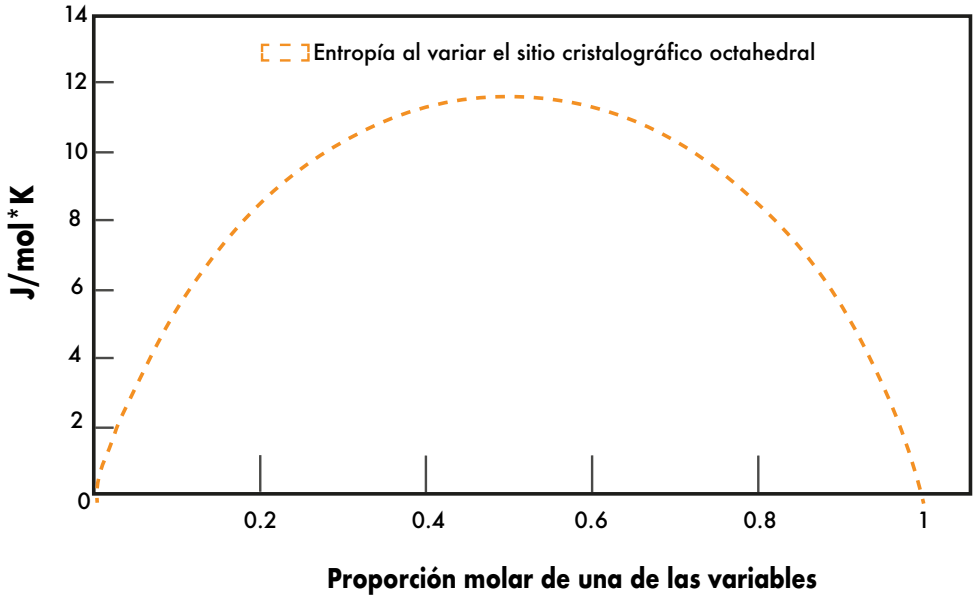
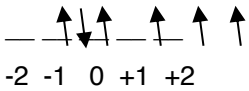


Figura 6.16. Variación de la entropía configuracional de una solución sólida Fayalita-Forsterita al variar la concentración de los cationes Mg y Fe.

5. Lo primero que debemos averiguar es la configuración electrónica del hierro:

$$4s^2\,3d^6$$

En términos de diagramas de flechas:



Al tener 4 electrones desapareados:

S= $\left|4\left(\frac{1}{2}\right)\right| = \frac{4}{2} = 2$

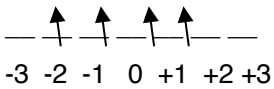
Debido a que se trata de un metal de transición, los números J y L son irrelevantes. La entropía magnética es:

$$S = R\,ln\,(2S+1)\ = 8.314472 * ln\,5 = \ \ 13.38162646\ [J/mol\ K]$$

6. Lo primero que debemos establecer es la configuración electrónica del Neodimio:

$$6s^2\,4f^4$$

En términos de diagramas de flechas:



Al tener 4 electrones desapareados:

S= $\left|4\left(\frac{1}{2}\right)\right| = \frac{4}{2} = 2$

Como esos electrones se encuentran en las posiciones -3, -2, -1 y 0

L= $|-3-2-1+0| = 6$

Debido a que la órbita externa no está llena con más de la mitad de su capacidad

$$J = |L - S| = |6 - 2| = 4$$

Por lo tanto, la entropía magnética del lantánido es:

$S = R\ ln\ (2J + 1)\ = 8.314472 * ln\ 9 =$ 18.26876223 $[J/mol\ K]$

7. La molécula de NO puede presentar las siguientes configuraciones (Lewis et al, 1975):

NO NO NO NO NO ON ON ON ON ON

NO NO NO NO NO ON ON ON ON ON

NO NO NO NO NO ON ON ON ON ON

NO NO NO NO NO ON ON ON ON ON

La entropía configuracional de un cristal de NO se obtiene mediante:

$$S = R\ ln\ (n)$$

donde:

S = entropía configuracional

R = Constante del gas ideal

n = arreglos moleculares posibles

$$S = R\ ln\ (2)$$

$$S = 5.77\ [J/mol\ K]$$

8. El N_2O_2 puede presentar su molécula de las siguientes maneras (Lewis et al, 1975)

N = O **O = N**

. . . .

. . . .

. . . .

O = N **N = O**

La entropía configuracional de un cristal de N_2O_2 se obtiene mediante:

$$S = R\ ln\ (n)$$

donde:

S = entropía configuracional

R = Constante del gas ideal

n = arreglos moleculares posibles

$$S = R\ ln\ (2)$$

$$S = 5.77\ [J/mol\ K]$$

9. El ^{41}K posee una abundancia de 6.53% en el feldespato potásico (Brewer, 1936). Asumimos que sólo existe otro isótopo (^{39}K) en el mineral.

Así, el porcentaje de ^{39}K presente es:

$$100 - 6.53 = 93.47$$

Al sustituir en la fórmula de entropía:

S = $-R\sum_{i=1}^{n} \quad x_i \, ln \, x_i$

donde:

R = Constante del gas ideal

n = Número de componentes en la mezcla

x_i = Fracción de los isótopos de la mezcla (expresados en porcentaje)

$$S = -R[0.9347 \, ln \, 0.9347 \; + 0.0653 \, ln \, 0.0653 \,]$$

$$S = 2.020660767 \; [\, J/molK]$$

10. El porcentaje de ^{7}Li y ^{6}Li presente se obtiene mediante:

$^{7}Li + {}^{6}Li = 100$

$^{7}Li / {}^{6}Li = 12.14$

Por lo tanto, $^{7}Li = 12.14 \;\; {}^{6}Li$

$12.14 \; {}^{6}Li + {}^{6}Li = 100$

Esto implica que $^{6}Li = 7.61$

Y, por lo tanto, $^{7}Li = 92.39$

Sustituyendo en la fórmula de entropía:

S = $-R\sum_{i=1}^{n} \quad x_i \, ln \, x_i$

donde:

R = Constante del gas ideal

n = Número de componentes en la mezcla

x_i = Fracción de los isótopos de la mezcla (expresados en porcentaje)

$$S = -R[0.9239 \, ln \, 0.9239 \; + 0.0761 \, ln \, 0.0761 \,]$$

$$S = 2.16073 \; [J/molK]$$

6.10 Referencias bibliográficas

1. Anderson, G. (2017). Thermodynamics of Natural Systems: Theory and Applications in Geochemistry and Environmental Science. Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/9781316796856
2. Bartel, H. G., Huebener, R. P. 1931- (2007). Walther Nernst: pioneer of physics and of chemistry. World Scientific, Singapore
3. Bindel, Thomas H. (2010). Understanding Chemical Equilibrium Using Entropy Analysis: The Relationship Between ΔStot(syso) and the Equilibrium Constant, Journal of Chemical Education 87 (7), 694-699 DOI: 10.1021/ed100192q
4. Brewer, A. K. (1936). The Abundance Ratio of the Isotopes of Potassium in Mineral and Plant Sources. Journal of the American Chemical Society, 58(2), 365–370. https://doi.org/10.1021/ja01293a050
5. Brewer, A.K., & Kueck, P.D. (1934). The Relative Abundance of the Isotopes of Lithium, Potassium and Rubidium. Physical Review, 46, 894-897.
6. Cemic, L. (2005) Thermodynamics in Mineral Sciences: An Introduction. Berlin: Springer. 386 p.
7. Chiang, Y.; Makiya, R.; Ménard, B. and Komatsu, E. (2020) The Cosmic Thermal History Probed by Sunyaev–Zeldovich Effect Tomography, The Astrophysical Journal, Volume 902, Number 1

8. Clayton, J.O., & Giauque, W. (1932). THE HEAT CAPACITY AND ENTROPY OF CARBON MONOXIDE. HEAT OF VAPORIZATION. VAPOR PRESSURES OF SOLID AND LIQUID. FREE ENERGY TO 5000°K. FROM SPECTROSCOPIC DATA. Journal of the American Chemical Society, 54, 2610-2626.
9. Dugdale, J.S. (1996). Entropy And Its Physical Meaning (2nd ed.). Taylor & Francis. https://doi.org/10.1201/9781315274324
10. Einstein, A., Planck's theory of radiation and the theory of specific heat. Annalen der Physik. Consultado en The collected papers of Albert Einstein. The Swiss Years: Writings, 1900-1909 (English translation supplement), Volume 2. Consultado el 15/01/2021 en https://einsteinpapers.press.princeton.edu/vol2-trans/228
11. Falk, G. (1959). Third Law of Thermodynamics, Department of Physics, New York University, University Heights, New York, American Physical Society
12. Falk, G. (1959). Third Law of Thermodynamics. Physical Review, 115(2), 249.
13. Fegley, B. (2013). Practical Chemical Thermodynamics for Geoscientists. USA: Academic Press Elsevier 10.1016/C2009-0-22615-8.
14. Gibson, G. E. and Giauque, W. F. (1923). The Third Law of Thermodynamics. Evidence From the Specific Heats of Glycerol That The Entropy Of A Glass Exceeds That Of A Crystal At The Absolute Zero, Journal of the American Chemical Society, pp 93-104
15. Goldstein, Martin and Goldstein Inge F. (1995). The Refrigerator and the Universe: Understanding the Laws of Energy, Harvard University Press, Cambridge, MA.
16. Huang, P.M.; Wang, M.K. (2005). MINERALS, PRIMARY, Editor(s): Daniel Hillel, Encyclopedia of Soils in the Environment, Elsevier, Pages 500-510, ISBN 9780123485304, https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00464-1.
17. Horst H. Ulbrich, David R. (1976), Waldbaum, Structural and other contributions to the third-law entropies of silicates, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 40, Issue 1, Pages 1-24, ISSN 0016-7037,https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90189-7
18. Hemingway, Bruce S.; Robie, Richard A. (1984); Heat capacity and thermodynamic functions for gehlenite and staurolite: with comments on the Schottky anomaly in the heat capacity of staurolite. American Mineralogist; 69 (3-4): 307–318.
19. Kelley, K. K., King, E. G., (1961). Entropies of the Elements and Inorganic Compounds, Bulletin 592 of the Bureau of Mines, US Govt. Print Off., Washington,
20. Klein, C., Dutrow, B., Dana, J. D., & Klein, C. (2007). The 23rd edition of the manual of mineral science: (after James D. Dana). Hoboken, N.J: J. Wiley
21. Krauskopf, K. B., & Bird, D. K. (1995). Introduction to geochemistry. New York: McGraw-Hill.
22. Kox, A.J.. (2006). Confusion and clarification: Albert Einstein and Walther Nernst's Heat Theorem, 1911–1916. Studies In History and Philosophy of Science Part B: Studies In History and Philosophy of Modern Physics. 37. 101-114. 10.1016/j.shpsb.2005.10.001.
23. Lewis, G. N., Randall, M., Pitzer, K. S., & Brewer, L. (1961). Thermodynamics. New York: McGraw-Hill.
24. Merkel, Broder & Planer-Friedrich, Britta & Nordstrom, Darrell. (2008). Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. Groundwater Geochemistry, by B.J. Merkel and B. Planer-Friedrich. Edited by D.K. Nordstrom. Berlin: Springer, 2008. ISBN: 978-3-540-74667-6. 10.1007/b138774.
25. Mnyukh, Yuri (2011) Lambda- and Schottky-anomalies in solid-state phase transitions. Consultado el 01-02-2021 en https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1104/1104.4637.pdf
26. Fraser, Donald G (1977). Thermodynamics in geology: proceedings of the NATO Advanced Study Institute held in Oxford, England, September 17-27, 1976. D. Reidel Pub. Co, Dordrecht, Holland
27. Ruhemann, M. B. (1937). Low Temperature Physics. Pp. ix + 313. Cambridge University Press
28. Parks G. S. and Kelley K. K. (1928). The Application of the Third Law of Thermodynamics to Some Organic Reactions, The Journal of Physical Chemistry, 734-750 DOI: 10.1021/j150287a006
29. Simon, F., (1937) On the Third Law of Thermodynamics, Physica IV #10, United Kingdom
30. Smyth, J.R. and D.L. Bish (1988) Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals. Boston, Allen and Unwin, 332pp.

31. Staff, S. X. (2014, 21 octubre). Creating the coldest cubic meter in the universe (Update). Phys Org. https://phys.org/news/2014-10-absolute-copper-cube-chillingly.html
32. Stephenson C. C. and Giauque W. F., (1937). A Test of the Third Law of Thermodynamics by Means of Two Crystalline Forms of Phosphine. The Heat Capacity, Heat of Vaporization and Vapor Pressure of Phosphine. Entropy of the Gas, Journal Article, The Journal of Chemical Physics, 149-158
33. Stuart, Edward B.; Brainard, Alan J.; Gal-Or, Benjamin (1970). A Critical Review of Thermodynamics, Mono Book Corp., Baltimore,
34. Ulbrich, Horst H.; Waldbaum; David R. (1976). Structural and other contributions to the third-law entropies of silicates, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 40, Issue 1,1976, Pages 1-24,ISSN 0016-7037,https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90189-7-7037,https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90189-7
35. Vodyanoy, Vitaly & Mnyukh, Yuri. (2010). The physical nature of "giant" magnetocaloric and electrocaloric effects. Consultado el 01-02-2021 en: https://www.researchgate.net/publication/47865129_The_physical_nature_of_giant_magnetocaloric_and_electrocaloric_effects
36. Zeh, Dieter (2007). The Thermodynamical Arrow of Time. In: The Physical Basis of the Direction of Time. The Frontiers Collection. Springer, Berlin, Heidelberg.

Capítulo 7

Espontaneidad y equilibrio químico

Ana Laura Pérez Martínez
Alan Ibarra Santoyo
Flor Daniela Elizalde Ortiz
Esther Flores Cruz

Sumario

7.1 Introducción
7.2 Reacciones químicas
7.3 El criterio de Gibbs y la espontaneidad
7.4 Potencial químico
7.5 Reacciones reversibles y equilibrio químico
7.6 Constantes en equilibrio
7.7 Influencia de algunas variables en el equilibrio
7.8 Mezcla de gases ideales en equilibrio: uso de la Primera y Segunda Ley de la Termodinámica
7.9 Conclusiones
7.10 Autoevaluación
7.11 Referencias bibliográficas

7.1 Introducción

Las moléculas de la materia almacenan energía y su liberación puede ser utilizada para producir trabajo mecánico al consumir gasolina en un motor, por ejemplo; calor al quemar gas natural en una estufa o trabajo eléctrico al crear un flujo de electrones, a partir de una reacción química. Aplicando los principios de la termodinámica es posible aprovechar las reacciones químicas que ocurren de forma espontánea y forzar, de manera eficiente, aquéllas que no lo son.

Por ejemplo, en la petrología, las bases termodinámicas conforman las reglas a las que se somete la corteza para configurar las distintas fases minerales que la componen.

Josiah Willard Gibbs (1839-1903) fue quien estableció las bases termodinámicas en sistemas químicos heterogéneos. Mostró cómo las primeras dos leyes de esta disciplina podían ser aplicadas, tanto para determinar el equilibrio termodinámico de las reacciones químicas, como la tendencia a proceder (espontaneidad).

Actualmente esta área del conocimiento es conocida como ***Termodinámica química*** o ***Termoquímica*** cuyo principal objetivo es evaluar la viabilidad de una transformación, la cual puede ser una reacción química, un cambio de fase o la formación de disoluciones.

Henry-Louis Le Châtelier (1850-1936), científico teórico-experimental que realizó, entre otras cosas, un cuidadoso análisis del equilibrio químico. En 1885 presentó en la Academia de Ciencias de París el Principio de Le Chatelier, el cual establece que un sistema siempre actuará para oponerse a los cambios en el equilibrio químico, de tal forma que se restituya; es decir, si un sistema químico en equilibrio experimenta un cambio en la cantidad de materia, temperatura o presión total, el desplazamiento de la reacción se verá favorecida en algún sentido (de izquierda a derecha o de derecha a izquierda) de tal forma que se logre minimizar el cambio y restablecer el equilibrio químico.

7.2 Reacciones químicas

Los cambios que ocurren en las sustancias pueden ser clasificados en físicos y químicos. La diferencia radica en la composición de la sustancia después del cambio. Un suceso como la solidificación del agua, al cambiar de fase registra un cambio físico, puesto que sigue teniendo la misma composición molecular. Por otro lado, los cambios o reacciones químicas se caracterizan por la alteración de la naturaleza de las sustancias; es decir, que su composición química ya no es la misma.

A nivel molecular, una reacción química puede ser determinado como la ruptura o formación de enlaces entre los átomos. Convencionalmente, son representadas de la siguiente manera:

$$aA_{(g)} + bB_{(ac)} \rightarrow cC_{(l)} + dD_{(s)}$$

donde A y B son los reactivos, así como C y D son los productos.

Los subíndices $(g), (ac), (l)\ y\ (s)$ aluden a los estados físicos gaseoso, acuoso, líquido o sólido, respectivamente, de cada componente en la reacción y a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos.

Una reacción química debe siempre obedecer los principios de conservación de la materia, a saber, que esté balanceada. No se pueden obtener más átomos que aquéllos con los que se encuentran inicialmente.

Se ilustra la explicación con el balanceo, empleando el método algebraico, de una reacción química

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$$

El procedimiento es el siguiente:

1. Colocar coeficientes alfabéticos a cada componente de la reacción.

$$aH_2O_2 \rightarrow bH_2O + cO_2$$

2. Plantear una ecuación algebraica por cada elemento químico presente en la reacción, considerando los subíndices en las fórmulas químicas y que la flecha de reacción equivale a un signo igual, matemáticamente.

   Hidrógeno (H): $2a = 2b$

   Oxígeno (O): $2a = 1b + 2c$

3. Establecer un sistema consistente en igual número de incógnitas y ecuaciones.

Incógnitas	Ecuaciones
a) a	1. $2a = 2b$
b) b	2. $2a = 1b + 2c$
c) c	

Si se cuenta con un mayor número de incógnitas que ecuaciones, es pertinente proponer una tercera ecuación para poder resolver el planteamiento.

Proponer

$$c = 1$$

Sustituir la ecuación 1 en 2

$$2b = 1b + 2c$$

$$2b - 1b = 1b = 2c$$

Reemplazar la ecuación 3 en la última expresión

$$b = 2c = 2(1) = 2$$

Por lo tanto

$$a = 2b = \frac{2(2)}{2} = 2$$

4. Suplir los valores numéricos en la reacción

$$2H_2O_{2_{(l)}} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2_{(g)}}$$

Se debe comprobar que se encuentra la misma cantidad de átomos en los reactivos y en los productos

	$2H_2O_2$	$\rightarrow$	$2H_2O + O_2$
Hidrógeno (H)	4	=	4
Oxígeno (O)	4	=	4

La relación de cuatro átomos de hidrógeno y cuatro de oxígeno se mantiene en ambas partes de la ecuación.

Siguiendo con el ejemplo del peróxido de hidrógeno, el cual es una sustancia peligrosamente reactiva, si se encuentra en niveles muy concentrados, aseveramos que libera mucha energía. Se trata de una **reacción exotérmica**.

$$2H_2O_{2(l)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$

En la reacción, los átomos que formaban al peróxido de hidrógeno fueron reacomodados para formar agua y oxígeno, junto con una considerable liberación energética. Las reacciones que, al contrario, necesitan energía para llevarse a cabo, son conocidas como **reacciones endotérmicas**.

Recordando el concepto de entalpía (H) entendido como el calor intercambiado en un proceso isobárico y aplicándolo a las reacciones químicas, para reacciones exotérmicas, tenemos que $\Delta H < 0$, pues se está liberando o perdiendo la energía del sistema. Análogamente, para reacciones endotérmicas: $\Delta H > 0$ ya que se absorbe o gana energía (Fig. 7.1).

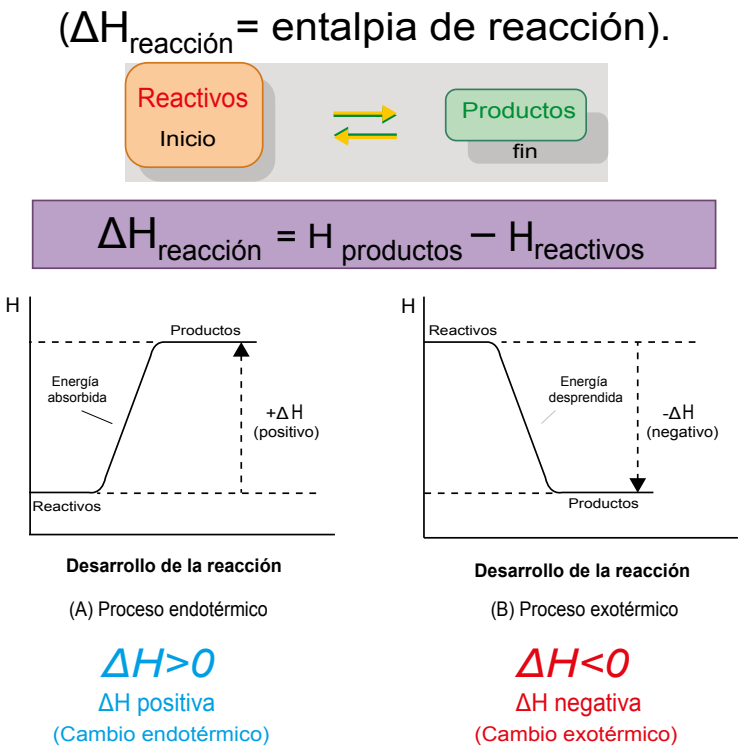


Figura 7.1. La entalpía de una reacción química puede ser positiva o negativa. Si el sistema gana energía es positiva y si la pierde, es negativa. Son conocidas como reacciones endotérmicas o exotérmicas, respectivamente.

Una ecuación termoquímica es la ecuación química para una reacción a la cual se le da una interpretación molar y la entalpía de reacción para estas cantidades molares se escribe directamente después de la reacción.

La entalpía de reacción se puede ser afectada por:

- Temperatura (T)

- Presión (P)
- Estados físicos de los reactivos y los productos
  - sólido (s)
  - gas (g)
  - líquido (l)
  - acuoso (ac)

Como el cambio de estado físico de los compuestos químicos conlleva una cantidad de energía, es importante que el de todos los reactivos y productos sean especificados para el cálculo del $\Delta H_{reacción}$.

Por ejemplo, de tablas de entalpía de formación, el agua presenta las siguientes entalpías de formación ($\Delta H_f{}^0$)

Especie química		$\Delta H°_t$ [KJ/mol]
	GeH_4 (g)	91.00
	$GeCl_4$ (g)	-196.00
	GeO_2 (g)	-551.00
Helio	He (g)	0.00
Hidrógeno	H(g)	218.00
	H_2 (g)	0.00
	H_2O(l)	-285.80
	H_2O(g)	-241.80

Por lo que:

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta H = 44\ [kJ]$$

El cambio de estado físico líquido a gaseoso requiere de 44 [kJ] por cada mol de agua.

Si se pretende calcular qué cantidad de calor está involucrado al quemar 250 [g] de fósforo (P_4) al aire, debemos:

1. Plantear la reacción química

$$P_{4(s)} + 5O_{2(g)} \rightarrow P_4O_{10(s)}$$

2. Obtener de tablas las $\Delta H_f{}^\circ$ de cada uno de los componentes de la reacción.

Compuesto	$\Delta H_f{}^\circ \left[\frac{kJ}{mol}\right]$
$P_{4(s)}$	0
$O_{2(g)}$	0
$P_4O_{10(s)}$	-2984

3. Calcular, con la siguiente ecuación, la diferencia de entalpía de reacción (ΔH_r°)

$$\Delta H^{\circ}{}_r = \underbrace{\left(\sum n_p\, \Delta H^{\circ}{}_f\right)_{productos}}_{\text{Fin}} - \underbrace{\left(\sum n_r\, \Delta H^{\circ}{}_f\right)_{reactivos}}_{\text{Principio}}$$

donde n_p y n_r son los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos respectivamente.

$$\Delta H_r^{\circ} = \left((1\,[mol])\left(-2984\left[\frac{kJ}{mol}\right]\right)\right) - \left(\left((1\,[mol])\left(0\left[\frac{kJ}{mol}\right]\right)\right) + \left((5\,[mol])\left(0\left[\frac{kJ}{mol}\right]\right)\right)\right) = -2984\,[kJ]$$

4. La energía calculada es la correspondiente a 1 [mol] de $P_4O_{10_{(s)}}$ por lo que es necesario realizar el cálculo en [mol] que corresponden a 250 [g] y, por equivalencias, obtener el calor (Q) total involucrado en el proceso.

   Para ello es necesario conocer la masa molar (MM) del P_4O_{10} la cual aparece en la tabla periódica

$$MM = \underbrace{(4)\left(30.9736\left[\frac{g}{mol}\right]\right)}_{\text{4 [mol] de fósforo}} + \underbrace{(10)\left(15.9994\left[\frac{g}{mol}\right]\right)}_{\text{10 [mol] de oxígeno}} = 283.8884\left[\frac{g}{mol}\right]$$

$$Q = 250\,[g]\,P_4O_{10}\overbrace{\left(\frac{1\,[mol]}{283.8884\,[g]}\right)}^{\text{MM}}\overbrace{\left(\frac{-2984\,[kJ]}{1\,[mol]}\right)}^{\Delta H_r^{\circ}} = -2627.7932\,[kJ]$$ serán liberados al quemar 250 [g] de P_4O_{10}.

7.3. El criterio de Gibbs y la espontaneidad

Espontaneidad

Los procesos espontáneos ocurren sin necesidad de una fuente externa de energía. Es de suma importancia establecer que "espontáneo" en este contexto, no es sinónimo de repentino. No es un término relacionado con la tasa de reacción, ni con la cinética química; existen procesos espontáneos cuyos lapsos devienen en millones de años.

El diamante, como piedra preciosa, se forma bajo altas condiciones de presión y temperatura, alterando la estructura interna del carbón. Estas condiciones acontecen a profundidades de entre 140 y 190 [km] (fuente), en el manto. Sin embargo, en condiciones ambientales comunes, el diamante no es la forma más estable del carbón. El proceso que transforma al diamante en grafito (su forma más estable) es una reacción espontánea, que tarda millones de años en completarse (Fig. 7.2).

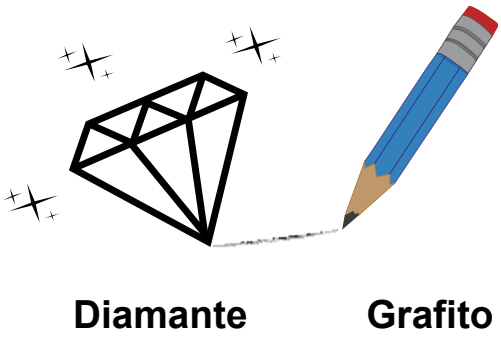


Figura 7.2. Representación de carbono como grafito y diamante.

¿Cómo saber si una reacción será espontánea?

Del capítulo anterior, se aprendió que todos los procesos irreversibles aumentan la entropía del universo. Todos los procesos espontáneos son irreversibles, por consiguiente, aumentan la entropía del universo. Su representación matemática es:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$$

No obstante, es incuestionable que calcular toda la diferencia en la entropía del universo es imposible. Entonces es aquí donde entra el concepto de la **Energía libre de Gibbs** y el **Criterio de Gibbs**.

La energía libre de Gibbs es una cantidad termodinámica que ayuda a esclarecer si una reacción química es o no espontanea. A manera de ejemplo se plantea la siguiente eventualidad.

Supóngase que se tienen dos sistemas: uno reversible (idealizado) y otro irreversible (espontáneo) (Fig. 7.3).

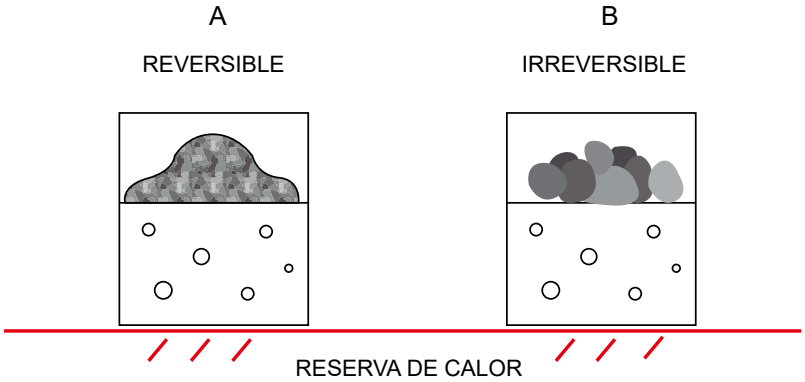


Figura 7.3. Sistemas de pistones. El sistema A es reversible: sobre el émbolo hay una masa de granos infinitamente pequeños de roca (construcción teórica) y el sistema B es irreversible: con unas cuantas rocas. La base roja simboliza una fuente de calor, por lo que es un sistema isotérmico. Las burbujas simbolizan un gas contenido a cierta presión y volumen.

Se puede reiterar que ambos son sistemas de pistones; pero la diferencia radica en que el sistema A contiene sobre el émbolo una masa de granos infinitamente pequeños de roca y en el sistema B hay unas cuantas rocas que se pueden contar con los dedos de las manos. El sistema de granos infinitesimales es una construcción teórica, imposible de replicar en la naturaleza, que funciona para comprender gráficamente el concepto.

Se advierte, igualmente, que debajo del pistón existe un gas contenido a una presión y volumen determinados y que fue colocada una fuente de calor, en la base de ambos sistemas, para compensar alguna posible pérdida de temperatura y mantener cualquier proceso como isotérmico. Si se retira la masa colocada sobre los pistones y el gas se expande, la temperatura disminuiría. Es por ello que la reserva de calor en la base sirve para compensar este efecto termodinámico.

En esta circunstancia, es atinente preguntarse qué ocurriría al retirar la masa sobre los émbolos en cada uno de los sistemas.

Sistema A reversible

En el caso del proceso reversible, si se retirarán uno a uno los granos infinitesimales, se encontraría siempre muy cerca del equilibrio, aunque éste sería un proceso demasiado tardado e imposible de replicar. El diagrama de presión contra volumen, se vería de la siguiente manera:

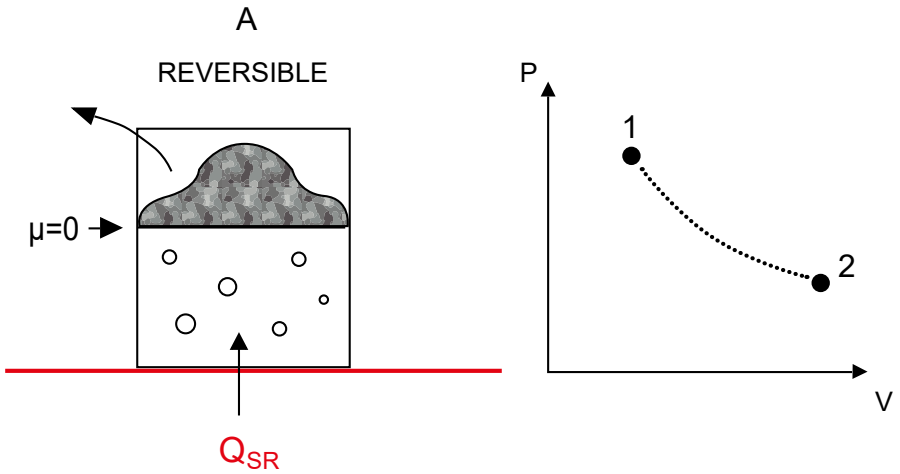


Figura 7.4. Diagrama de presión contra volumen para sistema reversible.

Es posible trazar una línea a través de la cual se mueve la relación de la presión con la temperatura del estado 1 al estado 2, debido a que es un proceso cuasiestático que se encuentra en todo momento muy cerca de su equilibrio. Esto se debe a que, si fueran retirados los granos infinitesimales, con masa infinitesimal, el cambio en el volumen y presión serían también infinitesimales, tal como el desplazamiento del émbolo hacia arriba en el contenedor.

Estos efectos tienen dos trascendentes implicaciones:

1. La variación tan pequeña en presión y volumen hace posible la visualización de una línea isotérmica a través de la cual sucede el proceso.
2. El despreciable desplazamiento en el émbolo hace que no tenga fricción, por lo que no añade temperatura al sistema.

Sistema B irreversible

Como en este caso se trata de rocas de tamaño y masa considerables, el proceso del cambio de estado es desconocido, puesto que se ignora la forma exacta en la que el sistema vuelve a encontrar el equilibrio. Con todo, al iniciar y finalizar el proceso, con el mismo cambio de masa sobre el émbolo que en el proceso reversible y contar con la reserva de calor en la base que mantiene al sistema B con la misma temperatura,

es posible estar al tanto del estado final de equilibrio al cual llegará el sistema irreversible, el cual resulta ser el mismo que con el sistema reversible, pero con una trayectoria desconocida (Fig. 7.5).

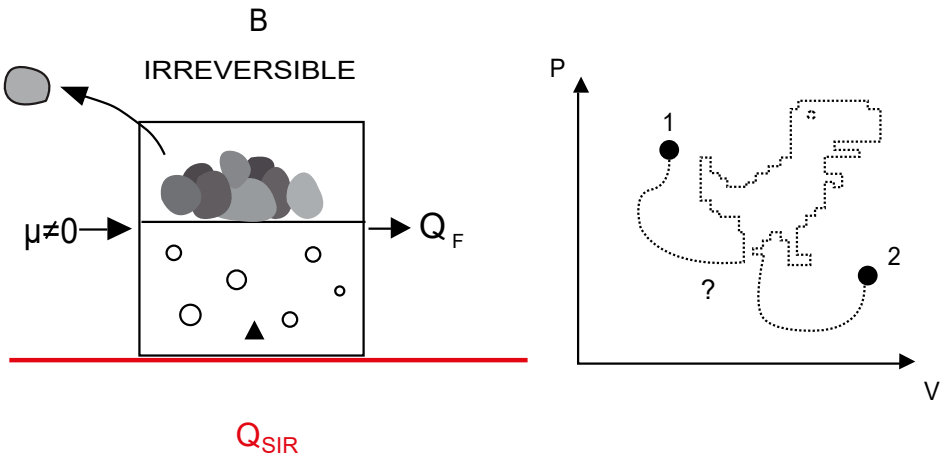


Figura 7.5. Diagrama de presión contra volumen para sistema irreversible.

Reparemos en las siguientes implicaciones:

1. La variación de presión y volumen, al haber un cambio considerable en la masa sobre el émbolo cada vez que se retira una roca, resulta desconocida. Simplemente se conoce el estado final.

2. El desplazamiento es, asimismo, un factor muy importante que se debe de considerar, pues que produce fricción con las paredes del contenedor, la cual libera energía térmica. En esta circunstancia la cantidad de calor para absorber de la base de reserva será menor.

   De lo anterior se concluye que el calor absorbido por el sistema reversible A es mayor que el absorbido por el sistema irreversible B, toda vez que el proceso irreversible genera fricción.

$$Q_R > Q_{IR}$$

   Ahora bien, el cambio en la entropía es una variable de estado, por lo que, independientemente de la trayectoria que tomó cada proceso en el diagrama de volumen contra presión, ambos comienzan y terminan en el mismo punto. Entonces:

$$\Delta S_{sistema\ reversible} = \Delta S_{\ sistema\ irreversible}$$

   Se sabe que:

$$\Delta S_{\ universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$$

   Al aplicar esta igualdad a cada uno de los sistemas, resulta que, para el sistema reversible:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{\ sistema\ reversible} + \Delta S_{reserva\ (ambiente)}$$

   El cambio en la entropía del proceso reversible, de Clausius, es definido como:

$$\Delta S_{sistema\ reversible} = \frac{\delta Q}{T}$$

Por lo que:

$$\Delta S_{\ universo} = \frac{\delta Q_R}{T} + \Delta S_{reserva}$$

Para la entropía de la reserva de calor en la base, se tiene que:

$$\Delta S_{reserva} = -\frac{\delta Q_R}{T}$$

El resultado es negativo en virtud de que se está liberando entropía del ambiente para entrar al sistema.

Entonces:

$$\Delta S_{\ universo} = \frac{\delta Q_R}{T} - \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

De aquí se puede concluir, que el cambio en la entropía del universo para un proceso reversible es siempre igual a 0, aunque se debe insistir que este proceso es teórico. No ocurre en la naturaleza.

Esta conclusión resulta particularmente intuitiva pues, si el sistema es reversible, estará siempre cercano al equilibrio: la entropía, que es una medida del desorden, no debe cambiar.

Sin embargo, para saber si un proceso es espontáneo, es decir, irreversible, se aplicará la ecuación 1:

$$\Delta S_{\ universo} = \Delta S_{sistema\ irreversible} + \ \Delta S_{reserva\ (ambiente)}$$

En la ecuación 3, la entropía es una variable de estado y se encuentra en el mismo punto del diagrama de volumen contra presión del sistema reversible. Entonces la entropía del sistema es la misma:

$$\Delta S_{sistema\ reversible} = \Delta S_{sistema\ irreversible}$$

Ahora, para apreciar la entropía del ambiente, se debe considerar el calor añadido por la superficie de reserva. Mas, como ahora el calor absorbido por el sistema fue menor, dado que la fricción en las paredes del émbolo genera energía, entonces se puede asegurar que:

$$\frac{\delta Q_R}{T} > \frac{\delta Q_{IR}}{T}$$

Luego:

$$\Delta S_{\ universo} = \Delta S_{IR} - \frac{\delta Q_{IR}}{T} > 0$$

Para simplificar, conviene manipular algebraicamente la ecuación, multiplicando por la temperatura, en ambos lados de la ecuación:

$$T\Delta S_{IR} - \delta Q_{IR} > 0$$

Multiplicando por -1 en ambos lados:

$$\delta Q_{IR} - T\Delta S_{IR} < 0$$

Lo que se echa de ver en la ecuación anterior es que el calor agregado al sistema irreversible, menos la temperatura por el cambio en la entropía es menor que cero. Esto aplica para cualquier sistema irreversible.

Si ahora se toma esta ecuación y se hace valer para el caso particular de un sistema con presión constante, el cambio en la entalpía es equivalente al calor agregado:

$$\delta Q_{IR} = \Delta H$$

Entonces para un sistema con temperatura y presión constante:

$$\Delta H - T\Delta S_{IR} < 0$$

Esta es la fórmula del **Criterio de Gibbs**, el cual, al ser menor que cero, significa que el proceso es espontáneo (irreversible) y, al ser equivalente a cero, es reversible:

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

Abordando ahora el siguiente ejemplo desde el punto de vista termodinámico, donde se desea determinar sí es recomendable obtener benceno (C_6H_6) a partir de acetileno (C_2H_2) a 298.15 [K]. Para tal efecto se acudirá a la siguiente reacción química:

$$3\,HC \equiv CH_{(g)} \leftrightarrows C_6H_{6_{(l)}}$$

Con la ayuda de tablas termodinámicas es posible obtener las energías libres de Gibbs de formación ($\Delta G^\circ{}_f$) para cada componente de la reacción y de forma similar a lo planteado en el ejercicio referido a la formación del diamante, es pertinente plantear el cambio de la energía libre de Gibbs de reacción ($\Delta G^\circ{}_r$)

$$\Delta G^\circ{}_r = \left(\sum n_p \Delta G^\circ{}_f\right)_{productos} - \left(\sum n_r \Delta G^\circ{}_f\right)_{reactivos}$$

$$\Delta G^\circ{}_r = \left((1\,[mol])\,\Delta G^\circ{}_{f_{C6H6(l)}}\right) - \left((3\,[mol])\,\Delta G^\circ{}_{f_{C2H2(g)}}\right)$$

De las tablas:

$$\Delta G^\circ{}_{f_{C6H6(l)}} = 124.50\left[\frac{kJ}{mol}\right]$$

$$\Delta G^\circ{}_{f_{C2H2(g)}} = 209.20\left[\frac{kJ}{mol}\right]$$

Sustituyendo en $\Delta G^\circ{}_r$

$$\Delta G^\circ{}_r = \left((1\,[mol])\left(124.50\left[\frac{kJ}{mol}\right]\right)\right) - \left((3\,[mol])\left(209.2\left[\frac{kJ}{mol}\right]\right)\right) = -503.1\,[kJ]$$

Acorde con el criterio de Gibbs, si el ΔG es menor que cero, es decir, negativo, la reacción es espontánea. Así, es recomendable obtener el benceno por este método. Sin embargo, sólo se determina la posibilidad de que la reacción suceda, sin contemplar su celeridad.

La utilidad de la energía libre de Gibbs, en muchas ramas de las Ciencias de la Tierra, radica en su potencial para determinar la posibilidad de una reacción para formar una fase o bien a partir de otra u otras. De este modo, si $\underline{\Delta G < 0}$ la reacción es <u>espontánea</u>; si $\underline{\Delta G > 0}$ la reacción es <u>no espontánea</u> y si $\underline{\Delta G = 0}$, las fases están en <u>equilibrio</u>. Dicha energía es el criterio para determinar la estabilidad termodinámica de un conjunto de fases.

A finales del siglo XVIII se pensaba que era suficiente conocer el cambio en la entalpía para determinar la espontaneidad de una reacción. Esto es, las reacciones exotérmicas ($\Delta H < 0$) eran espontáneas. Sin embargo, con el criterio de Gibbs se advierte que no es un parámetro suficiente

para determinar la posibilidad del proceso. Siempre será necesario conocer también el cambio en la entropía (ΔS).

El siguiente caso considera el sistema H_2O en condiciones atmosféricas. Se tiene sabido que a –1 [ºC] la fase estable es hielo, que a 1 [ºC] la fase estable es agua (líquida) y que a 0 [ºC] ambas fases (hielo y agua coexisten en equilibrio).

Es posible demostrar que dicho proceso de cambio de fase es endotérmico, es decir, absorbe calor (el calor de fusión) y, aun así, la reacción es espontánea.

Existe una razón para esta aparente contradicción: el cambio de entropía del sistema.

Dado que en el agua líquida las moléculas están libres para moverse, registra una entropía mayor que la de la fase sólida (hielo), en el cual mantienen una posición fija.

Es decir, la energía térmica absorbida por el sistema (ΔH) es acompañada por un aumento en la entropía (ΔS) del sistema.

Es decir, la energía térmica absorbida por el sistema (ΔH) es acompañada por un aumento en la entropía (ΔS) del sistema (Figura 7.6)

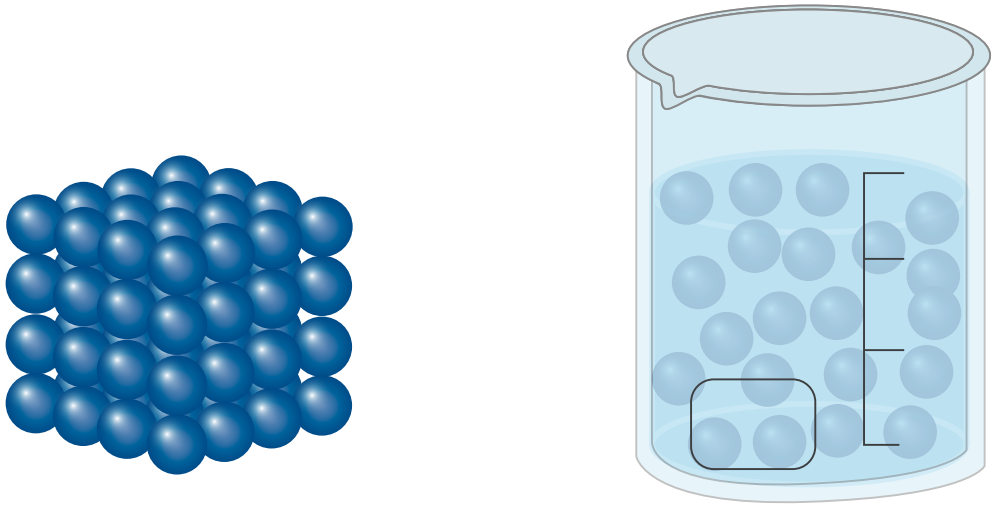


Figura 7.6. Representación de las moléculas del agua en la fase sólida (baja entropía) y en la fase líquida (mayor entropía). La energía térmica (ΔH) absorbida por el agua es acompañada por un incremento en la entropía (ΔS).

Otro ejemplo es la combustión del gas butano:

$$2\ C_4H_{10(g)} + 13\ O_{2(g)} \rightarrow 8\ CO_{2(g)} + 10\ H_2O_{(g)}$$

Es factible describir cualitativamente si será una reacción espontánea o no.

Siendo un evento de combustión, esta es una reacción exotérmica. Por tanto, libera calor ($\Delta H < 0$) y, en virtud de que los átomos de 15 moléculas se reacomodan para formar, existe un aumento de entropía (ΔS>0). En conjunto, ambos parámetros darán un ΔG<0 por lo que será una reacción espontánea.

Luego, la función de la energía de Gibbs va a presentar una variación ligada con los cambios de entalpía y de entropía. La siguiente tabla ofrece las cuatro variaciones posibles de ΔH y de ΔS y describe cómo influyen en la espontaneidad de un proceso.

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Observación
<0	<0	$\lvert\Delta H\rvert > \lvert T\Delta S\rvert$	Para que el proceso sea espontáneo (ΔG) sea el valor absoluto de $\lvert\Delta H\rvert$ debe ser mayor que $\lvert T\Delta S\rvert$ ya que, al ser negativos, tanto ΔH como ΔS, es deseable que el segundo término de la ecuación sea pequeño. Este evento se verá favorecido a bajas temperaturas, las cuales propician la disminución del segundo término.
<0	>0	$\Delta G < 0$	Siendo negativo ΔH y positivo ΔS, ambos términos en la ecuación de ΔG serán negativos. Por lo tanto, el proceso será espontáneo, independientemente de la temperatura a la que esto ocurra.
>0	<0	$\Delta G > 0$	Siendo positivo ΔH y negativo ΔS, ambos términos en la ecuación de ΔG serán positivos. Por lo tanto, el proceso será imposible termodinámicamente hablando, independientemente de la temperatura a la que esto ocurra.
>0	>0	$\lvert T\Delta S\rvert > \lvert\Delta H\rvert$	Para que el proceso se considere espontáneo (ΔG) deberá de suceder que el valor absoluto de $\lvert T\Delta S\rvert$ sea mayor que $\lvert\Delta H\rvert$, ya que al ser positivos tanto ΔH, como ΔS, es deseable que el primer término de la ecuación sea pequeño. Lo anterior se verá favorecido a temperaturas altas a fin de hacer mayor el segundo término.

7.4. Potencial químico

Se sabe de la definición de entalpía que es la suma de la energía interna más la presión por el volumen:

$$H = U + PV$$

Por otro lado, del tema anterior, se definió el cambio en la energía libre de Gibbs para un proceso que absorbe calor de sus alrededores a presión y temperatura constante como:

$$dG = d(H - TS) \leq 0$$

Si se utiliza esta definición y se sustituye la entalpía se tiene que:

$$dH - TdS = dU + PdV - TdS$$

Separando la energía interna, se obtiene que:

$$dU = TdS - PdV$$

Consecuentemente:

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

Derivando G:

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

Simplificando:

$$dG = VdP - SdT$$

Por lo que G está en función de la presión y la temperatura:

$$G = G(P, T)$$

Desarrollando las derivadas de la energía libre de Gibbs respecto a la temperatura y presión, se obtendrán las siguientes expresiones:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \uparrow T \Rightarrow \downarrow G \ (S > 0 \ siempre)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad \uparrow P \Rightarrow \uparrow G \ (V > 0 \ siempre, para \ sustancias \ puras)$$

Es importante acostumbrarse a analizar todo tipo de expresiones desde su perspectiva termodinámica.

En la primera expresión, se observa que, ante un aumento de la temperatura, teniendo la presión constante, la energía libre de Gibbs aumenta. Esto debido a que el valor de la entropía es siempre positivo y, en la ecuación, viene precedida por un signo negativo.

Para la segunda derivada, lo que se aprecia es que, ante un aumento de presión a temperatura constante, la energía libre de Gibbs incrementa. Esto se debe a que no es posible tener volumen negativo.

Esta disertación aplica para sustancias puras, sin considerar el estado de la materia ni las condiciones de presión o temperatura de la sustancia en cuestión.

Considere los siguientes hechos:

Caso 1

Presión variable y temperatura constante para líquidos y sólidos.

Se elimina de la ecuación la parte que corresponde al diferencial de temperatura, debido a que se está en un sistema de temperatura constante. En el caso que se analice un mol de sustancia, es decir, al considerar la masa, las propiedades extensivas como la energía libre de Gibbs, la entropía y el volumen, pasan a ser propiedades intensivas. Sin embargo, no hay cambios en la ecuación más que una convención de nomenclatura:

$$dG = VdP$$

En este momento será necesario integrar la ecuación para saber cómo cambia la energía libre de Gibbs ante variaciones en la presión. Por lo tanto, se deben definir las condiciones de frontera:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

Del lado izquierdo, la ecuación se resuelve de manera simple, pero del lado derecho se debe considerar el cambio en el volumen molar. Como se trata de sólidos y líquidos, el volumen molar es mínimo y no varía con la presión. Por ello, es posible considerar al volumen molar como constante y sacarlo de la integral, adicionalmente, dado que su valor es muy cercano a cero, el lado derecho de la ecuación queda igualado a cero y se tiene:

$$G(T, P_2) - G(T, P_1) = V(P_2 - P_1)$$

$$G(T, P_2) \approx G(T, P_1)$$

Esto denota que la energía libre de Gibbs, para distintas presiones en líquidos y sólidos es prácticamente la misma y solamente depende de la temperatura.

La trascendencia de estos planteamientos radica en que permiten establecer analogías tanto entre sistemas químicos industriales como entre sistemas termodinámicos terrestres. Un sistema hipotético en el cual se distinguen cambios en la presión y cumplen con las condiciones de estado mencionadas, conservará sus magnitudes molares siempre y cuando no tenga cambios en la temperatura. Es tan importante la **energía libre de Gibbs molar** que se le ha asignado el nombre de **Potencial Químico** y su propio símbolo.

$$G = \mu$$

Caso 2

Tomando ahora otro caso, en el cual se tiene un cambio de fase, por ejemplo, de sólido a líquido, ilustrado con un cubo de hielo en proceso de fusión (Fig. 7.7).

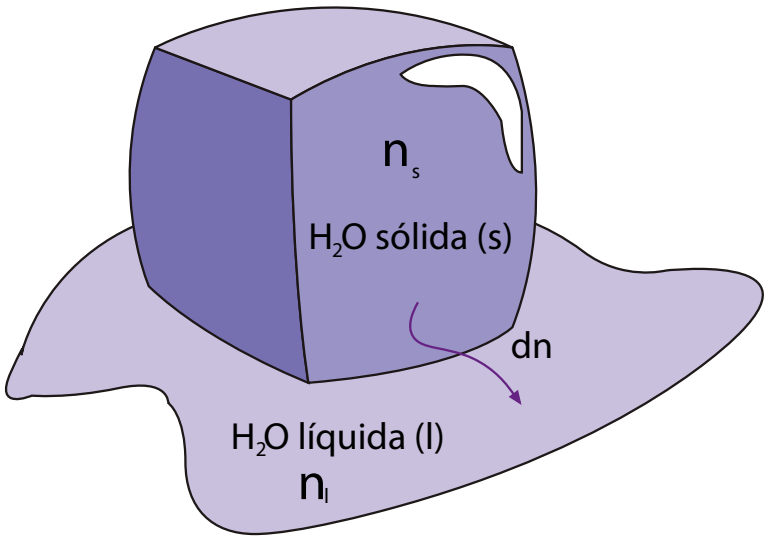


Figura 7.7. Cubo de hielo en proceso de fusión. Los moles en fase sólida (s) y los moles en fase líquida (l) son representados por n_s y n_l respectivamente. El cambio de estado involucra una cantidad de materia que se "convierte" de sólida a líquida, la cual es representado por dn.

Conociendo las nociones ligadas al potencial químico y realizando el análisis termodinámico correspondiente, es factible determinar si se trata de un proceso espontaneo y si el sistema está en equilibrio.

En todo caso, es necesario realizar un balance de masa donde el número de moles en fase líquida y el número de moles en fase sólida, inicialmente, sumen la misma cantidad de moles resultantes que en la fase final considerando las adiciones de moles a la fase líquida y la reducción de moles en fase sólida, durante el proceso de fusión:

$$n_{H_2O}^{l} + n_{H_2O}^{s} = \left(n_{H_2O}^{l} + dn\right)^{(l)} + \left(n_{H_2O}^{s} - dn\right)^{(s)}$$

Para este caso, se consideran la presión y temperatura constantes (equilibrio mecánico y térmico) y se parte del concepto de la energía de Gibbs, que para más de una fase es de la manera siguiente:

$$\sum_{i}\sum_{\propto} n_i^{\propto}\mu_i^{\alpha}$$

Conociendo esto, se plantea ΔG como la diferencia entre la energía libre de Gibbs al final del proceso, menos la energía libre de Gibbs al principio.

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

Desarrollando, a partir del balance de masa que se realizó previamente, se tiene:

$$\Delta G = [(n^l + dn)\mu^l + (n^s - dn)\mu^s] - (n^l\mu^l + n^s\mu^s)$$

$$\Delta G = dn(\mu^l - \mu^s)$$

Considerando las condiciones que se establecieron de cambio de estado, la diferencia de moles (dn) será siempre positiva, por lo que la espontaneidad de este proceso dependerá de la diferencia entre el potencial químico de la fase líquida y la fase sólida del agua.

$$\mu^l > \mu^s \rightarrow \Delta G > 0$$

Si el potencial químico del agua en fase líquida es mayor que el del agua sólida, el proceso **no será espontáneo**, el agua líquida tenderá a congelarse y, por ende, la masa de agua líquida disminuirá.

$$\mu^l = \mu^s \rightarrow \Delta G = 0$$

Si ambos potenciales químicos son idénticos, estamos ante un **sistema en equilibrio** (equilibrio de fases). El agua se mantendrá en su estado actual, esto sucede a cero grados Celsius y una atmósfera de presión, para el agua.

$$\mu^l < \mu^s \rightarrow \Delta G < 0$$

Adicionalmente, si el potencial químico del agua líquida es menor, entonces se está frente a un **proceso espontáneo** y el agua sólida tenderá cambiar de estado para, finalmente, tener solamente agua en fase líquida.

Por lo tanto, para responder las preguntas que se plantearon inicialmente, sobre la espontaneidad del proceso y el equilibrio del sistema para el caso de cambio de estado, se puede concluir que dependerá de las condiciones de presión y temperatura a las que estén sometidas las sustancias. Pues de estas condiciones depende el potencial químico.

De aquí es posible obtener dos conclusiones generales muy importantes:

1. Las especies químicas tenderán a la fase en la que puedan reducir su potencial químico.
2. El equilibrio químico se presenta cuando todas las especies en el sistema tienen el mismo potencial químico.

En palabras del propio Willard Gibbs:

> *"Si suponemos que se añade una cantidad infinitesimal de cualquier sustancia a una masa homogénea cualquiera en un estado de tensión hidrostática, que la masa permanece homogénea, así como, su entropía y el volumen permanecen constantes, el incremento de la energía interna de la masa dividida por la cantidad de la sustancia añadida es el potencial para esa sustancia en la masa considerada".*

El siguiente ejercicio también es ilustrado de esta disertación:

Determine el procedimiento matemático para calcular el potencial químico de un gas i en una mezcla de gases en un sistema isotérmico que va del estado normal (P=1 atm) a un estado diferente.

Procedimiento de solución:

Se sabe que

$$dG = VdP - SdT$$

Como el problema indica que es isotérmico el último término es nulo.

$$dG = VdP - \cancel{SdT}$$

Por lo que:

$$dG = VdP$$

Si se divide entre el número de mol ambos lados de la ecuación, se encuentra que:

$$dG_m = V_m dP$$

donde la energía libre de Gibbs, dividida entre el número de moles, es energía libre de Gibbs molar(dG_m) y V_m es el volumen molar.

Evocando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

Si $V_m = \frac{V}{n}$ entonces:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

Sustituyendo V_m en dG_m se tiene que:

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

Se sabe que:

$$G_m = \mu \quad \therefore \quad dG_m = d\mu$$

Donde μ es el potencial químico.

Luego:

$$d\mu = \frac{RT}{P} dP$$

Integrando entre el estado I y el estado II sucede que:

$$\int_{I}^{II} d\mu = \int_{I}^{II} \frac{RT}{P} dP$$

$$\mu_{II} - \mu_{I} = RT\ ln\ \frac{P_{II}}{P_{I}}$$

Si el estado 1 se elige como el estado normal en el que $P_1 = P^{\circ} = 1\ [bar]$ y por lo tanto $\mu°$ solo depende de la temperatura ($\mu°(T)$).

$$\mu - \mu°(T) = RT\ ln\ \frac{P}{P°}$$

$$\mu = \mu°(T) + RTln\ \frac{P}{P°}$$

Esto planteamiento es operativo para un gas puro. Si se trata de una mezcla de gases para gas i , la ecuación se particulariza del siguiente modo:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT\ ln\ \frac{P_i}{P°}$$

donde $\mu_i^{\circ}(T)$ es el potencial químico estándar de un gas ideal a 1 [bar] de presión y a la T de la mezcla de los gases.

Amanera de ejemplo se hará el cálculo de la variación del potencial químico de un gas ideal, que a 0.98 [atm] tiene un volumen molar de 23 $\left[\frac{l}{mol}\right]$, cuando se comprime isotérmicamente de 1 a 10 [bar].

Partiendo de que:

$$dG = VdP - SdT$$

Como el problema indica que es isotérmico, el último término es nulo.

$$dG = VdP - \cancel{SdT}$$

Por lo que:

$$dG = VdP$$

Se debe de recordar que la energía libre de Gibbs, dividida entre la cantidad de sustancia en [moles] (energía libre de Gibbs molar (dG_m)), equivale al Potencial Químico (μ).

$$dG_m = V_m dP$$

donde V_m es el volumen molar.

Integrando, se obtiene:

$$\Delta G_m = \int_{P_1}^{P_2} V_m dP$$

$$\Delta\mu = \int_{P_1}^{P_2} V_m dP$$

Evocando la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

Si $V_m = \frac{V}{n}$, entonces:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

Sustituyendo en la ecuación de anterior de $\Delta\mu$ la equivalencia de V_m, acontece que:

$$\Delta\mu = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RTln\,\frac{P_2}{P_1}$$

Con el antecedente de que el proceso es isotérmico, y de que, para conocer la temperatura, se puede emplear la ecuación de estado de los gases ideales y despejar la T.

$$T = \frac{PR}{V_m} = \frac{(0.98\,[atm])\left(23\,\left[\frac{l}{mol}\right]\right)}{0.082\left[\frac{atm\,l}{mol\,K}\right]} = 274.8780\,[K]$$

Al sustituir los valores en la última ecuación de $\Delta\mu$,

$$\Delta\mu = RT\,ln\,\frac{P_2}{P_1} = \left(8.314\left[\frac{J}{mol\,K}\right]\right)(274.878\,[K])\,ln\,\frac{10\,[bar]}{1\,[bar]} = 5262.18\left[\frac{J}{mol}\right] = 5.6218\,\left[\frac{kJ}{mol}\right]$$

7.5 Reacciones reversibles y el equilibrio químico

Una reacción reversible puede ocurrir en cualquier dirección. En cuestión de nomenclatura, se utiliza una doble flecha en sentido contrario $(\leftrightarrows)$ para denotar que las reacciones pueden ocurrir de izquierda a derecha o de derecha a izquierda.

Tomando como ejemplo la siguiente reacción reversible: a partir del tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) es posible obtener dióxido de nitrógeno (NO_2) y viceversa:

$$N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)}$$

Si se vierte N_2O_4 en un recipiente de vidrio, a bajas temperaturas, es posible distinguir un gas incoloro, sin particularidades llamativas. Pero el recipiente permanece a temperatura ambiente y es revisado luego de unos minutos, será notable que empieza a tomar una tonalidad anaranjada hasta que llega un momento en el cual predomina el color naranja opaco. Dicha coloración ha sido observada en diversas ciudades con altos índices de contaminación (Figura 7.8).

Figura 7.8. El dióxido de nitrógeno (NO_2) es gas contaminante color naranja opaco, cuya principal fuente es antrópica, dicho gas se produce en proceso de combustión y tiene efectos adversos en la salud de los seres vivos. Imagen tomada de El Ágora, diario del agua, Publicaciones del Agua, Madrid 2021.

Lo que sucede es que: al tiempo cero, es decir, al principio, al tiempo cero, solamente existe N_2O_4 y de NO_2 no hay nada (línea A, fig. 7.9). Su concentración es de 0 moles por litro (0 [M]) y, al pasar el tiempo, la concentración de NO_2 aumenta. Por la conservación de la materia, la concentración de N_2O_4 empieza a disminuir (línea B, fig.7.9). Este proceso continúa hasta que se encuentran en equilibrio termodinámico (zona c, fig. 7.9): ambas sustancias coexisten a una concentración conocida como **concentración al equilibrio**.

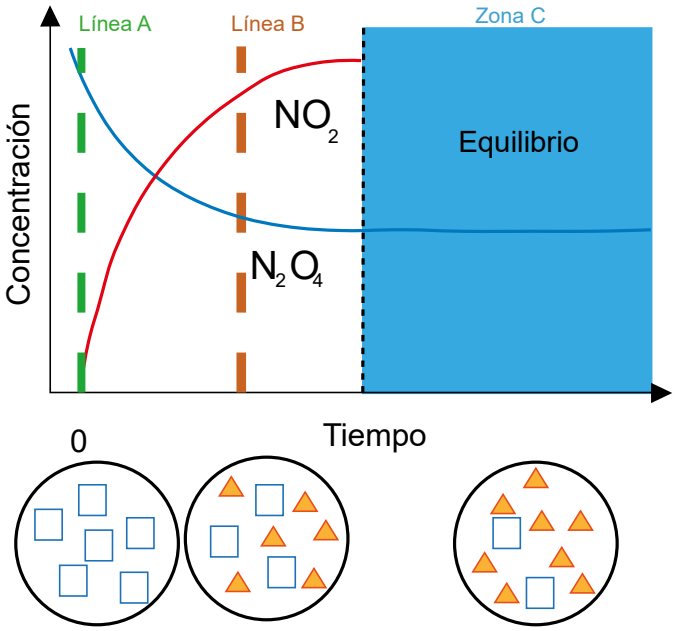


Figura 7.9. Esquema que muestra el avance de la reacción de tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) a dióxido de nitrógeno (NO_2) y viceversa. Al tiempo 0 sólo existe N_2O_4 (línea A) a medida que avanza la reacción hacia NO_2, ocurre cierta conversión de N_2O_4 a NO_2 (línea B) hasta llegar a un punto, en el equilibrio, donde aparentemente no hay más conversión hacia la derecha de la reacción y permanecen concentraciones constantes de reactivos y productos.

Es crucial, aquí, concretar que el **equilibrio químico** es el punto en el cual el proceso hacia la derecha y el proceso inverso suceden a la misma rapidez y que todas las reacciones tienden al equilibrio. En el caso anterior, es el momento en el cual se genera N_2O_4 al mismo ritmo que se genera NO_2. Dado que la rapidez es la misma, la reacción mantiene las concentraciones en la misma proporción. Esto no quiere decir que las sustancias se encuentren estáticas, pues la reacción sigue ocurriendo, por ello es que también en llamado **equilibrio dinámico**.

7.6. Constantes de equilibrio

Constante de equilibrio con concentración

La **ley de acción de masas** establece que la rapidez de una reacción depende de la concentración de sus reactantes elevadas a sus coeficientes.

Considerando la reacción hipotética:

$$aA_{(l)} + bB_{(l)} \underset{r_2}{\overset{r_1}{\leftrightarrows}} cC_{(l)} + dD_{(l)}$$

donde a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos que balancea la ecuación, r_1 y r_2 son las tasas de cambio de izquierda a derecha y viceversa, respectivamente.

La Ley de acción de masas establece que:

$r_1 = k_1[A]^a[B]^b$ y $r_2 = k_2[C]^c[D]^d$

k_1 y k_2 son constantes de proporcionalidad.

$[A], [B], [C], [D]$ son las concentraciones molares $\left[\frac{mol}{l}\right]$

En el equilibrio se debe de cumplir que:

$$r_1 = r_2$$

Por lo que:

$$[A]^a[B]^b = K_2[C]^c[D]^d$$

Así pues, si se despeja la constante y se engloba en una sola, se obtiene la constante de equilibrio (K_{eq}) y que como se encuentra en términos de las concentraciones molares se le identifica como K_c

$$K_c = K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Sirva la siguiente reacción de ejemplo para calcular la constante K_c.

$$2H_{2(g)} + S_{2(g)} \leftrightarrows 2H_2S_{(g)}$$

A las siguientes condiciones, en un reactor de 18 litros, a 750 [°C], se encuentran, en equilibrio, 1.68 [mol] de ácido sulfhídrico (H_2S), 1.37 [mol] de hidrógeno (H_2) y 2.88x10^{-5} [mol], de azufre (S_2).

Para tal efecto, se debe:

1. Calcular la concentración molar de cada componente en el equilibrio

$$[H_2S] = \frac{1.68\ [mol]}{18\ [l]} = 0.0933\ \frac{[mol]}{l}\ [H_2] = \frac{1.37\ [mol]}{18\ [l]} = 0.0761\ \frac{[mol]}{[l]}\ [S_2] = \frac{2.88x10^{-5}\ [mol]}{18\ [l]} = 1.6x10^{-6}\ \frac{[mol]}{[l]}$$

2. Plantear la constante de equilibrio en términos de las concentraciones para la reacción dada.

$$K_c = \frac{[H_2S]^2}{[H_2]^2[S_2]}$$

$$K_c = \frac{[0.0933]^2}{[0.0761]^2[1.6x10^{-6}]} = 9.3945x10^5$$

La constante de equilibrio Kc, es equivalente solamente en condiciones termodinámicas iguales, con la misma temperatura y para la misma reacción. Si la temperatura varia, el valor de la constante de equilibrio cambia. Adicionalmente, se debe recordar que sólo se deben calcular la constante de equilibrio una vez que se tiene la reacción balanceada, pues los coeficientes estequiométricos influyen en la obtención de Kc, la cual es una cantidad adimensional.

Para interpretar correctamente una Kc, se deben de considerar los siguientes factores:

- Si Kc es muy grande, aproximadamente 1000 o más, significará una mayoría de producto en la reacción, al llegar al equilibrio.
- Si Kc es muy pequeña, del orden de 0.001 o menos, significará una mayoría de reactivos en la reacción, al llegar al equilibrio.
- Si Kc se encuentra en algún punto entre 0.001 y 1000, la concentración, tanto de reactivos, como de productos es significativa en el equilibrio.

Constante de equilibrio en términos de la presión

De forma análoga, la constante de equilibrio K_p, es una cantidad que nos indica la relación entre productos y reactivos, pero en este caso para reacciones gaseosas y se maneja en términos de presiones parciales.

Si se parte de la siguiente reacción balanceada y en equilibrio, donde A y B son los reactivos y C y D los productos:

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

donde a,b,c y d son los coeficientes estequiométricos que balancea la ecuación.

Kp es definida de la siguiente manera:

$$K_p = \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b}$$

donde P es la presión parcial del gas.

Esta ecuación se relaciona con Kc a partir de la ley de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

Para una sustancia A, se puede describir su presión parcial a partir de su concentración molar.

$$P_A = \left(\frac{n_A}{V}\right) RT$$

El cociente de la cantidad de sustancia de A por el volumen es la concentración de la sustancia A, [A], se tiene que la presión parcial para esta sustancia es:

$$P_A = (A)RT$$

Si se realiza la sustitución de la definición de presión en la fórmula de Kp, se obtiene que:

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

$$= \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b}$$

$$= \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b}$$

$$K_P = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{(RT)^c (RT)^d}{(RT)^a (RT)^b}$$

Simplificando:

$$K_P = K_C (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$= K_C (RT)^{moles\ de\ producto\ en\ fase\ de\ gas - moles\ de\ reactivo\ en\ fase\ gas}$$

$$= K_C (RT)^{\Delta n}$$

Por lo tanto, ambas constantes de equilibrio se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$$

donde:

$$\Delta n = moles\ de\ producto\ en\ fase\ gas - moles\ de\ reactivo\ en\ fase\ gas.$$

(obtenidos de la estequiometría del proceso)

A manera de ejemplo se considerará que, en un recipiente de 2 litros, se introducen 2.1 [mol] de dióxido de carbono (CO_2) con 1.6 [mol] de hidrógeno (H_2) y se calientan a 1800 [°C]. Una vez alcanzado el equilibrio y analizada la mezcla, se encontró que hay 0.9 [mol] de CO_2. Donde se desea encontrar la concentración de cada sustancia en el equilibrio y el valor de Kc y Kp a esa temperatura.

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftarrows CO(g) + H_2O(g)$$

Para poder encontrar las constantes deseadas se puede realizar el siguiente procedimiento:

1. Corroborar, en primera instancia, que la ecuación se encuentre balanceada.
2. Calcular la concentración de cada sustancia.

El coeficiente estequiométrico, tanto en reactivos como en productos, es igual a 1. Esto denota que por cada mol gastado de dióxido de carbono y de hidrógeno, se obtiene un mol de agua y un mol de monóxido de carbono.

El problema indica que inicialmente hay 2.1 [mol] de CO_2 y 1.6 [mol] de H_2. Como se conoce la proporción entre sustancias, en el equilibrio se cumplirá lo siguiente:

$$[(CO_2)\,]_{eq} = 2.1\ [mol] - X$$

$$[H_2]\ _{eq} = 1.6\ [mol] - X$$

$$[CO]\ _{eq} = X$$

$$[H_2O\,]_{eq} = X$$

X es la cantidad desconocida de moles de cada sustancia que se añaden o sustraen al llegar al equilibrio.

Como el problema dice que al final se encontró que existen 0.9 [mol] de dióxido de carbono en la mezcla, es posible conocer el valor de X, porque:

$$CO_2[mol]eq\ = 2.1\ [mol] - X = 0.9\ [mol]$$

$$X = 2.1\ [mol] - 0.9\ [mol]$$

$$X = 1.2\ [mol]$$

Por lo tanto:

$$CO_2\ [mol]eq = 0.9\ [mol]$$

$$H_2[mol]eq = 1.6\ [mol] - 1.2\ [mol] = 0.4\ [mol]$$

$$CO\ [mol]eq = 1.2\ [mol]$$

$$H_2O[mol]\ eq = 1.2\ [mol]$$

Sin embargo, lo que se busca obtener son concentraciones, lo cual se obtiene dividiendo los moles de soluto sobre el volumen de disolución, que, en este caso, son dos litros.

Entonces:

$$[CO_2]_{eq} = 0.9\frac{[mol]}{2[l]} = 0.45\ \left[\frac{mol}{l}\right]$$

$$[H_2]_{eq} = 0.4\frac{[mol]}{2[l]} = 0.2\ \left[\frac{mol}{l}\right]$$

$$[CO]_{eq} = 1.2\frac{[mol]}{2[l]} = 0.6\ \left[\frac{mol}{l}\right]$$

$$[H_2O]_{eq} = 1.2\frac{[mol]}{2[l]} = 0.6\ \left[\frac{mol}{l}\right]$$

Ahora, para calcular Kc se usará la siguiente fórmula:

$$K_C = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Por lo que Kc equivale a:

$$= \frac{[0.6]^1[0.6]^1}{[0.45]^1[0.2]^1}$$

$$K_C = 4$$

Se está al tanto de que ésta es una cantidad adimensional y, por lo visto en este capítulo, es posible deducir que la concentración de reactivos y productos en el equilibrio es significativa.

Para calcular K_p, se puede utilizar la ecuación que relaciona K_p con Kc:

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n}$$

R es la constante de los gases ideales, cuyo valor es de $0.08205746\ \left[\frac{atm*l}{mol*K}\right]$. Observando las unidades, es evidente que se debe pasar la temperatura de celsius a kelvin, sumando 273.15 a los 1800 [°C]. (En el tema de gases ideales la temperatura y la presión son absolutas, por lo tanto, la temperatura se expresa en K).

El exponente a la Δn, al ser la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de producto y de reactivo, es igual a cero. Se sabe que cualquier número elevado a la potencia cero, es igual a uno, por lo que Kp es igual a Kc.

$$Kp = 4\left(0.082\left[\frac{atm*l}{mol*K}\right]*2073.15[K]\right)^0$$

$$Kp = 4$$

El siguiente ejercicio también permite afirmar lo sustentado en este capítulo. Se propone calcular la variación del potencial químico de un gas ideal, que a 0.98 [atm], tiene un volumen molar de 23 $\left[\frac{l}{mol}\right]$, cuando se comprime isotérmicamente de 1 a 10 [bar].

Para dar solución al planteamiento realizado se propone el siguiente procedimiento:

Se sabe que:

$$dG = VdP - SdT$$

Como el problema indica que es isotérmico el último término es nulo.

$$dG = VdP - \cancel{SdT}$$

Por lo que:

$$dG = VdP$$

Evocando que la energía libre de Gibbs, dividida entre el número de moles (energía libre de Gibbs molar(dG_m)), es el **Potencial Químico (μ).**

$$dG_m = V_m dP$$

donde V_m es el volumen molar.

Integrando, sucede que:

$$\Delta G_m = \int_{P_1}^{P_2} V_m dP$$

$$\Delta\mu = \int_{P_1}^{P_2} V_m dP$$

Rememorando la ecuación de los gases ideales

$$PV = nRT$$

Si $V_m = \frac{V}{n}$, entonces:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

Sustituyendo en la ecuación precedente de $\Delta\mu$ la equivalencia de V_m se tiene que:

$$\Delta\mu = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT\ ln\ \frac{P_2}{P_1}$$

Se sabe que el proceso es isotérmico, para conocer la temperatura se puede usar la ecuación de estado de los gases ideales y despejar la T, para conocer la temperatura:

$$T = \frac{PR}{V_m} = \frac{(0.98\ [atm])\left(23\ \left[\frac{l}{mol}\right]\right)}{0.082\left[\frac{atm\ l}{mol\ K}\right]} = 274.8780\ [K]$$

Remplazando los valores en la última ecuación de $\Delta\mu$:

$$\Delta\mu = RTln\ \frac{P_2}{P_1} = \left(8.314\ \left[\frac{J}{mol\ K}\right]\right)(274.878\ [K])\ l\ ln\ \frac{10\ bar}{1\ bar} = 5262.18\ \left[\frac{J}{mol}\right] = 5.6218\ \left[\frac{kJ}{mol}\right]$$

7.6.1 Equilibrios Heterogéneos

Los equilibrios que se han revisado hasta este momento son **homogéneos**, ya que todas las sustancias que participan se encuentran en el mismo estado de agregación. Cuando las sustancias en equilibrio están en distintos estados de agregación (sólido, líquido o gaseoso) son conocidos como equilibrios heterogéneos.

$$CaCO_{3(s)} \leftrightarrows CO_{2(g)} + CaO_{(s)}$$

El reactivo, carbonato de calcio ($CaCO_3$), se encuentra en fase sólida, mientras que los productos, CO_2, dióxido de carbono y CaO, óxido de calcio, se presentan en gaseosa y sólida, la reacción como tal se encuentra en equilibrio, aunque no todas las sustancias estén en el mismo estado de agregación, por lo que se tiene un equilibrio químico heterogéneo.

Entonces los equilibrios relacionados con la disolución o precipitación de compuestos iónicos son considerados heterogéneos.

Por medio de los equilibrios de solubilidad es posible realizar predicciones acerca de la cantidad que se disolverá de un compuesto determinado.

La formación de las estalagmitas y estalactitas en el interior de cavernas de piedra caliza (Figura 7.10) son productos de la precipitación de carbonato de calcio, $CaCO_3$, de las aguas subterráneas.

Figura 7.10. Parque nacional grutas de Cacahuamilpa. Fragmento de foto tomada de: https://www.mexicodestinos.com/blog/wp-content/uploads/2014/08/Cacahuimilpa.jpg

7.6.2 Constante del producto de solubilidad

La constante de equilibrio que describe cuán soluble es un sólido en agua recibe el nombre de **constante del producto de solubilidad** y se denota como K_{ps}.

Sea el equilibrio siguiente:

$$Ag_2SO_{4_{(s)}} \leftrightarrows 2Ag^{+}{}_{(ac)} + SO_4{}^{2-}{}_{(ac)}$$

El cual describe el equilibrio entre el sólido no disuelto de sulfato de plata (Ag_2SO_4) y los iones hidratados en disolución (Ag^+ y $SO_4{}^{2-}$).

El producto de solubilidad será:

$$K_{ps} = \frac{[Ag^+]^2[SO_4{}^{2-}]}{[Ag_2SO_4]}$$

Cabe aquí cuestionarse sobre cómo expresar la concentración de una sustancia sólida. En estos casos se deben de tipificar como sustancias puras, en las cuales su concentración es la unidad, por lo que el producto de solubilidad se enuncia como:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[SO_4{}^{2-}]$$

La expresión anterior es conocida como **producto iónico**.

" El producto iónico de una sustancia es el producto de las concentraciones de los iones presentes en el compuesto cada una elevada a una potencia igual a su coeficiente en la fórmula de la sustancia" (Garzón, 1986).

De esta manera, lo correcto es que la constante K_{eq} sea representada como K_{ps} y sea denominada **Constante del producto de solubilidad**.

7.6.3 Efecto del ion común

Para la reacción original; donde participa una sal con un grado de solubilidad determinado y que forma dos iones:

$AB_{(s)} \rightleftarrows A^{+}_{(ac)} + B^{-}_{(ac)}$

Cuando en la reacción se aumenta la concentración de uno de los iones, su equilibrio tenderá a desplazarse hacia la izquierda originando una precipitación de la sal original y disminuyendo su solubilidad.

Este efecto es llamado **efecto del ion común** y se logra añadiendo otra sal que comparte un ion con la existente.

Esto se debe a que, al añadir a la disolución un compuesto iónico que presenta un ion en común con el electrolito débil, la ionización del electrolito disminuye notablemente en virtud de un aumento en la concentración de los iones.

El efecto contrario es denominado **efecto de salinidad** y sucede cuando, en lugar de agregar una sal con iones comunes, es agregada una sal con ningún ion en común, lo que ocasiona que la solubilidad de la sal poco soluble en la reacción aumente y no se presenten precipitados, en razón de que la fuerza iónica del medio aumenta, afectando la actividad de los iones de la sal inicial.

7.6.4 Equilibrio de solubilidad

La solubilidad es definida como *"la cantidad de una sustancia que se disuelve en un volumen dado de disolvente a determinada temperatura"* (McMurry-Fay, 2009).

Se simboliza con la letra S y sus unidades son [g/l] o [mol/l].

Cuando a una disolución se le agrega constantemente una sustancia para ser disuelta, en determinado momento alcanzará un equilibrio dinámico entre iones ocasionando que no exista más disolución y comience a precipitar.

Es en este punto, donde la disolución se encuentra saturada.

Existen diversos factores que determinan la solubilidad de una sustancia, entre otros la temperatura y la presión. Por ejemplo: al aumentar la temperatura.

La variación en la temperatura y la presión en una disolución provocan alteraciones en la solubilidad. Por ejemplo; al aumentar la temperatura en un gas su solubilidad en una disolución disminuirá debido a la pérdida de CO_2. Para sólidos, por el contrario, la temperatura mejora la solubilidad casi de cualquier compuesto.

La presión, en cambio, sólo tiene efecto en la solubilidad de los gases. La ley de Henry sustenta perfectamente este caso. A la letra dice: "A una temperatura constante la cantidad de gas disuelto en un líquido es directamente proporcional a presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido".

Otro agente permite predecir si el compuesto es o no soluble, si precipita y qué cantidad será disuelto, es el llamado **equilibrio de solubilidad**, concepto que agrupa a la constante del producto de solubilidad y la solubilidad.

7.6.5 El efecto del ion común y solubilidad

Cuando se habló del efecto del ion común se explicó la forma en que actúa una nueva sal, que comparte un ion común con la disolución, actúa reduciendo la solubilidad de la sal original y desplazando el equilibrio.

Esta nueva sal actúa como soluto, además de que, en general, la primera sal es menos soluble que la agregada.

Para realizar el cálculo de la K_{ps} en presencia de un ion común se debe contemplar que el valor de esta constante no se modifica ante la presencia de solutos adicionales y que lo único que varía es la solubilidad.

7.6.6 El pH y la solubilidad

El pH es una condicionante importante en la solubilidad de sustancias.

Es importante recordar que en una disolución al agregarse iones OH^- aumentará su pH acentuando su carácter básico del medio. Por el contrario, al agregar iones H^+, el pH disminuirá convirtiendo más ácida la disolución.

Cuando se tiene una disolución en equilibrio, como la siguiente:

$$AB_{(s)} \rightleftarrows A^+_{(ac)} + B^-_{(ac)}$$

Ésta tiene un pH ya definido y el cual corresponde al equilibrio de la misma reacción.

Sin embargo, si se añade un soluto con un pH diferente, con un pH más ácido o de menor grado, la disolución original tenderá a modificar su estado de equilibrio y su pH por lo que, a su vez, la capacidad de solubilidad cambiará también.

Entonces la solubilidad puede aumentar o disminuir según sea el pH de la disolución. Al volverse más ácida, normalmente adquiere mayor capacidad de disolución.

Es importante destacar que el lado hacia el cual se desplaza el equilibrio es contrario al que indica aumento de la solubilidad. Por supuesto que las bases y ácidos insolubles tenderán a disolverse en disoluciones de pH opuesto.

Un caso real que soporta lo expuesto es el que se presenta en la disolución de las rocas calizas por agua que contiene dióxido de carbono (CO_2) disuelto.

Una roca carbonatada está configurada por sedimentos con un contenido >80% de carbonatos depositados a partir de la precipitación química.

Existen dos tipos de rocas carbonatadas según su origen: detríticas y autóctonas.

Las detríticas han sido construidas por fragmentos procedentes de la erosión de rocas carbonatadas preexistentes, mientras que las autóctonas están integradas por componentes carbonáticos originados por procesos químicos o bioquímicos en un determinado ambiente de sedimentación.

Por su naturaleza, esta reacción de disolución es reversible ya que el carbonato de calcio puede precipitar en una disolución que contiene iones de Ca^{2+} y HCO_3^- bajo ciertas condiciones. De esta manera se forman cavernas y oquedades (por disolución) y dentro de ellas, espeleotemas (formaciones en rocas calizas originadas por la precipitación como las estalactitas y las estalagmitas) en un ciclo conjunto.

El **sistema carbonato** recibe este nombre debido a que relaciona todas aquellas disoluciones que involucran la disolución de CO_2 y iones carbonatados y bicarbonatados como CO^{2-} y HCO_3^- en agua. La mayoría de estas disoluciones ocurren en la hidrósfera y; desde un punto de vista experimental, el sistema carbonatado es uno de los más relevantes.

Se ha encontrado el CO_2 gaseoso en presencia de agua al interactuar con rocas carbonatadas, donde forman bicarbonatos solubles HCO_3^-. Como la reacción es reversible, al precipitar carbonatos de calcio de soluciones que contienen bicarbonatos solubles, se originan depósitos de carbonatos.

Las reacciones reversibles en un sistema cerrado pueden llegar, eventualmente, al equilibrio. En un principio, cuando los reactivos se mezclan, la reacción continúa en una sola dirección para que la reacción reversible sea posible. Sin embargo, cuando ambas reacciones (directa y reversible) proceden a la misma velocidad, las concentraciones no cambian, se consigue el equilibrio.

La reacción se mantendrá en equilibrio hasta que el sistema se vea perturbado por un cambio de temperatura, presión o por una modificación en las concentraciones de uno o más agentes. Debido a que en todas las reacciones su equilibrio está determinado por el valor de su constante K, en el caso de la reacción de disolución de rocas carbonatadas, dicha constante tiene un valor de -8.48.

Para iniciar la disolución de CO_2 en agua y la secuencia de equilibrio que ocurre como resultado, se deberá observar, primeramente, la disolución de CO_2 gaseoso para pasar a CO_2 acuoso, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$CO_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(ac)}$$

De la hidrólisis de $CO_{2(ac)}$ se obtiene $H_2CO_{3(ac)}$, representado como sigue:

$$CO_{2\,(ac)} + H_2O_{\,(l)} \leftrightarrows H_2CO_{3\,(ac)}$$

La mayor parte del CO_2 disuelto adquiere la forma de moléculas de CO_2 coordinadas con agua, las cuales son simbolizadas como $CO_{2(ac)}$. Sólo una pequeña fracción (alrededor de 1/600 mil) de la cantidad disuelta de $CO_{2\,(ac)}$ está en forma de H_2CO_3.

De hecho, la hidrólisis de $CO_{2\,(ac)}$ es una reacción muy lenta, por lo que en el equilibrio se considera la ionización del H_2CO_3, de forma que se puede utilizar el H_2CO_3 como indicador de CO_2 disuelto, en lugar del $CO_{2\,(ac)}$.

La solubilidad del CO_2 en agua es, actualmente, proporcional a la presión parcial del CO_2 en la atmósfera (Pco_2), la cual se relaciona directamente con la concentración de CO_2 por volumen.

La relación entre la presión parcial del CO_2 y la solubilidad está dada por la Ley de Henry la cual se puede expresar en forma de una ecuación la K_h (constante de Henry).

$$K_h = \frac{(H_2CO_3)}{Pco_2}$$

La concentración de CO_2 en la atmósfera es de alrededor de 382 [ppm/v], equivalente a la presión parcial de 382 x 10^{-6} [atm] (aprox. en 2007). Aunque, los niveles de CO_2 han incrementado alrededor de 1-2 [ppm/v] por año.

De esta forma, la solubilidad del CO_2 atmosférico en agua (H_2CO_3) puede ser calculada con la ecuación:

$$(H_2CO_3) = Kh \times Pco_2$$

donde, al sustituir los valores ya conocidos, se tendrá:

$$(3.4 \times 10^{-2})*(382 \times 10^{-6})\ [mol/l] = 1.3 \times 10^{-5}\ [mol/l]$$

El H_2CO_3 se ioniza en dos pasos:

1) $H_2CO_{3\,(ac)} \leftrightarrows HCO_3^-{}_{(ac)} + H^+{}_{(ac)}$

2) $HCO_3^-{}_{(ac)} \leftrightarrows CO_3^{2-}{}_{(ac)} + H^+{}_{(ac)}$

Para dar sucesivamente HCO_3^- y CO_3^{2-}

En cada paso un H^+ es liberado y por lo tanto el agua se va acidificando con el CO_2 disuelto en ella.

La suma total de $CO_{2(ac)}$, $H_2CO_{3(ac)}$, $HCO_{3(ac)}$ y $CO_3^{2-}{}_{(ac)}$ es llamado el carbón inorgánico disuelto (DIC).

Los dos pasos de ionización pueden ser expresados en términos de 2 constantes de disociación de acidez; siendo la primera K_{a1}= 4.26 x 10^{-7}, y la segunda K_{a2}= 4.68 x 10^{-11}.

Estos valores son muy pequeños debido a que el H_2CO_3 es un ácido débil y puede ser fácilmente ionizado.

El cálculo de las constantes de ionización se realiza mediante las siguientes expresiones:

$$K_{a1} = \frac{(HCO_3^-)(H^+)}{(H_2CO_3)}$$

$$K_{a2} = \frac{(CO_3^{2-})(H^+)}{(HCO_3^-)}$$

Debido a que la disolución del CO_2 cambia la acidez del agua, la lluvia es ligeramente ácida (por el CO_2 disuelto en ella). Es factible calcular el pH del agua de lluvia basado en la cantidad de CO_2 disuelto.

Como ya se ha explicado, en soluciones ácidas no hay esencialmente CO_3^{2-}. Consiguientemente, se puede ignorar el segundo paso de ionización del H_2CO_3 y sólo considerar el primero.

$$H_2CO_{3(ac)} \leftrightarrows HCO_3^-{}_{(ac)} + H^+{}_{(ac)}$$

Este planteamiento muestra cómo, para cada HCO_3^- formado, un H^+ también es producido y de este modo, al reemplazar el HCO_3^- por H^+ en la ecuación $Ka1$, queda:

$$K_{a1} = \frac{(H^+)^2}{(H_2CO_3)}$$

Esta ecuación puede ser consignada sólo en términos de H^+

$$H^+ = \sqrt{K_{a1} * (H_2CO_3)}$$

Y al reemplazar por los valores de Ka_1 y de H_2CO_3

$$(H^+) = \sqrt{(4.26 * 10^{-7})(1.3 * 10^{-5})} \text{ [mol/L]}$$

$$= 2.4*10^{-6} \text{ [mol/l]}$$

Sabiendo que la fórmula para el cálculo de pH es:

$$pH = -\log (H^+)$$

Se tendrá:

$$pH = -\log (2.4*10^{-6})$$

$$\underline{pH = 5.6}$$

Entonces el agua de lluvia tendrá un pH = 5.6 conforme con la concentración de CO_2 atmosférico y su respectiva disolución en el agua.

Esta demostración lleva a concluir que el contenido de carbonatos en la hidrosfera es, sin duda, un equilibrio fácil de romper.

En el océano existe equilibrio entre los iones de carbonatos en solución de CO_3^{2-} y la precipitación de $CaCO_3$, decisivo para ciertos organismos como los corales, los cuales están configurados por un esqueleto calcáreo. Si la concentración de iones de CO_3^{2-} decreciera, aumentaría la precipitación de $CaCO_3$, lo que a su vez haría disminuir la concentración de CO_3^{2-} e incrementaría los niveles atmosféricos de CO, elevando la temperatura global.

Actualmente, la generación masiva de gases invernadero contribuye a una mayor acidificación de la atmósfera, lo mismo que de la hidrósfera, por lo que cientos de especies marinas se ven amenazadas al desequilibrarse el ciclo de los carbonatos.

A su vez, la disolución de carbonatos a mayor velocidad en zonas citadinas representa un riesgo permanente para la población. La formación de cavernas y espeleotemas siempre serán un problema para el desarrollo de obras urbanas.

7.7 Influencia de algunas variables en el equilibrio

Según lo revisado en el tema de Reacciones Químicas, lo que determina el equilibrio no es la equivalencia entre las concentraciones, sino que las reacciones, tanto inversa como directa, ocurren con la misma rapidez.

$$A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftarrows C_{(g)} + D_{(g)}$$

Es posible analizar lo que sucede si se añade cierta cantidad del componente A a la reacción anterior, que se encuentra en equilibrio.

Si solo se agrega A a la reacción anterior, sin alterar la cantidad de B, las probabilidades de interacción entre ambas partículas, será mayor.

Lo que esto provocaría, es que la cantidad restante de partículas B, sin interactuar, disminuiría y al haber una mayor interacción entre las partículas A y B, resultaría en una mayor producción de C y D, pues la velocidad de la reacción directa habría aumentado. En consecuencia, la reacción estaría sucediendo en dirección derecha y, después de cierto tiempo, llegará a un nuevo equilibrio. Lógicamente, si se agrega sólo A o sólo B o A y B, el resultado sería similar, una reacción directa en dirección a la derecha.

Este fenómenoes conocido como el **Principio de Le Chatelier**.

En palabras del propio investigador:

> *"Si se presenta una **perturbación** externa sobre un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará de tal manera que se cancele parcialmente dicha perturbación en la medida que el sistema alcanza una nueva posición de equilibrio".*

Las perturbaciones que modifican el equilibrio que aquí se considerarán son:

a) Cantidad de materia

b) Presión

c) Temperatura

A saber:

a) Variación: **cantidad de materia**

Según lo revisado, para la reacción siguiente

$$A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftarrows C_{(g)} + D_{(g)}$$

La constante de equilibrio se determina como:

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Entonces, si K_c es constante y se genera una perturbación al agregar cierta cantidad de A o de B, entonces el denominador aumentará su valor y, para que el sistema regrese al equilibrio o que K_c mantenga su valor constante, también deberá aumentar el valor del numerador, lo cual se logrará al transformarse una mayor cantidad de A y B en C y D. Es decir, que el equilibrio se desplace a la derecha y, de forma similar, si se agregar cierta cantidad de C o D, la reacción se desplazará hacia la izquierda, para aumentar el valor del denominador.

A manera de ejercicio de lo expuesto, considere $k_c = 0.18$ para la siguiente reacción química:

$$PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \leftrightarrows PCl_{5(g)}$$

En un determinado momento de la reacción es analizada la reacción y se encuentran las siguientes concentraciones de cada gas

$$[PCl_5] = 0.018 \left[\frac{mol}{l}\right]$$

$$[PCl_3] = 0.1 \left[\frac{mol}{l}\right]$$

$$[Cl_2] = 0.028 \left[\frac{mol}{l}\right]$$

En este punto se desea determinar si se encuentra en equilibrio la reacción o, en el caso contrario, la dirección del desplazamiento.

Para tal efecto, se realiza el siguiente procedimiento:

1. Verificar que la ecuación se encuentre balanceada.

$$PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \leftrightarrows PCl_{5(g)}$$

P:	1	1
Cl:	5	5

Ciertamente, la reacción está balanceada.

2. Hallar el cociente de concentración (*Q*). La expresión del cociente de reacción (Q) tiene la misma ecuación que la expresión de constante de equilibrio para dicha reacción. Sin embargo, el cociente de reacción se calcula utilizando las concentraciones en un instante dado, y no las concentraciones de equilibrio.

Dado que no se sabe si las concentraciones proporcionadas pertenecen al equilibrio, será necesario averiguarlo mediante el cálculo de Q y, posteriormente, compararlo con el valor de K_c.

$$Q = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]} = \frac{[0.018]}{[0.1][0.028]} = 6.4286$$

Por lo que $Q \neq K_c$, debido a que el valor proporcionado de K_c es de 0.18, entonces, el sistema no se encuentra en equilibrio.

Como $Q > K_c$ lo que en el momento de obtener las concentraciones de los gases, la reacción se encuentra muy alejada del equilibrio y requiere, puesto que K_c es muy pequeño, aumentar la concentración de los componentes del lado izquierdo de la reacción ($[PCl_3]\ y\ [Cl_2]$) para que el denominador de Q crezca y sea más parecido a K_c. Esto indica que la reacción se desplazará hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio.

Otro ejercicio relacionado con este tipo de variaciones es el siguiente:

El bromuro de carbonilo ($COBr_2$) es un producto de descomposición de compuestos de halón utilizados en extintores. Se descompone lentamente en monóxido de carbono (CO) y bromo elemental (Br_2), incluso a bajas temperaturas:

$$COBr_{2(g)} \leftrightarrows CO_{(g)} + Br_{2(g)}$$

Se colocó una muestra de 1.50 [mol] de $COBr_2$ en un recipiente de 2 litros y se dejó que alcanzara el equilibrio a una temperatura de 454 [K]. Después de que se estableció el equilibrio se encontró que el 57.1 % del material inicial se había disociado.

En estas circunstancias, se desea determinar:

a) La constante de equilibrio K_c para la reacción.

b) Las nuevas concentraciones de equilibrio si se agregan 0.5 [mol] de Br_2 a la mezcla de equilibrio.

Para calcular la constante K_c es imprescindible conocer las concentraciones de todas las especies en el equilibrio que, aunque no están dadas explícitamente en el problema, son calculables

La concentración inicial del $COBr_2$ es 1.5 [mol] en un volumen de 2 litros, por lo tanto

$$[COBr_2] = \frac{1.5\ [mol]}{2\ [l]} = 0.75\ \left[\frac{mol}{l}\right]$$

Cuando la reacción llega al equilibrio, el 57.1 % de esta cantidad se disocia, es decir:

$$[COBr_2]_{consumido} = \left(0.75\ \left[\frac{mol}{l}\right]\right)\left(\frac{57.1\%}{100\ \%}\right) = 0.4283\ \left[\frac{mol}{l}\right]$$

Por consiguiente, en el equilibrio se tendrá:

$$[COBr_2]_{equilibrio} = 0.75\ \left[\frac{mol}{l}\right] - 0.4283\ \left[\frac{mol}{l}\right] = 0.3218\ \left[\frac{mol}{l}\right]$$

Para beneficiar el análisis es conveniente implementar una tabla de variación de especie

Concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$	$COBr_{2(g)}$	$\leftrightarrows$	$CO_{(g)}$	$+\ Br_{2(g)}$
Inicial	0.75		0	0
Disociada (57.1 %)	0.4283		0	0
Formada	0		0.4283	0.4283
Equilibrio	0.75-0.4283=0.3218		0.4283	0.4283

Sustituyendo las concentraciones en K_c sucede que:

$$K_c = \frac{[CO][Br_2]}{[COBr_2]} = \frac{(0.4283)(0.4283)}{(0.3218)} = 0.57$$

Cuando es agregada alguna sustancia sobre un sistema en equilibrio, éste se rompe y el sistema debe evolucionar en el sentido de minimizar el efecto de dicha adición. En este caso, se agregan 0.5 [mol] de Br_2 que es uno de los componentes de la derecha de la reacción, por lo tanto, se debe esperar que el sistema reaccione hacia la formación de más $COBr_2$, para reestablecer el equilibrio.

Se plantea una nueva tabla de variación de especie, contemplando la adición de Br_2.

Concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$	$COBr_{2(g)}$	$\leftrightarrows$	$CO_{(g)}$	$+$ $Br_{2(g)}$
Equilibrio 1	0.3218		0.4283	0.4283
Adicionada	0		0	$\frac{0.5\ [mol]}{2\ [l]} = 0.25$
Nueva inicial	0.3218		0.4283	0.4283+0.25=0.6783
Reacciona	0		X	X
Formada	x		0	0
Equilibrio 2	0.3218+x		0.4283-x	0.6783-x

Basándose en el Principio de Le Chatelier, algo de Br_2 debe reaccionar con igual cantidad de CO para dar $COBr_2$. Como se desconoce la cantidad que reacciona, ésta se designa como x.

En este punto, se debe plantear una nueva K_c para el nuevo equilibrio

$$K_c^{eq2} = \frac{[CO][Br_2]}{[COBr_2]} = \frac{(0.4283 - x)(0.6783 - x)}{(0.3218 + x)} = 0.57$$

Debido a que el valor de K_c es constante, se iguala al valor obtenido en el primer equilibrio. Para conocer las concentraciones de cada componente en el nuevo equilibrio es necesario conocer el valor de x, el cual puede ser obtenido al desarrollar el polinomio de segundo orden y encontrar el valor x más adecuado en la última k_c planteada.

El polinomio encontrado es:

$$x^2 - 0.82\,x + 0.1071 = 0$$

Y las soluciones son:

$x_1 \approx 0.1630$

$x_2 \approx 0.6569$

No es factible emplear el valor de x_2, puesto que al obtener la concentración al equilibrio del CO, daría un valor negativo: $([CO]_{eq2} = 0.4283 - x = 0.4283 - 0.6569 = -0.2286)$ expresión que carece de sentido físico, puesto que se trata de cantidades de materia.

Sustituyendo x en cada una de las concentraciones en el nuevo equilibrio:

$$[COBr_2]_{eq2} = 0.3218 + x = 0.3218 + 0.1630 = 0.4848 \left[\frac{mol}{l}\right]$$

$$[CO]_{eq2} = 0.4283 - x = 0.4283 - 0.1630 = 0.2653 \; [Br_2]_{eq2} = 0.6783 - x = 0.6783 - 0.1630 = 0.8413 \left[\frac{mol}{l}\right]$$

Efectivamente la concentración de $COBr_2$ aumentó, lo que afirma que el desplazamiento fue realizado hacia la izquierda al añadir Br_2.

b) Variación: **presión**

Se abordará, ahora, el caso para un sistema gaseoso.

Suponiendo que se encuentra en equilibrio:

$$A_{(g)} \rightleftarrows B_{(g)} + C_{(g)}$$

Cabe cuestionarse qué sucede si se le aumenta presión. Naturalmente, este incremento vendría acompañado de un decremento en el volumen. Acrecentar la presión, resultará en una mayor cercanía molecular y, como decreta el Principio de Le Chatelier, el sistema intentará reducir la perturbación reduciendo el número de moléculas. Claramente, viendo la ecuación de la reacción química, se observa que el menor número de moléculas se encuentra en los reactivos, por lo que ese incremento de presión aumentará la rapidez de la reacción directa (Fig. 7.11). Gráficamente es evidente que, si el volumen es reducido a causa de la presión, se verá favorecida la tendencia de la reacción a aumentar la rapidez en la dirección en la que exista un menor número de moléculas.

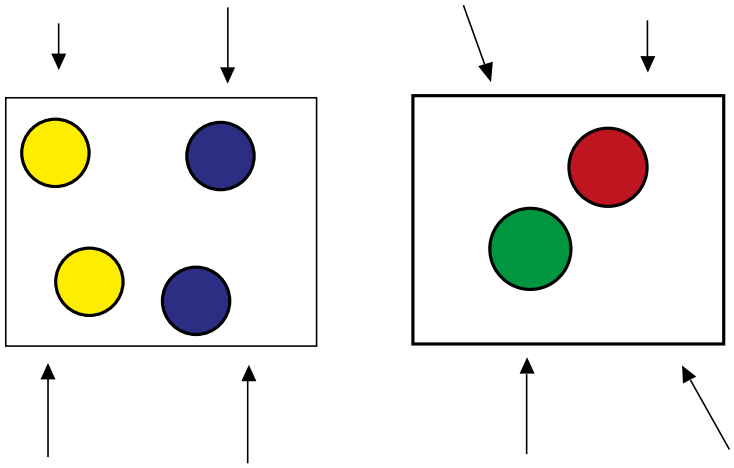


Figura 7.11. Gráfico que ejemplifica el volumen ocupado en un mismo contenedor por las moléculas que pueden pertenecer a una reacción. Si el volumen es reducido a causa de la presión, será observable en una tendencia de la reacción a aumentar la rapidez en la dirección en la que resulte un menor número de moléculas.

En otras palabras, si se plantea la K_p de la reacción propuesta, se tiene que:

$$K_P = \frac{P_B P_C}{P_A}$$

Adicionalmente, la presión parcial del componente i es definida como:

$$P_i = P_T x_i$$

donde P_T es la presión total del sistema y x_i es la fracción molar del componente i. Recordemos que la fracción molar es una unidad de concentración usada para expresar la concentración de un soluto en una disolución. Es la relación de la cantidad de materia [mol] de cada componente (n_I) entre el total de los moles presentes en la mezcla (n_T). $\chi_i = n_i/n_T$.

Sustituyendo las presiones parciales en términos de la presión total en la expresión de $k_p$se tiene que:

$$K_P = \frac{P_B P_C}{P_A} = \frac{P_T x_B P_T x_c}{P_T x_A} = P_T \frac{x_B x_c}{x_A}$$

Lo que se observa de la ecuación anterior es que, para esta reacción química, al aumentar la presión del sistema (P_T) y con tal de mantener k_P constante, el valor de x_A debería de aumentar, lo que implica que la reacción se desplazaría a hacia la izquierda. Lo que es acorde a lo que analizó al principio, el equilibrio se desplazará hacia donde existan menor número de componentes si la presión aumenta.

A la inversa, si la presión (P_T) del sistema disminuye, significa que el valor del numerador de la expresión de K_P debe aumentar para que la constante se mantenga fija. Así, el desplazamiento se deberá de establecer hacia derecha y aumentará la cantidad de los componentes B y C.

El siguiente modelo resultará ilustrativo:

Para la reacción en equilibrio

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \leftrightarrows 2\,HI_{(g)}$$

Determine qué le sucede al equilibrio si se realiza una variación de la presión total del sistema

Para poder hacer el análisis de lo que sucederá al realizar variaciones de presión se puede escribir la ecuación de k_P en términos de las fracciones molares

$$K_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{H2} P_{I2}} = \frac{(P_T x_{HI})^2}{P_T x_{H2} P_T x_{I2}} = \frac{P_T^2}{P_T^2} \frac{{x_{HI}}^2}{x_{H2} x_{I2}} = \frac{{x_{HI}}^2}{x_{H2} x_{I2}}$$

Como se puede observar la k_P no depende de la presión. Por consiguiente, el equilibrio no se verá modificado al realizar variaciones en la temperatura. En el caso de que la suma de los coeficientes estequiométricos en ambos lados de la reacción sea equivalente, entonces la presión no influirá en el equilibrio de esa reacción.

La siguiente tabla generaliza las nociones relacionadas con las reacciones que hemos abordado:

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \leftrightarrows cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

$\Delta n = (c + d) - (a + b)$	**Variación de la presión**	**Desplazamiento**
<0	Aumento	Derecha
<0	Disminución	Izquierda
>0	Aumento	Izquierda
>0	Disminución	Derecha
=0	Aumento	No causa efecto en el equilibrio
=0	Disminución	

c) Variación: **temperatura**

Al abordar esta perturbación responderemos a una cuestión básica: ¿Qué sucede al adiciona una cantidad termodinámica como el calor, según este principio?

$$A_{(g)} + B_{(g)} + Calor \rightleftarrows C_{(g)} + D_{(g)} + E_{(g)}$$

Siendo una reacción equilibrada, al agregar más calor, se favorece la reacción directa, pues los reactivos interactúan con ayuda de calor, resultando en una menor cantidad de A y B y un incremento de C, D y E, aumentando la rapidez de la reacción directa. Si se sustrae calor del sistema, la dirección inversa será promovida, por lo que la rapidez de la reacción directa se verá muy afectada al necesitar calor para ejecutarse; seguirá ocurriendo, solo que más lentamente que la reacción inversa. Lo anterior es cierto, pero sólo aplica para reacciones endotérmicas ($\Delta H > 0$). En las reacciones exotérmicas ($\Delta H < 0$) sucede de forma contraria, como se puede constatar con la Ecuación de Van't Hoff, la cual proporciona información sobre dependencia de la constante de equilibrio de la temperatura. Esta ecuación fue propuesta en el año 1884 por Jacobus Henricus van't Hoff, quien hizo grandes contribuciones a la química física, específicamente en la cinética química, la estereoquímica, y el equilibrio químico.

$$ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right)$$

Esta ecuación muestra que, a diferentes temperaturas, el valor K_c también varía dependiendo del cambio en la entalpía de la reacción ($\Delta H°$). Mediante el análisis de todos estos parámetros es posible demostrar el tipo de desplazamiento que registra una reacción en equilibrio cuando es perturbada por una variación en la temperatura. Para lo cual, se desarrollará el estudio de dicha variación para la reacción química general siguiente

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \leftrightarrows cC_{(g)} + dD_{(g)} \qquad k_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

$\Delta H°$	**Variación en la temperatura**		$ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}$	**Desplaza-miento**	**Observaciones**
<0, (Exotérmica)	T1<T2	Aumenta	<0	Izquierda	*Al tener una T2 >T1 lo que está sucediendo es que el sistema está recibiendo calor. Esta relación da lugar a que, en la ecuación Van´t Hoff, el término de la derecha sea positivo y, multiplicado por el signo del $\Delta H°$, negativo. De esta manera, $ln\frac{K2}{K1} < 0$, por lo que $\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}$, lo que significa que el denominador de K_{P2} es mayor que en K_1 y, por lo tanto, el desplazamiento sucederá hacia la izquierda, para aumentar la producción de A y B.*
<0, (Exotérmica)	T1>T2	Disminuye	>0	Derecha	*Al tener una T2 <T1 sucede que se le está retirando calor al sistema. Esta relación da lugar a que, en la ecuación Van´t Hoff, el término de la derecha sea negativo y, multiplicado por el signo del $\Delta H°$, positivo. De esta manera $ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0$, por lo que $\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}$, lo que significa que el numerador de K_2 es mayor que en K_1 y por lo tanto el desplazamiento sucederá hacia la derecha, para aumentar la producción de C y D.*
>0, (Endotérmica)	T1<T2	Aumenta	>0	Derecha	*Al tener una T2 >T1 ocurre que el sistema está recibiendo calor. Esta relación da lugar a que, en la ecuación Van´t Hoff, el término de la derecha sea positivo y, multiplicado por el signo del $\Delta H°$, positivo. De esta manera $ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0$, por lo que $\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}$, lo que significa que el numerador de K_2 es mayor que en K_1 y, por lo tanto, el desplazamiento sucede hacia la derecha para aumentar la producción de C y D.*
>0, (Endotérmica)	T1>T2	Disminuye	<0	Izquierda	*Al tener una T2 <T1 ocurre que el sistema está recibiendo calor. Esta relación da lugar a que, en la ecuación Van´t Hoff, el término de la derecha sea*

					negativo y, multiplicado por el signo del $\Delta H°$, negativo. De esta manera $ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} < 0$, por lo que $\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}$, lo que significa que el denominador de K_2 es mayor que en K_1 y por lo tanto el desplazamiento sucederá hacia la izquierda, para aumentar la producción de A y B.

Se revisará el siguiente modelo:

Para la reacción en equilibrio

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \leftrightarrows COCl_{2(g)}$$

a 900 [°C] y 327 [°C], las constantes de equilibrio (Kc) son 12 y 0.689 respectivamente a una presión total de 1 [atm]. Determine si la reacción es endotérmica o exotérmica.

El parámetro aprovechado para determinar si una reacción es endotérmica o exotérmica es el $\Delta H°$, por lo que es procedente el empleo de la ecuación de Van't Hoff

$$ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right)$$

en la cual se sustituyen los dos valores de Kp a las temperaturas dadas. No importa

cuál de los dos valores se asuma como Kp1, ya que se obtendrá el mismo resultado:

Sea $K_{C_1} = 12\ a\ T1 = 900\ [°C]$ (1173.15 [K]) y $K_{C_2} = 0.689\ a\ T2 = 327\ [°C]\ (600.15\ [K])$

Se obtiene K_{p_1} y K_{p_2}

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n}$$

$$K_{P1} = 12\ (R\ 1173.15\ [K])^{-1}$$

$$K_{P2} = 0.689\ (R\ 600.15\ [K])^{-1}$$

Reemplazando en la ecuación de Van't Hoff:

$$ln\frac{0.689\ (R\ 600.15\ [K])^{-1}}{12\ (R\ 1173.15\ [K])^{-1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{1173.15\ [K]} - \frac{1}{600.15\ [K]}\right)$$

Se utilizará la constante de los gases en unidades del sistema internacional de unidades ($R = 8.314\ \frac{J}{K\ mol}$) y se despeja el $\Delta H°$ para calcularlo

$$\Delta H° = \frac{ln\frac{0.689\ (\ 600.15\ [K])^{-1}}{12\ (\ 1173.15\ [K])^{-1}}}{\left(\frac{1}{1173.15\ [K]} - \frac{1}{600.15\ [K]}\right)}\left(8.314\ \left[\frac{J}{K\ mol}\right]\right) = \frac{-2.1872}{-8.1384 \times 10^{-4}\ [K^{-1}]}8.314\ \left[\frac{J}{K\ mol}\right]$$

$$= 22343.4415\ \left[\frac{J}{mol}\right]$$

Al ser positivo el $\Delta H°$, denota que es una reacción endotérmica.

7.8 Mezcla de gases ideales en equilibrio: uso de la primera y segunda Ley de la Termodinámica

Para sustentar las explicaiones referentes a esta temática se acude a los gases en equilibrio y al cambio en la energía de Gibbs. De este mod se habrá de instaurar la expresión que relaciona este cambio con las concentraciones de las especies reactivas y la temperatura.

Partiendo de una reacción básica de la forma:

$$A_{(g)} \leftrightarrows B_{(g)}$$

La letra ξ se utilizará para representar el avance de la reacción (grado de reacción). Esto quiere decir que, si una parte infinitamente pequeña de A se convierte en B, es posible representar este cambio con $dn_A = -d\xi$ para el lado izquierdo y para los productos con $dn_B = +d\xi$ donde dn es la diferencia de moles de sustancia.

A temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs se define como:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$= -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$$

$$dG = (\mu_B - \mu_A)\xi$$

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = \mu_B - \mu_A$$

El término del lado izquierdo de la ecuación (dG/dξ) es posible expresarlo como ΔrG, también conocido como el cambio en la energía de Gibbs por mol de reacción y en sistema internacional se define como [kJ/mol]. Este concepto podría verse como un caso general del tema de **Potencial Químico**, pues si la reacción va de A →B, esta es espontánea si μA>μB y si la reacción es inversa B →A, es espontánea cuando μB>μA.

Es sustancial recordar que, en el equilibrio, los potenciales químicos son iguales, por lo que el cambio en la energía libre de Gibbs por mol de reacción (ΔrG) es igual a cero.

En resumen:

$\Delta rG < 0$ la reacción hacia la derecha es espontánea

$\Delta rG > 0$ la reacción inversa es espontánea

$\Delta rG = 0$ el sistema está en equilibrio

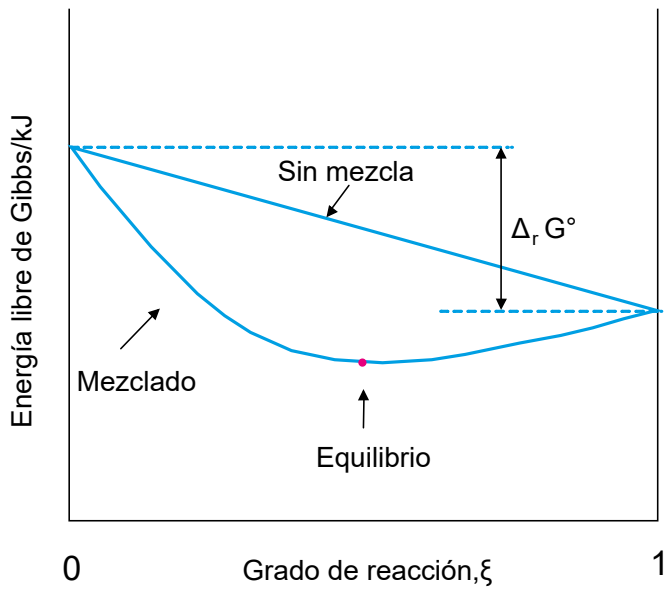


Figura 7.12. Diagrama que representa la energía libre de Gibbs en función del avance de la reacción (ξ) para gases ideales mezclados y sin mezclar.

Profundizando un poco más en este concepto, agregando coeficientes estequiométricos a la reacción.

$$A_{(g)} \leftrightarrows B_{(g)}$$

donde el potencial químico del enésimo componente viene expresado de la forma:

$$\mu_i = \mu_A{}^\circ + RT\ ln\left[\frac{P_i}{P^\circ}\right]$$

de donde se obtiene:

$$\mu_A = \mu_A{}^\circ + RT\ ln\left[\frac{P_A}{P^\circ}\right]$$

$$\mu_B = \mu_B{}^\circ + RT\ ln\left[\frac{P_B}{P^\circ}\right]$$

Entonces se puede expresar el cambio en la energía de Gibbs ΔrG en la reacción de la forma:

$$\Delta G_r = b\mu_B - a\mu_A$$

Y si se sustituyen las ecuaciones del potencial químico en esta ecuación, se obtiene:

$$\Delta_r G = b\mu_B{}^\circ - a\mu_A{}^\circ + bRT\ ln\left[\frac{P_B}{P^\circ}\right] - aRT\ ln\left[\frac{P_A}{P^\circ}\right]$$

Donde:

$$\Delta_r G^\circ = b\mu_B{}^\circ - a\mu_A{}^\circ$$

Por lo que se puede reescribir la ecuación de ΔrG de la siguiente forma:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ ln\left[\frac{\left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a}\right]$$

Como se está tratando con variables en el equilibrio y sabiendo que $\Delta rG = 0$, entonces:

$$0 = \Delta_r G° + RT\ ln \left[\frac{\left(\frac{P_B}{P°}\right)^b}{\left(\frac{P_A}{P°}\right)^a} \right]$$

$$0 = \Delta_r G° + RT\ ln\ K_P$$

$$\Delta_r G° = -RT\ ln\ \ K_P$$

Esta ecuación es sistémica en termodinámica, puesto que relaciona la constante de equilibrio con presiones parciales K_P con el cambio en la energía de reacción, sin complicaciones.

A manera de ejercicio, se platea el siguiente problema:

Calcular la K_P de la disociación del PCl_5 a 25 [°C]. Considere que a esa temperatura

$\Delta G°$ = 38.33 $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$

Estimando la ecuación de $\Delta G°$ en término de K_P

$$\Delta G° = -RTln\ K_P$$

Se puede despejar K_P

$$ln\ K_P\ = \frac{\Delta G°}{-RT}$$

$$K_P = e^{\left(\frac{\Delta G°}{-RT}\right)} = e^{\left(\frac{3833.0\ [J]}{-\left(8.314\left[\frac{J}{K\ mol}\right]\right)(298.15\ [K])}\right)} = 0.2130$$

7.9 Conclusiones

La termoquímica se refiere al cálculo de la energía asociada a una reacción química, por lo que es una de las múltiples aplicaciones que tiene la termodinámica en las Ciencias de la Tierra. Un ejemplo de esto es el cambio de entalpía que se produce en la formación de algunas sustancias naturales que se encuentran en el sistema Tierra. La entalpía es fundamental para evaluar la energía absorbida o liberada en una reacción química. Además, la termodinámica cuenta con otras funciones importantes, como la capacidad para determinar si un sistema se encuentra en equilibrio o si una reacción procederá de forma espontánea o no. La energía libre de Gibbs es una de las magnitudes termodinámicas más importantes, ya que la mayoría de los procesos químicos se pueden interpretar perfectamente con esta función. La importancia de esta magnitud radica en que se puede expresar en función de otras propiedades, como la entalpía y la entropía.

La relación que existe entre el cambio de energía libre en una reacción y la constante de equilibrio es uno de los resultados más importantes de la termodinámica. Esto permite establecer no solo el sentido en el cual procederá una reacción determinada, sino también las concentraciones molares o las presiones parciales que tendrán cada una de las sustancias en el equilibrio. Contar con esta información permite, mediante el Principio de Le Châtelier, modificar algunas condiciones experimentales que repercutirán en un mejor rendimiento de los productos de la reacción. Este aspecto es fundamental a nivel industrial.

En cuanto a las Ciencias de la Tierra, todos los procesos geoquímicos se pueden considerar como sistemas que tienden al equilibrio, favorecidos especialmente cuando la composición, temperatura y

presión permanecen prácticamente constantes durante un tiempo prolongado. Este estado, sin embargo, no se conserva durante mucho tiempo debido a cambios en las condiciones del entorno. A pesar de ello, este estado permite la formación de recursos naturales de gran relevancia, como ocurre con los yacimientos minerales.

En cuanto a los procesos geoquímicos, muchos de ellos no se pueden reproducir experimentalmente en un laboratorio. Sin embargo, la termodinámica nos proporciona las herramientas necesarias para predecir las condiciones bajo las cuales ciertas reacciones pueden ocurrir. Es importante tener en cuenta que la termodinámica no predice la rapidez a la cual una reacción procederá, ni tampoco proporciona información sobre los mecanismos de reacción. Aun así, esta disciplina ha permitido el avance del conocimiento, no sólo en el área de las Ciencias de la Tierra, sino también en otras disciplinas, lo que ha posibilitado que el hombre haya alcanzado un nivel muy alto en su desarrollo social y científico.

7.10 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Cuál es el coeficiente estequiométrico del primer producto de la siguiente reacción?

   $H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow S + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

   a) 2

   b) 3

   c) 4

   d) 6

2. Cuando se quema etileno (C_2H_4) se produce agua gaseosa (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2). Determine los gramos de etileno necesarios para producir 1 [MJ] de energía. Considere la siguiente reacción a 25 [°C].

   $C_2H_{4(g)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$

   a) 5.29 g

   b) 10.58 g

   c) 21.17 g

   d) 40.72 g

3. ¿Cuál de las siguientes reacciones es espontánea a 25 [°C]?

   a) $2HCl_{(g)} \rightarrow Cl_{2(g)} + H_{2(g)}$

   b) $6H_{2(g)} + 2H_3BO_{3(s)} \rightarrow 6H_2O_{(l)} + B_2H_{6(l)}$

   c) $MnO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow MnO_{2(s)} + CO_{(g)}$

   d) $Mn_3O_{4(s)} + CO_{(g)} \rightarrow 3MnO_{(s)} + CO_{2(g)}$

4. Determine si en un proceso, al ser negativo ΔH y positivo ΔS, si éste será espontáneo o no y si será dependiente o independientemente de la temperatura a lo que esto ocurra.

   a) Espontáneo - dependiente de la temperatura

   b) Espontáneo - independiente de la temperatura

   c) No espontáneo - dependiente de la temperatura

   d) No espontáneo - independiente de la temperatura

5. Para que un proceso se considere espontáneo al ser positivos tanto ΔH, como ΔS ¿Qué se requiere en cuanto a la magnitud de los términos?

   a) ΔH grande, ΔS grande

   b) ΔH grande, ΔS pequeño

   c) ΔH pequéño, ΔS grande

   d) ΔH pequéño, ΔS pequeño

6. Calcule la variación del potencial químico de un gas ideal, que a 0.5 [atm] tiene un volumen molar de 10 $\left[\frac{J}{mol}\right]$, cuando se comprime isotérmicamente de 5 a 8 [atm].

   a) 2.35 $\left[\frac{J}{mol}\right]$

   b) 97.69 $\left[\frac{J}{mol}\right]$

   c) 238.27 $\left[\frac{J}{mol}\right]$

   d) 1165.05 $\left[\frac{J}{mol}\right]$

7. ¿Qué determina el equilibrio de una reacción química?

   a) La cinética de la reacción

   b) La concentración de los componen reacción química

   c) La rapidez en ambas direcciones de la reacción química

   d) Las variables externas

8. ¿Qué estados son considerados en el equilibrio químico homogénea?

   a) Acuoso-gaseoso

   b) Gaseoso-líquido

   c) Líquido-acuoso

   d) Sólido-líquido

9. Considere que al llevar a cabo la siguiente reacción

$$H_{2(g)} + N_{2(g)} \leftrightarrows NH_{3(g)}$$

entra en equilibrio y se encuentra que existen 3 [mol] de N_2, 9 [mol] de H_2 y 6 [mol] de NH_3 en un recipiente de volumen constante a 35 [°C]. Si la presión total del sistema en el equilibrio es 1.96 [bar], calcule la Kc.

a) 1.64×10^{-2}

b) 10.98

c) 851.31

d) 886.41

10. ¿Cuál de las siguientes expresiones matemáticas es la correcta para determinar la Kc a partir de la Kp?

a) $K_C = K_P(RT)^{-\Delta n}$

b) $K_C = K_P(RT)^{\Delta n}$

c) $K_P = K_C(RT)^{-\Delta n}$

d) $K_P = K_C(RT)^{\Delta n}$

11. Determine el Kp de la siguiente reacción a 25 [°C]

$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrows CO_{2(g)} + H_{2(g)}$

a) 94255.12

b) 98460.45

c) 2.10×10^{59}

d) 3.54×10^{59}

12. Determine para la reacción anterior si es endotérmica o exotérmica y si es espontánea o no espontánea.

a) Endotérmica - espontánea

b) Endotérmica- no espontánea

c) Exotérmica – espontánea

d) Exotérmica – no espontánea

13. Para la reacción de la pregunta 11 determine cómo será la magnitud de Kc con respecto a Kp.

    a) Igual

    b) qMenor

    c) Mayor

    d) No es posible saberlo

14. ¿A qué compuesto atmosférico se debe la acidez de la lluvia?

    a) CO_2

    b) H_2

    c) N_2

    d) O_2

15. Según el Principio de Le Chatelier, en una reacción homogénea, en qué condiciones el equilibrio se desplazaría hacia el lado izquierdo de la reacción si se realiza un aumento en la presión.

    a) $\Delta n \neq 0$

    b) $\Delta n = 0$

    c) $\Delta n > 0$

    d) $\Delta n < 0$

16. Para la siguiente reacción exotérmica hipotética

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \leftrightarrows cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

    Determine qué tipo de variación de temperatura provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.

    a) $\Delta T \neq 0$

    b) $\Delta T = 0$

    c) $\Delta T > 0$

    d) $\Delta T < 0$

17. ¿Qué variable experimental hace que cambie el valor de la constante de equilibrio?

    a) Cantidad de materia

    b) Catalizador

    c) Presión

    d) Temperatura

18. En la siguiente tabla se muestran cuatro sustancias y sus constantes de equilibrio (constantes de acidez), indique cuál de ellas genera con mayor facilidad protones (H^+) y por lo tanto es el ácido más fuerte. Considere la reacción general descrita.

$$Ácido + agua \leftrightarrows protón + base\ conjugada$$

	sustancia	Ka
i.	H_2O agua	$.0.8x10^{-16}$
ii.	$H-C\equiv N:$ ácido cianhídrico	$..0x10^{-10}$
iii.	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-OH$ ácido acético	$.0.8x10^{-5}$
iv.	HF ácido fluorhídrico	$.0.8x10^{-4}$

a) i

b) ii

c) iii

d) iv

19. ¿Qué cantidad termodinámica está íntimamente relacionada el potencial químico?

a) Energía interna

b) Energía libre de Gibbs

c) Entalpía

d) Entropía

20. Para el proceso representado por la siguiente ecuación

$$A(g) \rightleftarrows B(g)$$

Determine cuando será espontánea la reacción.

a) $\mu A > \mu B$

b) $\mu A < \mu B$

c) $\mu A = \mu B$

d) $\mu A \neq \mu B$

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las siguientes cuestiones y contesta brevemente.

1. Defina una reacción endotérmica.
2. Defina una reacción exotérmica.
3. ¿Qué es la entalpía y qué unidades presenta en el SI?
4. ¿Qué es la energía libre de Gibbs?
5. ¿Qué significa que un proceso sea espontáneo?
6. ¿Qué es el potencial químico?
7. ¿Qué es el equilibrio químico?
8. ¿Qué significa que una reacción se encuentra en equilibrio heterogéneo?
9. ¿Qué es el efecto de salinidad?
10. ¿Qué dice el principio de Le Chatelier?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple:

1. b)	8. a)	15. c)
2. c)	9. c)	16. d)
3. d)	10. a)	17. d)
4. b)	11. c)	18. d)
5. c)	12. c)	19. b)
6. c)	13. a)	20. a)
7. c)	14. a)	

Respuestas a las preguntas abiertas:

1. Reacción química que absorbe energía.
2. Reacción química que desprende energía.
3. La entalpía (H) es la cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno y es calculada en Joules, unidades de energía.
4. Es una función de estado extensiva, no depende de la cantidad de materia, que establece las condiciones de equilibrio y/o espontaneidad para una reacción química.
5. Es cuando éste, al transcurrir el tiempo, el sistema libera energía, avanzando a un estado energético más estable.
6. Es el cambio en la energía de un sistema al introducir una partícula adicional a entropía y volumen constante.

7. Es el estado en el que, en una reacción química, las concentraciones de los reactivos y productos no tienen ningún cambio neto.
8. Es un tipo de equilibrio químico donde las sustancias involucradas se encuentran en dos o más fases.
9. En el equilibrio de solubilidad, es una manera de salir del equilibrio y que precipite una sal disuelta, usando una sal que no tenga iones comunes y que sea más soluble que la que se encuentra en la disolución.
10. "Si se presenta una perturbación externa sobre un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará de tal manera que se cancele parcialmente dicha perturbación en la medida que el sistema alcanza una nueva posición de equilibrio".

7.11 Referencias bibliográficas

1. Atkins, P. W., & De Paula, J. (2008). *Química física* (No. 541 A84y.). Buenos Aires, Argentina:: Panamericana.
2. Baker, L. E., Pierce, A. C., & Luks, K. D. (1982). *Gibbs energy analysis of phase equilibria*. Society of Petroleum Engineers Journal, 22(05), 731-742.
3. Barrow, G.M. (1972). Química Física, Segunda Edición, Capítulo 13, Editorial Reverté, S.A.
4. De Groot, S. R., & De Groot, S. R. (1951). *Thermodynamics of irreversible processes* (Vol. 242). Amsterdam: North-Holland.
5. https://www.elagoradiario.com/desarrollo-sostenible/cambio-climatico/madrid-muertes-no2-ciudades-europa/
6. Mason, B. (1952). Principles of Geochemistry, CHAPTER FOUR, JOHN WILEY & SONS, Inc.
7. Noor, E., Haraldsdóttir, H. S., Milo, R., & Fleming, R. M. (2013). *Consistent estimation of Gibbs energy using component contributions*. PLoS Comput Biol, 9(7), e1003098.
8. Oono, Y., & Paniconi, M. (1998). *Steady state thermodynamics.* Progress of Theoretical Physics Supplement, 130, 29-44.
9. Sánchez Dirzo, R. (1991). *Un concepto mágico en termodinámica: el potencial químico*. Educación Química, 2(2), 94-99.
10. Vidaurre Garayo, AJ. (2019). *Energía libre y potencial químico*. Recuperado el 13 de junio de 2020 del sitio de la Universidad Politécnica de Valencia. http://hdl.handle.net/10251/121663

Capítulo 8

Termodinámica de disoluciones

Ana Laura Pérez Martínez
Luis Alberto García Morales
Rogelio Soto Ayala
Javier Arellano Gil

Sumario

8.1 Introducción
8.2 Definición y características generales
8.3 Leyes de Raoult y de Henry
8.4 Potencial químico de las disoluciones, disoluciones reales e ideales
8.5 Fugacidad, actividad, coeficientes de actividad y estados estándares
8.6 Disoluciones separadas (inmiscibilidad y exsolución)
8.7 Conclusiones
8.8 Autoevaluación
8.9 Referencias bibliográficas

8.1 Introducción

Mucho de lo que rodea al ser humano se puede asumir como una mezcla: el aire, el petróleo, el agua, etc. Por ejemplo, en la respiración se transfiere el oxígeno del aire al torrente sanguíneo hasta un punto en el cual la temperatura, la presión y la concentración llegan a un valor constante conocido como **equilibrio termodinámico.**

En un yacimiento petrolero, el aceite y el gas son mezclas complejas de hidrocarburos, agua y otros elementos que, al explotarse, cambian las condiciones de presión, composición y temperatura; en consecuencia, se modifican sus propiedades y la distribución de los componentes en las fases presentes, por lo que resulta necesario comprender y reproducir estos comportamientos con el fin de optimizar la producción y mejorar el factor costo-beneficio.

La termodinámica de las disoluciones se encarga del estudio de la distribución de las especies en las diferentes fases en equilibrio de un sistema fluido de múltiples componentes. Acude a la química para dilucidar cómo interactúan diferentes moléculas y cómo esos procedimientos a microescala tienen serias repercusiones cuando son empleadas grandes cantidades de materia, a nivel industrial.

En Ciencias de la Tierra, los procesos de disolución y precipitación química juegan un papel fundamental en los ciclos de las rocas y del agua que, en conjunto favorecen la formación de rocas y minerales. El ejemplo más representativo está vinculado con la formación de rocas carbonatadas (calizas y dolomías) y de minerales evaporíticos (sal de roca, yeso y anhidrita) que se configuran en ambientes sedimentarios particulares, pero que proceden de la disolución de las rocas químicas cuando existe presencia de CO_2 y agua que, conjuntamente forman ácido carbónico.

8.2 Definición y características generales

Una disolución está definida como una mezcla homogénea de dos o más sustancias. Conceptualmente el término “sustancia” está referido a los componentes de la disolución, las cuales pueden ser elementos, compuestos u otras disoluciones. Su estado físico depende directamente de sus componentes y de sus propiedades. De manera general se reconocen seis tipos de disoluciones. A saber (Tabla 8.1).

Componente 1	Componente 2	Estado de la disolución resultante
Gas	Gas	Gas
Gas	Líquido	Líquido
Gas	Sólido	Sólido
Líquido	Líquido	Líquido
Sólido	Líquido	Líquido
Sólido	Sólido	Sólido

Tabla 8.1. Tipos de disoluciones con dos componentes (Raymond Chang, 2013).

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

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

Las **disoluciones saturadas** hacen referencia a la cantidad máxima de soluto que puede disolverse a una presión y temperatura constantes; las **disoluciones no saturadas** contienen una cantidad de soluto por debajo del máximo que puede disolverse a presión y temperatura constantes y las **disoluciones sobresaturadas** rebasan el máximo de soluto que puede ser disuelto, para que este exceso de soluto pueda ser disuelto es necesario de un incremento en la temperatura de la disolución. Es relevante indicar que las disoluciones sobresaturadas presentan cierto grado de inestabilidad, ya que, en caso de disminuir su temperatura, el exceso de soluto se separa del disolvente mediante de un proceso llamado **cristalización**, tal como ocurre en la formación de yacimientos minerales relacionados con actividad hidrotermal, los cuales, al disminuir la temperatura, cristaliza silicio (Si) con presencia de oro (Au), plata (Ag), plomo (Pb), zinc (Zn), etc.

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

En ambientes naturales, como los océanos, advienen disoluciones que, debido al nivel de saturación, la temperatura (que está en función del clima y la profundidad del agua) y la presión hidrostática (que se relaciona con la profundidad y la densidad del agua), propician la precipitación de algunos minerales como la calcita, el yeso o la anhidrita, entre otros, cuando ocurre sobresaturación. Por esta razón se han configurado grandes secuencias de rocas carbonatadas formadas por precipitación química, a partir de disoluciones sobresaturadas de $CaCO_3$, constitutivas de rocas químicas (calizas) de decenas o centenas de metros de espesor durante largos períodos de tiempo geológico. En el caso de México, las secuencias de carbonatos más abundantes fueron integradas durante el Jurásico Superior y durante el Cretácico, tanto en condiciones de ambientes sedimentarios de alta, como de baja energía. Citamos a las calizas de las formaciones geológicas San Andrés, Tamaulipas, El Abra y Tamabra, ubicadas en el centro este de nuestro país, las cuales son de gran trascendencia, porque en sus poros se han descubierto importantes yacimientos petroleros, minerales y acuíferos.

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

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

Cuando es consumada una disolución, como en toda reacción físico-química, ocurre una liberación de calor **(proceso exotérmico**) o absorción de calor (**proceso endotérmico**). Esto sucede en tres etapas (Fig.8.1). La primera y segunda comprenden la separación de moléculas del disolvente y la separación de moléculas del soluto, respectivamente; en la tercera acaece la unión de moléculas del disolvente con moléculas del soluto (las moléculas del soluto habitan espacios antes ocupados por moléculas del disolvente). La energía total involucrada en el proceso corresponde a la "**entalpía de disolución**" la cual es definida como:

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

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

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

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

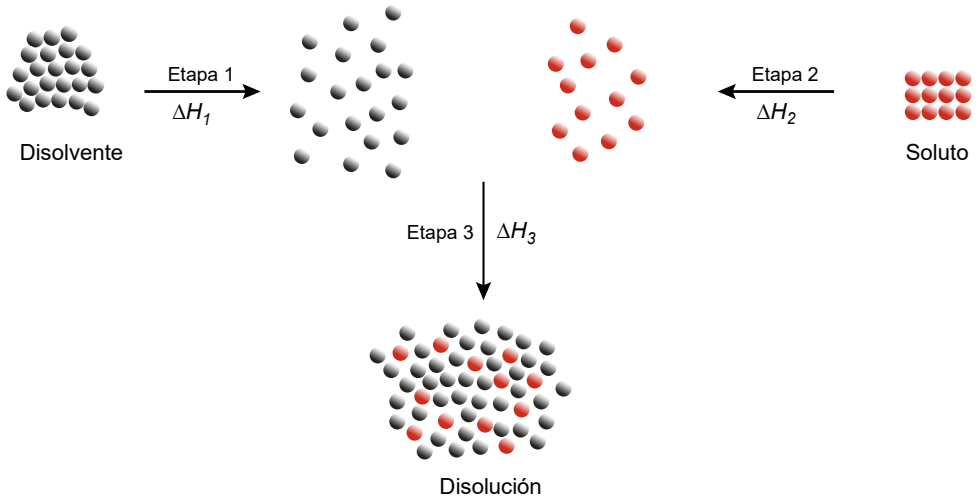


Figura 8.1. Etapas de la disolución. Etapa 1, comprende la separación de moléculas del disolvente. Etapa 2, separación de moléculas del soluto. Etapa 3, unión de moléculas del disolvente con moléculas del soluto.

Asimismo, dicho proceso de reacción tiende al desorden al momento de ponerse en ejecución. Antes de que la disolución se efectúe, el disolvente y el soluto poseen cierto grado orden, pues acatan el acomodo molecular propio de cada uno; pero al llevarse a cabo la mezcla el orden de cada una desaparece, tendiendo al disturbio. Esta pretensión hacía el desorden favorece la solubilidad de las sustancias. Como ocurre en las etapas de recuperación mejorada de los yacimientos petroleros en etapas maduras de explotación, cuando es posible inyectar nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2) o algún surfactante.

La solubilidad es definida como la cantidad del soluto que puede ser disuelto en un disolvente bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Con relación a la solubilidad de líquidos existen los conceptos de **miscibilidad** e **inmiscibilidad**, los cuales se refiere a que “dos líquidos son miscibles si son completamente solubles entre sí en todas proporciones” (Chang, 2013).

Ejemplifican esta aseveración los iones disueltos en agua de mar en una cuenca oceánica de clima tropical (Fig. 82).

Ión	Concentración (ppm)
Cl^-	19.25
$(SO_4)^{2-}$	2.657
$(HCO_3)^-$	0.147
Na^+	10.66
Mg^{2+}	1.276
Ca^{2+}	0.403
K^+	0.387

ppm =1 miligramo por litro

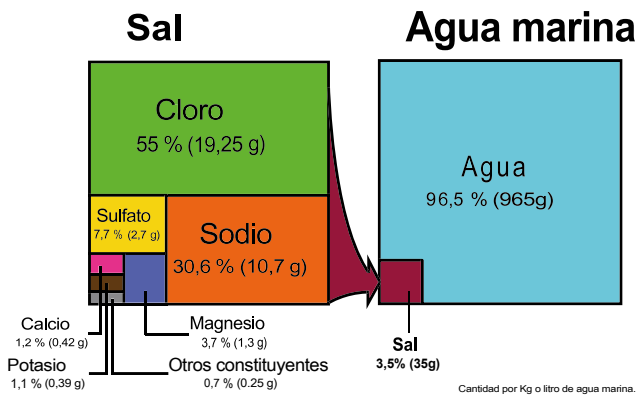


Figura 8.2. Composición promedio del agua de mar de los grandes océanos (Modificada de Adolfo Gracia-Gasca, Raúl Gío-Argáez y Adriana Gaytán Caballero, 2007).

La salinidad media del agua de mar es del orden de 3.5%, valor relativamente homogéneo en términos de grandes océanos (Unesco 1981); sin embargo, en cuencas de circulación restringida, como en los mares del Jurásico medio (Calloviano) del Paleogolfo de México, donde predominaban aguas poco profundas, fueron alcanzados valores hasta del 30%. Por esta causa, se formaron disoluciones sobresaturadas que propiciaron la acumulación de halita, silvita, carnalita, etc., en una cuenca sedimentaria subsidente sujeta a un proceso de transgresión marina.

Además de la sedimentación de sal de roca, se precipitaron otros compuestos químicos como carbonato de calcio, sulfato de calcio y sales potásicas-magnésicas. Es preeminente señalar que la densidad promedio del agua de mar es de 1.024 g/cm^3 y que la precipitación de los sólidos disueltos cuando cambia la densidad (Tabla 8.2):

	DENSIDAD g/cm^3
Carbonato de Calcio	1.040
Sulfato de Calcio	1.118
Halita	1.215
Sales potásico-magnésicas	1.400

Tabla 8.2. Orden de precipitación de compuestos químicos a partir de los cambios de densidad del agua de los océanos por incremento de densidad.

Bajo condiciones específicas, en las cuencas sedimentarias puede ocurrir la precipitación química de los compuestos disueltos en el agua de mar, formando sedimentos químicos que, al litificarse, forman un grupo de rocas sedimentarias de gran relevancia en el ámbito geológico: secuencias de carbonatos, sulfatos, halogenuro (haluros), etc.

A continuación, se muestran los estados de la materia en sistemas naturales asociados a diferentes procesos geológicos comunes en la naturaleza (Tabla 8.3).

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

Tabla 8.3. Estados en los sistemas geológicos. A. Toselli (2010). Elementos básicos de petrología. INSUGEO (Modificado).

8.2.1 Concentración de las disoluciones

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

- Concentración Molar [mol/L] o Molaridad [M]
- Fracción molar [X_i]
- Porcentaje masa/masa [%m/m]
- Partes por millón [ppm]

8.2.1.1 Concentración Molar o molaridad (M)

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

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

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

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

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

Analicemos el siguiente evento:

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

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

mm del NaCl= 58.43 [g/mol]

Na = 22.98 (1) = 22.98

Cl = 35.45 (1) = 35.45

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

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

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

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

8.2.1.2 Fracción molar (X_i)

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

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

$$n_i : cantidad\ de\ sustancia\ del\ componente\ i$$

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

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

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

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

Veamos:

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

Forsterita (Mg_2SiO_4): $MM = 140.6 \left[\frac{g}{mol}\right]$

Fayalita ($(Fe^{2+})_2SiO_4$): $MM = 203.7 \left[\frac{g}{mol}\right]$

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

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

Consiguientemente las cantidades de materia de cada componente son

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

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

La cantidad de sustancia total es

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

Ahora debemos sustituir cada término en la definición de fracción mol

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

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

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

El esquema próximo (Fig. 8.3) representa la concentración de cada uno de los componentes, en fracción mol. Hacia la derecha está el 100% de Forsterita y hacia la izquierda el 100% de Fayalita.

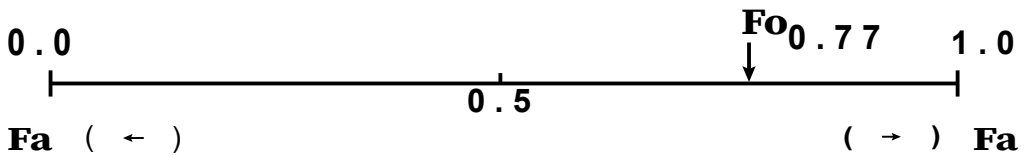


Figura 8.3. Esquema que representa la totalidad del olivino, la fracción molar de Fayalita (Fa) y de Forsterita (Fo). Imagen tomada de V. Torres (1989, Pp. 86).

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

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

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

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

Ejercicio.

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

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

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

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

Calculamos la masa de cada componente

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

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

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

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

8.2.1.4 Partes por millón (ppm)

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

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

$$ppm = \frac{mg\ soluto}{l\ de\ disolución}$$

Un ejemplo en Ciencias de la Tierra corresponde al agua de formación que se encuentra, junto con los hidrocarburos, en los yacimientos petroleros de la región sur de México. Generalmente es agua con salinidad entre 50,000 ppm y 99,000 ppm, misma que, al fluir por las tuberías tienden a formar incrustaciones de carbonato de calcio ($CaCO_3$) y sulfato de bario ($BaSO_4$), los cuales obstruyen el paso de los hidrocarburos al precipitarse. A medida que los fluidos de yacimiento son producidos, la reducción de presión puede originar la liberación de gas a partir de la solución, con la consecuente precipitación y depositación de sólidos en los poros del yacimiento, sobre las paredes de la tubería de producción y en fondo de pozo. Cuando se reduce la presión del yacimiento, debido a su explotación, el agua de formación libera gas CO_2, el pH del agua se incrementa y la solución se satura con carbonato de calcio ($CaCO_3$). Este incidente causa la depositación de incrustaciones en la pared de la tubería de explotación impidiendo el flujo, ya que reduce el diámetro de los ductos, llegando en casos extremos un bloqueo total.

Otro ejemplo ilustrativo es el siguiente:

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

Primeramente, debemos convertir un gramo de Fe a mg

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

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

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

8.2.2 La solubilidad en función de la temperatura

La solubilidad de una sustancia es explicada en función de la temperatura. Por ejemplo, en disoluciones sobresaturadas para disolver el exceso de soluto es menester el aumento de la temperatura de la disolución. Tal es el caso en las disoluciones sólidas, puesto que, el incremento de la temperatura aumenta la solubilidad.

Ejemplo.

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

El bronce, verbigracia, es una aleación de cobre (Cu), como disolvente y estaño (Sn), como soluto.

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

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

Otra derivación de la solubilidad, causada por la modificación de la temperatura en la disolución, es la **cristalización fraccionada**. *"La cristalización fraccionada es la separación de una mezcla de sustancias en sus componentes puros con base en sus diferentes solubilidades"* (Chang, 2013, Pp. 529). Ilustran este aserto las series de reacción de Bowen, correspondientes a dos secuencias que describen el orden de cristalización de los minerales del grupo de los silicatos: al ir enfriándose los magmas de tipo basáltico en el interior de la Tierra, ocurre cristalización fraccionada.

Ejemplo.

Un caso atinente de la cristalización fraccionada efectivamente ocurre, en los magmas, al momento de enfriarse. Arrancamos del hecho de que este fenómeno, a temperatura muy elevada, es una mezcla homogénea de diversos cristales fundidos; o sea, es una disolución líquida. Cuando esta disolución registra una disminución en su temperatura, inicia la separación de sus componentes con relación a sus distintos puntos de fusión; la solubilidad del magma decrece. Lo anterior es apreciado en la serie de Bowen (Fig. 8.4) donde, sin importar la composición del magma, la cristalización sigue una secuencia al descender la

temperatura del fundido. La cristalización de los minerales, durante el enfriamiento de un magma, se puede subdividir en dos grandes grupos: la denominada **rama discontinua** (minerales ferromagnesianos) y la **rama continua** (plagioclasas). Ambas convergen en un tronco común, correspondiente a la cristalización de feldespato potásico y, finalmente, a la formación de cuarzo, siempre los últimos en cristalizar (Bowen, N. L. 1928).

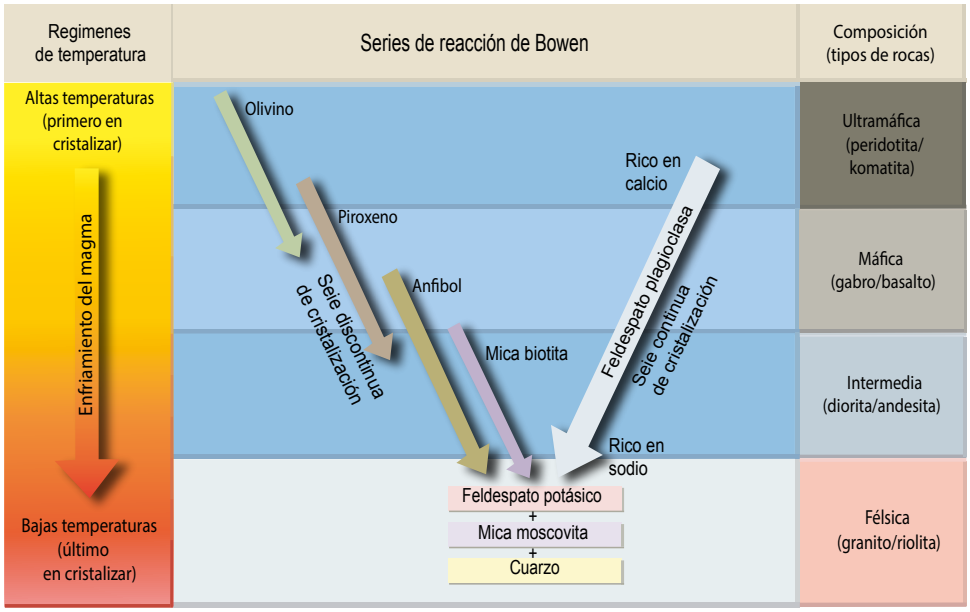


Figura 8.4. Reacción de Series de Bowen. Tomado de: Tarbuck (2005). Ciencias de la Tierra. Pearson. Pág. 126

Insistimos: la solubilidad de una disolución depende de diferentes factores, como el cambio de temperatura de la disolución, los cambios de presión. Y de causales ligadas al potencial de hidrogeno (pH), al potencia redox (Eh) y a las concentraciones de sales disueltas.

8.3 Leyes de Henry y de Raoult

8.3.1 Ley de Henry

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

$$c = kP$$

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

Un gas es disuelto en una disolución acuosa aplicando presión sobre el gas mismo y la disolución. Visualicemos un recipiente cilíndrico sellado, en la que dos terceras partes están ocupadas por las partículas de un gas, el resto por un líquido, o una disolución acuosa. Las partículas de este gas se encontrarán reflectando sobre las paredes del contenedor y la superficie del líquido. Ahora contemplemos la aplicación presión al receptáculo de modo que la tapa recorra una tercera parte del: ahora el líquido y el gas ocupan dos tercios del recipiente, esto es, un tercio cada uno. Al ejercer esta presión, la energía cinética con la que las partículas del gas rebotan sobre las paredes del cilindro y sobre la superficie del líquido, aumenta, provocando que algunas de ellas atraviesen la superficie del líquido quedando atrapadas o disueltas, aunque algunas lograrán escapar. Al incrementar aún más y más la presión, la concentración

del gas disuelto en el líquido también acrecentará (Fig. 8.5). Este principio aplica en ciencias de la Tierra cuando estamos ante yacimientos de hidrocarburos líquidos (aceite), donde es frecuente que la trampa petrolera (recipiente) no esté llena de aceite y el gas se encuentra disuelto, presentación comprobable al ejecutar el desarrollo de un yacimiento que produce hidrocarburos líquidos y gaseosos.

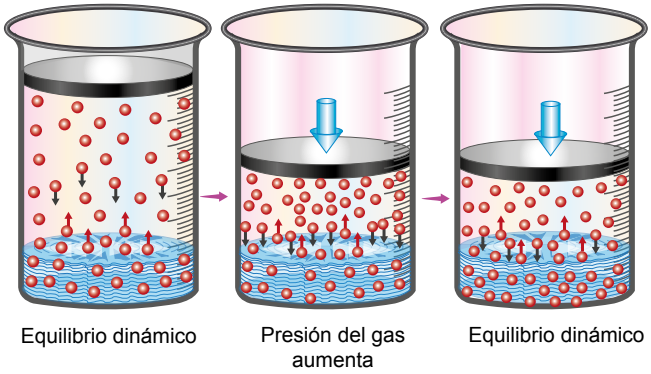


Figura 8.5. Efecto de la presión en la solubilidad de un gas en un líquido. Imagen tomada de Gabriel Bolívar.

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

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

Ejemplo.

Esta ley es aplicable en la circunstancia de las personas que practican buceo: entre más se sumerjan mayor será la presión a la que su cuerpo estará sometido y, por ende, también los fluidos corporales. Ya que a mayor profundidad disminuye la temperatura, los gases dentro del organismo del buzo comenzarán a disolverse en mayor proporción dentro de su sangre (Fig. 8.6). Una vez que el buzo se dirija a la superficie, deberá hacerlo de manera lenta y controlada, ya que, si lo hace de manera precipitada, los gases disueltos en su sangre harán que esta se sobresature (ocurre una descompresión súbita), causándole una embolia gaseosa. Conocido como el mal del buzo.

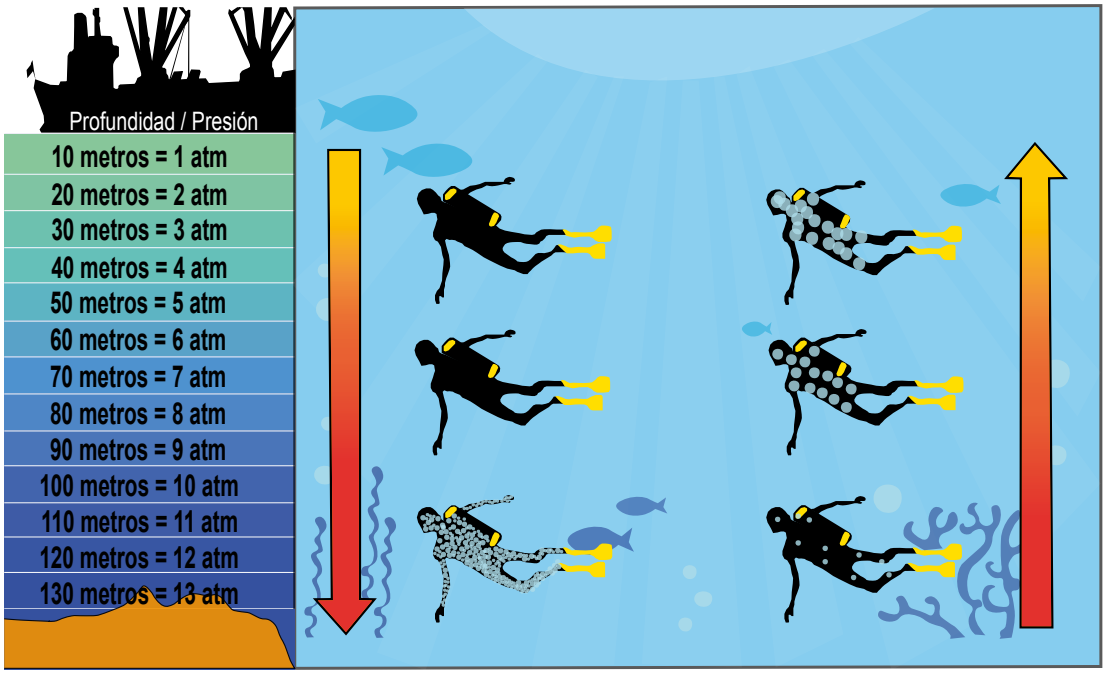


Figura 8.6. Representación de la cantidad de gas inerte en forma de burbujas en el cuerpo humano debido al gradiente de presión en un medio de alta presión atmosférica. Dicha enfermedad es conocida como el mal del buzo (Enfermedad descompresiva) y por la disminución de temperatura a mayores profundidades, dichos gases aumentan la solubilidad en sangre y tejido periféricos. Imagen tomada de https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSNmiAUzlutTzhyfUefQZ7ooHT0O8et9YG6JA&usqp=CAU.

Ejemplo.

Cuando las bebidas gaseosas son agitadas y destapadas hay efervescencia. Esto se debe a que existe en ellas una mezcla saturada de dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua, a una mayor presión que la del ambiente, causando que los gases sean liberados cuando la presión disminuye (Fig. 8.7). La efervescencia será mayor si se agita la botella antes de ser destapada, debido a que se estaría aumentando la energía cinética de las partículas del gas.

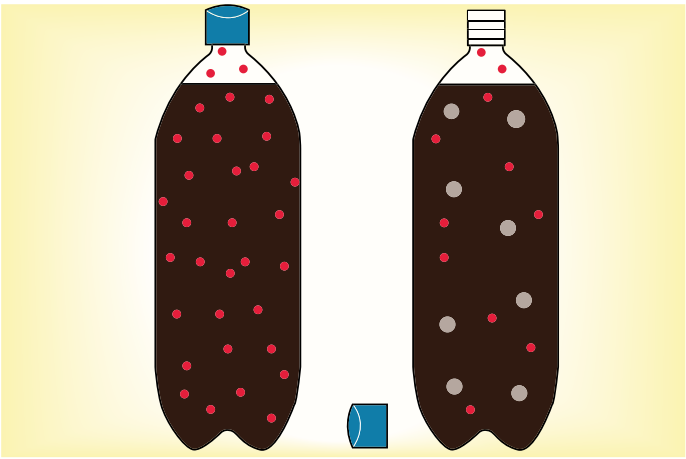


Figura 8.7. Representación de la Ley de Henry en un refresco; la solubilidad del gas será proporcional a la presión del envase cerrado, mayor a la atmosférica. Al abrir el sistema, la presión tiende a igualarse con la ambiental y, por ello, la solubilidad del gas disminuye.

Ejemplo.

El lago de Nyos ilustra un ejemplo de riesgo para las formas de vida, debido al incremento dióxido de carbono (CO_2) en un cuerpo de agua (figura 8.8).

La nota de BBC Mundo®, que lleva por título “El enigma de los lagos asesinos”, publicada el 30 de agosto de 2011, describe lo que vivió Mónica Lom Ngong, quien habitaba al noroeste de Camerún, en 1986.

Mónica comentó “*Estaba rodeada de gente muerta, adentro de la casa, otros afuera, otros detrás de las casas... y los animales en todas partes: vacas, perros, todo yacía en el suelo y yo estaba tan confundida. Toda la familia. Éramos 56, pero 53 murieron"*

Lo peor, según comenta la publicación, es que dos años antes, en otro lugar de Camerún, algo similar presenció Ahadji Abdou, quien declaró lo que vio camino a su trabajo *"Pensé que era un accidente de tráfico. Me bajé de mi bicicleta y me quedé paralizado. Había gente muerta en todas partes de la carretera. Algo terrible había sucedido".*

Estados Unidos, unos meses después de la última tragedia, envió al científico Haraldur Sigurdsson a investigar los extraños eventos ocurridos.

El investigador descubrió que hubo quienes vieron al asesino, algunos sobrevivientes declararon *"Vimos una nube, una nube blanca y espesa a unos pocos metros de nosotros, pero desapareció en un instante".*

Por otro lado, al tomar una muestra agua de la parte más profunda del lago observó que ésta estaba saturada de gas, burbujas enormes de gas subían. Dicho gas era dióxido de carbono (CO_2).

Entonces, analizando lo que sucedió, el lago Nyos arrojó, de manera repentina, una nube densa de dióxido de carbono que lleno rápidamente el valle, asfixiando a alrededor de 1700 personas y muchos animales (Ngenyam Bang, 2022).

Los lagos Nyos, y Monoun, son acumulaciones de agua dentro de un cráter de origen volcánico. El primero se formó por erupciones hidromagmaticas, y se compone de flujos y depósitos piroclásticos de caída (Rodriguez-Gonzalez, 2015). Esté lago se compone de capas de fluidos inmiscibles entre sí, formando una especie de barrera que, por densidades, mantiene separada el agua potable de la superficie y el agua del fondo formada por una densa disolución que contiene minerales y gases disueltos, entre los que se encuentra el CO_2.

El CO_2 gaseoso resulta de manantiales de aguas carbonatadas del subsuelo, que llegan por percolación. Debido a que la presión del fondo del lago es mayor, la concentración de CO_2 se acumula de forma gradual hasta un nivel peligroso, según la ley de Henry. Se desconoce lo que provocó la liberación del CO_2, pero se teoriza que un terremoto, algún deslizamiento de tierra o incluso fuertes vientos pudieron haber alterado el frágil equilibrio del lago, generando olas que mezclaron las capas de agua.

El agua del fondo emergió al producirse esta mezcla de aguas, provocando que el CO_2 disuelto se separará de la disolución, liberándose hacia la troposfera, similar a lo que ocurre cuando se destapa una bebida gaseosa. Debido a que el CO_2 es más pesado que el aire, este gas viaja cerca del suelo y por ello extinguió la vida de un pueblo localizado a 24 kilómetros de distancia, aproximadamente.

En la actualidad, los científicos consideran que la concentración en el fondo del lago Nyos, está alcanzando nuevamente un nivel de saturación alarmante. Por lo que, se ha decidido bombear el agua del fondo para liberar el CO_2 disuelto y así, evitar otra tragedia, desafortunadamente este método, además de ser muy costoso, provoca una liberación incontrolable de CO_2 hacia la superficie.

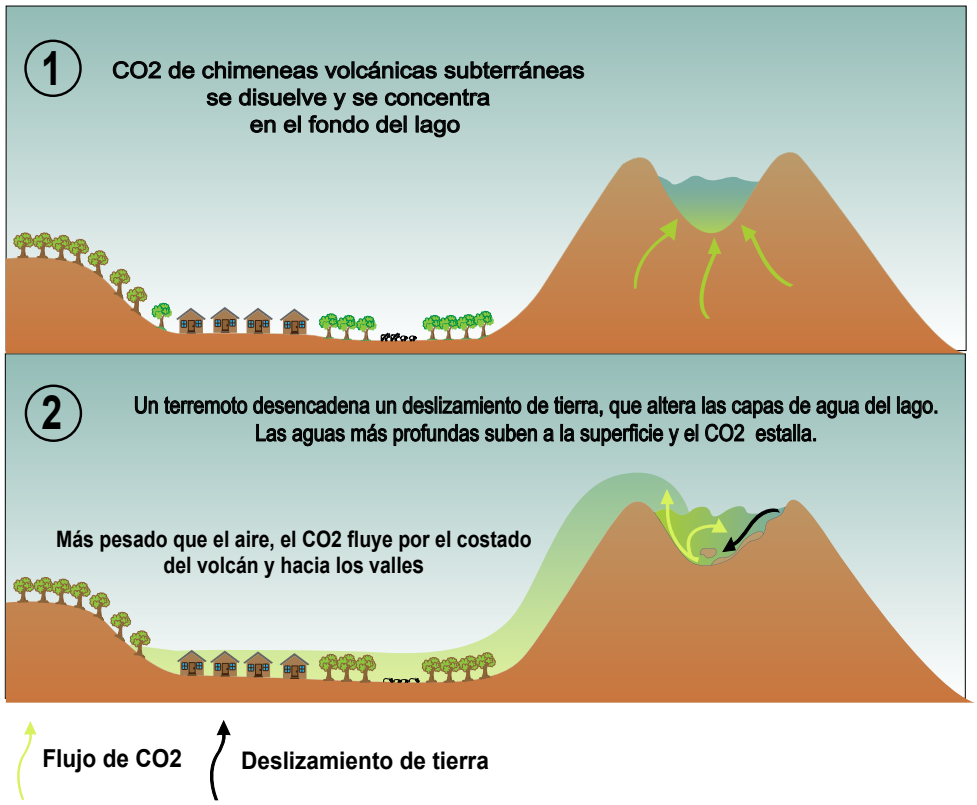


Figura 8.8. Esquema del lago Nyos. (1) El CO_2, procedente de chimeneas volcánicas subterráneas, se disuelve y concentra en el fondo del lago. (2) Un terremoto provoca un deslizamiento de tierra, que altera las capas de agua del lago. Las aguas más profundas suben a la superficie y el CO_2 , que es más pesado que el aire, emerge y fluye por las laderas del volcán y hacia los valles.

8.3.2 Ley de Raoult

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

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

La fórmula que explica la Ley de Raoult es:

$$P_i = X_i P_i^0$$

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

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

$$\ldots$$

$$P_n = X_n P_n^0$$

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

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

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

Los estudiosos han instituido que, la mayoría de las disoluciones no se comportan como disoluciones ideales, puesto que en ellas acaece un intercambio de energía en forma de calor (**energía de reacción**). Para exponer qué sucede, o cómo es que conlleva la Ley de Raoult, este tipo de casos, Chang (2013) sustenta dos casos generales en los que se ven involucradas las fuerzas intermoleculares de los componentes dentro de la disolución:

Caso 1. Si las fuerzas existentes entre las moléculas del componente A y son más débiles que las habidas entre las moléculas de cada componente, las moléculas tienden a abandonar la disolución, a diferencia de una disolución ideal. Resulta entonces que la presión de vapor de la disolución es mayor que la suma de las presiones parciales predicha por la Ley de Raoult para la misma concentración. Este comportamiento se dice que se tiene una **desviación positiva**, llamada así porque el calor de reacción de la disolución es positivo (el sistema absorbe energía) o sea, ocurre un proceso endotérmico (Fig. 8.9 A, A').

Caso 2. Si las fuerzas intermoleculares entre los componentes A y B son mayores que las identificadas entre las moléculas de cada componente, la presión de vapor de la disolución es menor que la suma de las presiones parciales predicha por la Ley de Raoult. En este episodio ocurre una **desviación negativa**, en la cual la energía de reacción en forma de calor de la disolución es negativa; es decir, que el sistema expulsa energía, por tanto, el proceso es exotérmico (Fig. 8.9B, B').

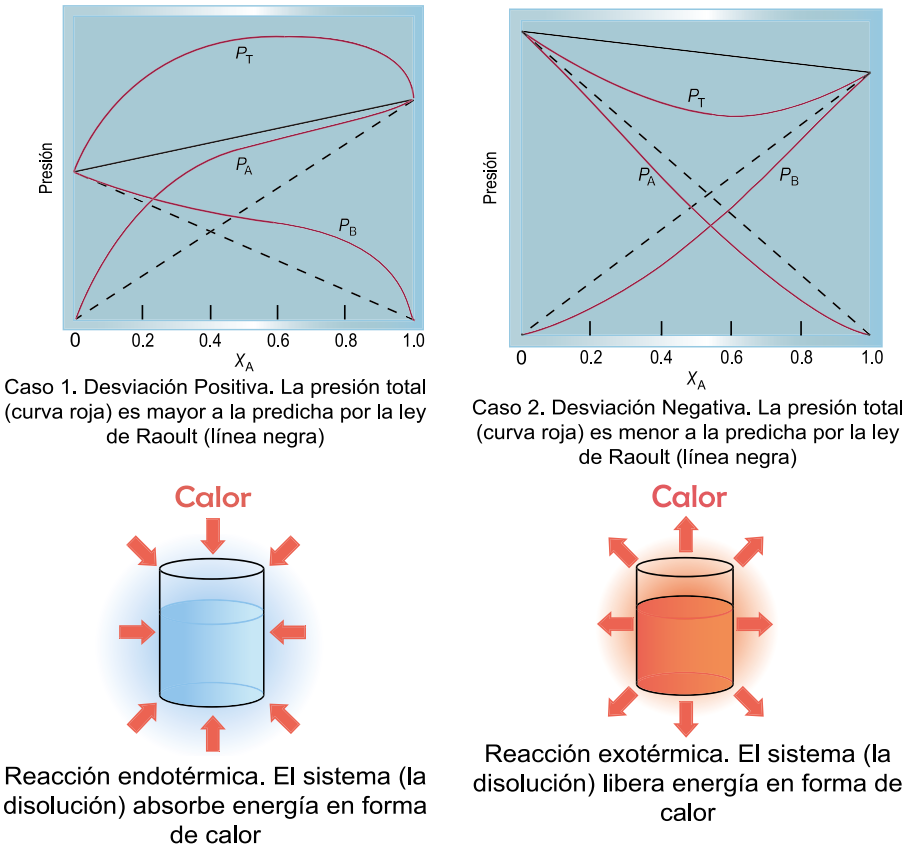


Figura 8.9. Desviación positiva y desviación negativa de la Ley de Raoult. También ilustración de reacción endotérmica y reacción exotérmica. Tomado de: R. Chang (2013). Química. Mc Graw Hill. Pág. 536.

Veamos la siguiente instancia:

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

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

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

$$k = \frac{0.04\ [mol]}{33.68\ [mmHg]} = 1.188x10^{-3}\ [mol / mmHg]$$

Para la disolución al 5% en mol de amoníaco, la presión de vapor del agua vale 0.95 x 17 [mmHg] = 16.15 [mmHg], y la del amoníaco es:

$$P = \frac{0.05\ [mol]}{1.188x10^{-3}\left[\frac{mol}{mmHg}\right]} = 42.09\ [mmHg]$$

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

(42.09 + 16.15) [mmHg] = 58.24 [mmHg]

8.4 Potencial químico de las disoluciones. Disoluciones reales e ideales.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Energía interna (U). La energía interna de un sistema surge como secuela de los movimientos de las partículas que lo conforman. Tales movimientos pueden ser de rotación, de traslación, de vibración e interacciones de los átomos, moléculas, iones, etc. El conocimiento del valor de la energía interna absoluta

de un sistema es muy difícil de lograr, por ello es más asequible determinar la variación de energía interna de un sistema en un proceso determinado. Para un ciclo se cumplen las relaciones siguientes:

$\sum i\Delta Ei = 0 \qquad \rightarrow \; Energia\ del\ sistema$

$\oint\ dW = \oint\ dQ \qquad (\oint\ expresa\ integrales\ cicliclas)$

$\oint (dQ - dW) = 0$

$\sum i\Delta Ei = \oint\ (dQ - dW) = 0\ \ Para\ que\ este\ en\ terminos\ de\ diferencial, entonces$

$d\sum i\Delta Ei = \ (dQ - dW)$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Reagrupando términos

$\Delta H = \left(U_f + PV_f\right) - (U_i + PV_i)$

$$\Delta H = \Delta H_f - \Delta H_i$$

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

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

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

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

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

$$\left(S_f - S_i\right) = \int_{T_1}^{T_2} \ \frac{dQ}{T} \ \rightarrow \ \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \ \frac{dQ}{T} \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \ \frac{dQ}{T} \ = \frac{\Delta Q}{T} \ \rightarrow \qquad \Delta Q = \ T\Delta S$$

Ahora bien, si tomamos en cuenta que

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

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

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

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

$$\Delta Q = \Delta U\ Cando\ el\ Volumen\ (V)\ es\ constante$$

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

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

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

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

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

$$\Delta G = \Delta G_{f\ (productos)} - \Delta G_{i\ (reactivos)}$$

8.4.1 Potencial químico

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

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

El tratamiento matemático que prosigue esclarecer dicha relación:

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

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

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

$$G = U + PV - TS$$

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

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

No obstante, dado que T y P:

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

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

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

$$dG = VdP - TdS$$

Como está diferencial expresa una diferencial total ocurre que:

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

Donde:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

i. El potencial químico (μ_i) es una propiedad intensiva del sistema, en vista de que apunta hacia un mol de componente dentro de la sustancia.

ii. El potencial químico no puede ser determinado de manera absoluta, sino parcialmente a partir de sus cambios.

iii. El potencial químico (μ_i) es el flujo de materia, de manera espontánea, de una zona de alta (U) a una de menor energía.

iv. Cuando un componente(i) en equilibrio se presenta en varias fases, su valor será igual en cada fase a presión y temperatura dadas.

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

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

(J. Ganguly, 2008, Pp. 191)

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

8.4.2 Cantidad Parcial Molar

La cantidad o volumen parcial molar es entendida como una propiedad extensiva que permite conocer la variación del volumen molar del componente de interés, a P, T y $\tilde{n}_i$ constantes, respecto de con la composición del sistema. M. White (2003) considera que la cantidad parcial molar es la variación del

que el volumen de la fase cambia con relación al componente. Además, el volumen parcial molar total es la suma del volumen parcial de todos los componentes que están en dicho sistema. Lo anterior se expresa en la siguiente fórmula:

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

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

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

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

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

8.4.3 Relación Gibbs-Duhem

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

$$V = \sum_i n_i V_i$$

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

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

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

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

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

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

Ahora, igualando ambos términos:

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

Eliminados los términos semejantes, concretamos la siguiente igualdad:

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

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

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

Una disolución es definida como una mezcla homogénea de dos o más componentes. Sus propiedades, en relación con ingredientes y las condiciones físicas en las que se encuentra, constituyen su sistema, su fase… Cuando una disolución es generada, se gesta un intercambio de energía entre el sistema mismo y el medio que lo rodea. Análogamente ocurre una variación de energía cuando los componentes de las disoluciones cambian volumétricamente o cuando se modifica alguna de las condiciones (P-T-n). Ilustrando esta elucidación los yacimientos petroleros de la Sonda de Campeche las cuales registran temperaturas entre 100 y 125 °C, y la existencia de hidrocarburos líquidos, gas natural y agua (Comisión Nacional de Hidrocarburos, 2018).

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

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

$$PV = nRT$$

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

$R = \frac{P_1V_1}{n_1T_1}$ Condiciones iniciales (1)	$R = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$ Condiciones finales (2)	$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$ Relación de ambas condiciones

8.4.3.1 Disolución ideal

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

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

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

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

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

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

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

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

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

P_T = Presión de Vapor Total, X y P^o son la fracción molar y presión de vapor puro de cada componente. Ahora bien, si los componentes fuesen sólidos disueltos en un disolvente líquido, su presión de vapor será igual a la presión de vapor del disolvente (V. Torres, 1989). Es decir:

$$P_V = X_S P_S^\circ$$

P_V = Presión de vapor del disolvente, X_S y P_S° son la fracción molar y la presión de vapor puro del disolvente, respectivamente.

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

$$c = kP$$

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

$$X_i = k_i P_i$$

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

8.4.3.1.1 Potencial químico en disoluciones ideales

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

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

$G = U + PV - TS$

Aplicando la diferencial a ambos lados de la ecuación,

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

Empero, dado que T y P son constantes

$$dG = dU + PdV - TdS$$

Evocando la diferencial de U y sustituyendo en la diferencial anterior

$$dU = TdS - PdV$$

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

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

$$dG = VdP - SdT$$

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

$$dG = VdP$$

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

$$\int_{P^o}^{P} G = \int_{P^o}^{P} VdP$$

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

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

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

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

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

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

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

Ahora, dividiendo todo sobre n:

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

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

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

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

$$\int_{Po}^{P} G = \int_{Po}^{P} VdP$$

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

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

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

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

$$\mu_{ideal} = \mu^{o}{}_{i} + RT \; (ln \; (X_i) \;)$$

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

8.4.3.2. Disolución real

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

Al producir una solución no ideal entre dos componentes líquidos no ideales, se pretende que ocurra, en concentraciones muy bajas o altas, la ley de Raoult (V. Torres, 1989). En las gráficas de la figura 8.9 puede apreciarse lo antes mencionado, las líneas negras expresan el comportamiento de soluciones ideales y las curvas rojas muestran el comportamiento las soluciones reales; si observamos detenidamente cuando en ambas soluciones las concentraciones son muy bajas o altas, las curvas que describen su comportamiento se empalman, es decir que las soluciones reales se comportan como soluciones ideales, solo cuando las concentraciones son muy bajas o altas.

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

8.4.3.2.1 Potencial químico en disoluciones reales

Si se aplicaran las leyes de Raoult y de Henry a disoluciones reales, provocarían estos ciertos comportamientos peculiares. Como hemos sabido, la ley de Raoult aplica a una disolución real, siempre y cuando se trate de una mínima fracción de ésta. M. White (2003) describe, de manera gráfica, el comportamiento de estas disoluciones en relación con las leyes citadas (Fig. 8.10).

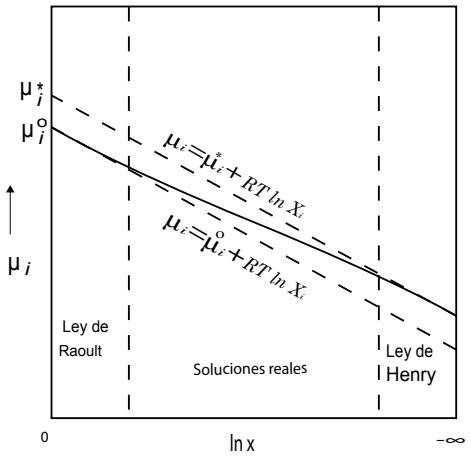


Figura 8.10. Potencial químico en disoluciones reales. (White, 2003, Pág. 76).

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

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

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

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

$$\mu_i = \mu^o{}_i + RT\ (ln\ (h_i X_i)\ )$$

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

$$\mu_i = \mu^o{}_i + RT\ (ln\ \ (X_i) + ln\ (h_i\ )\ )$$

$$\mu_i = \mu^o{}_i + RT\ (ln\ \ (X_i)) + (RT\ ln\ (h_i\ )\ )$$

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

$$\mu_i^* = \mu^o{}_i + RT\ (ln\ (h_i)\ )$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT\ (ln\ (X_i)\ )$$

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

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

Advertimos la certeza de esta argumentación en la relación existente entre H_2O y dioxano (Fig. 8.11). Estos compuestos en disolución no son ideales, consecuentemente, disolución tampoco lo es. La línea segmentada muestra la aplicación de la ley de Raoult, como esta disolución no es ideal y emana energía, produce una desviación positiva. La parte sombreada muestra el comportamiento de una pequeña fracción de los componentes ilustransdo perfectamente a la ley de Raoult.

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

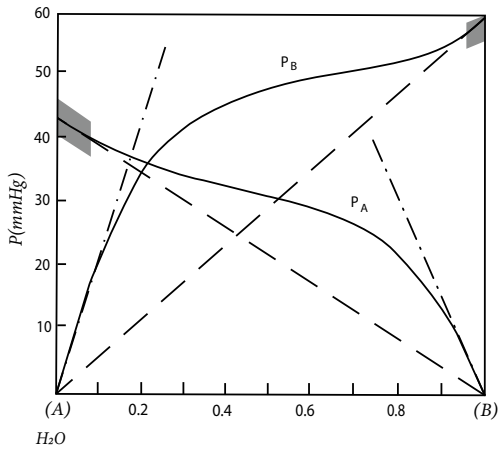


Figura 8.11. Presión de vapor de agua y dioxano, aplicación de la ley de Raoult y la Ley de Henry para una disolución real. Ejemplo propuesto por Nordstrom y Muñoz (1986) tomado de White (2003, Pág. 68).

8.5 Fugacidad, actividad, coeficientes de actividad y estados estándares

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

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

$$dG = VdP - SdT$$

$$PV = nRT \;\rightarrow\; V = \frac{nRT}{P}$$

puesto que la temperatura del sistema es constante.

$$dG = VdP$$

Relacionando a esta ecuación con la de gas ideal:

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

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

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

Al integrar, relación a P

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

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

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

$$G^P - G^{P^o} = RT\, ln\; P$$

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

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

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

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

Esta ecuación también puede ser articulada como:

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

Como f_{Po}= P_0= 1 atm, entonces,

$$dG = RT\ ln\ ln\ f_P$$

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

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

Las declaraciones anteriores dictan que, para soluciones ideales, f = P; mientras que, para soluciones reales, f ≈ P, a presiones bajas (Anderson, 2008, Pp. 200). Ahora, la correlación entre f y P, es decir f/P, define otro concepto el cual es el **creciente de fugacidad**, expresado por ϕfi:

$$f = \phi_f P$$

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

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

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

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

La siguiente relaciona la presión con el coeficiente de fugacidad.

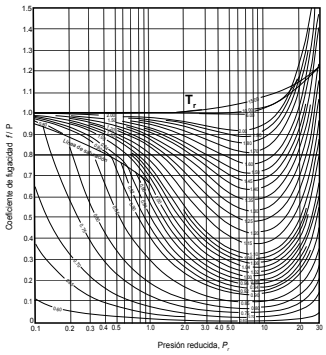


Figura 8.12. Carta de desviación de fugacidad. Imagen de Gordon van Wylen y Richard Sontag (1972), tomada de John R. Howell, & Richard 0. Buckius. (1990).

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

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

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

Volvamos la mirada a:

$$dG = VdP$$

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

$$dG = dG$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Aplicando la propiedad de logaritmos:

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

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

Dado que f/P= ϕ, entonces:

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

Sustituyendo alfa por el volumen, es decir α= V-RT/P, se tiene lo siguiente:

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

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

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

Entonces:

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

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

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

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

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

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

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

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

$$V_i = V_i^o$$

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

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

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

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

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

$$ln\, \underline{\phi_{f_i}} = \int_{P_0}^{P} (\underline{Z_i} - 1)dp$$

donde $\underline{\phi_{f_i}}$ representa la fugacidad del componente i en solución, y $\underline{Z_i}$ simboliza el factor de compresibilidad del componente i en solución también.

8.5.1 Actividad y coeficiente de actividad

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Donde:

$$\frac{f_i}{f_i^o} = a_i \rightarrow \quad \mu^P - \mu^{P^o} = RT\ ln\ a_i$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

El término de γ_H equivale al coeficiente de actividad de Henryan. Tal ecuación muestra los cambios de concentración del componente i, tomando los demás elementos como constantes (Anderson, 2005).

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

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

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

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

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

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

La tercera definición de actividad está vinculada con sólidos y líquidos. Retomando la ecuación para el potencial químico, valuado en condiciones estándar, debemos tomar en cuenta otro factor: **el coeficiente**

de actividad de Raoultian (Anderson, 2005), el cual es multiplicado por la fracción molar del componente de interés i, de modo que:

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

donde Xi es la fracción molar de la especie i, así como γ_{R_i} es el coeficiente de actividad de Raoltian. De tal guisa que la actividad es producto de estos dos factores. Es decir:

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

En el caso de tratarse de una especie pura, para sólidos y gases, y de estar en condiciones estándar la actividad y los factores que conforman el producto son iguales a uno; o sea que bajo condiciones estándares $a_i = 1,\ X_i = 1\ ,\gamma_{R_i} = 1$. Anderson (2005) sostiene que este coeficiente de actividad es aplicable para líquidos en condiciones determinadas, como en la metalurgia, donde, los fundidos se comportan como líquidos.

8.5.2 Estados estándar

Los **estados estándar** son "puntos" de referencia para medir la diferencia de energía ocasionada por los procesos de reacción, como la entalpía, a partir de estados específicos. J. M. Smith (1995) afirma que "El estado estándar es un estado particular de una especie a temperatura T, bajo condiciones específicas de presión, composición y estado físico". Entonces, las reacciones y cambios de energía, como la entalpía o la energía libre de Gibbs, que acaecen en las soluciones, pueden ser medidos a partir de un punto inicial o de referencia. Veamos algunas convenciones convenientes en nuestro estudio (Tabla 8.4):

Convenciones para estados estándar	
Estado de la materia	**Estado estándar**
Gas	Presión de 1 atm
Líquido	Líquido puro
Sólido	Sólido puro
Elementos*	$\Delta G_f^o = 0$
Disolución	Concentración 1 molar

* La forma alotrópica más estable a 25ºC y 1 atm.

Tabla 8.4. Convenciones para el estado estándar en función del estado de la materia. Tomado de Chang, R. (2013)

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

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

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

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

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

8.6 Disoluciones separadas (inmiscibilidad y exsolución)

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

8.6.1 Líquido inmiscible y regla de fases

La inmiscibilidad líquida ocurre cuando fluidos magmáticos comienzan a enfriarse configurando sistemas binarios, como el CaO-SiO_2 y MgO-SiO_2, mismos que pueden ser esclarecidos a través de diagramas de fases, aunque varios casos de inmiscibilidad de silicatos sólo ocurren cuando hay poco fluido magmático después de la cristalización fraccionada, por lo que no es posible la generación de grandes cantidades de fluidos silicitados.

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

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

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

La inmiscibilidad, vista desde la variación de energía libre de Gibbs, se explica de la siguiente manera: supongamos que tenemos que se tiene dos componentes en una solución magmática. Entonces, el exceso de energía libre de Gibbs de la solución estará definido por la fórmula (**ecuación de Margules de un parámetro**):

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

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

Otra manera de establecer cómo se relacionan los componentes de una solución magmática es a través de la regla de fase de Gibbs. Para ello es necesario tomar en consideración tres tipos de equilibrio que pueden aparecer en el sistema, planteados por V. Torres (1989): **equilibrio verdadero,** cuando la cantidad

de energía libre del sistema se encuentra en un mínimo para todas las variables y se logra en todas direcciones. Ejemplificando este caso el agua y el hielo donde, a 1 [atm] y 0 [ºC], ambas fases están en equilibrio; **equilibrio metaestable,** se logra en una sola dirección y sólo se mantiene si no existe algún cambio o siembra de una fase sólida. Por ejemplo, teniendo agua a una temperatura de -5 [ºC] y al introducir un hielo iniciará un proceso de solidificación; el **estado inestable** en el cual el acercamiento hacia el equilibrio es tan lento que el sistema parece no presentar cambio a través del tiempo.

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

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

F = número de variables – número de ecuaciones

$F=p(c-1) + 2 – c(p-1)$

$F= c – p + 2$

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

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

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

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

Este tipo de sistema condensado genera un diagrama eutéctico, tipificado porque sus componentes A y B son completamente miscibles en estado líquido y dan fases sólidas de A y B (Fig. 8.13).

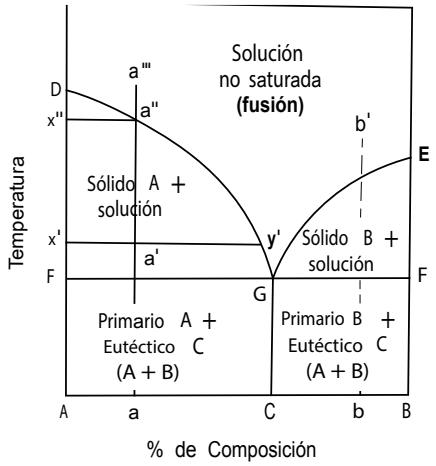


Figura 8.13. Las líneas DG-GE indican equilibrio entre el sólido y el fundido. En G la solución está saturada de A tanto como de B. Por tanto, se halla en equilibrio. Los símbolos con (‘), es decir a’, a’’ y a’’’ muestran la saturación del componente en la solución, donde a’ es saturada, a’’’ no saturada, a’’=x’’ que es el punto de congelación del componente, lo que significa que pasa de líquido a sólido. V. Torres (1989).

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

Cuando un compuesto estable es generado a partir de A y B, el diagrama de fases adquiere la forma un diagrama constituido por dos diagramas eutécticos (Fig. 8.14).

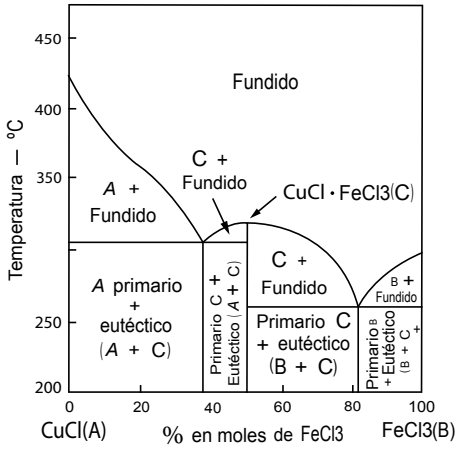


Figura 8.14. Diagrama de formación de un compuesto con punto de fusión congruente con el sistema cloruro cuproso-cloruro férrico. V. Torres (1989).

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

Son sistemas que forman compuestos a partir de la descomposición del fundido en una nueva fase sólida y una solución de composición diferente. Este evento es conocido como **compuesto en transición** o **reacción paratáctica** o **fusión incongruente**; y es representada por la siguiente ecuación: c2 c1 + solución (fundido).

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

Son soluciones líquidas y sólidas homogéneas. Las curvas de fusión de los componentes presentan máximos y mínimos; asimismo, los puntos de fusión de las soluciones son intermedios a los puntos de los componentes puros (Fig. 8.15).

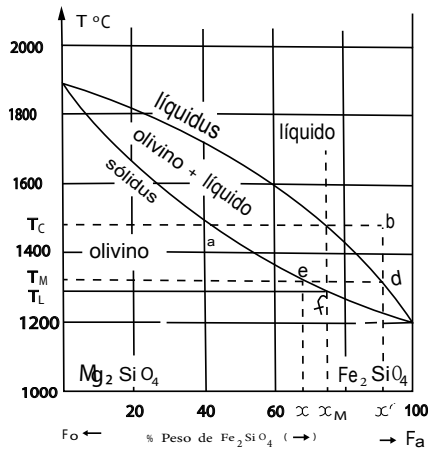


Figura 8.15. Diagrama de fases del sistema fayalita-forsterita (Fe_2SiO_4-Mg_2SiO_4) donde es notoriala solución sólida. V. Torres (1989).

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

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

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

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

I. Los componentes puros cristalizan desde la solución.

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

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

I. Los componentes puros cristalizan solamente desde la solución.

Los componentes, sean que se presentan como líquidos o sólidos, son completamente inmiscibles entre sí; cada sustancia alcanzará un punto de fusión y solidificación independientemente del resto. Por densidades, los ingredientes serán separados (fig.8.16).

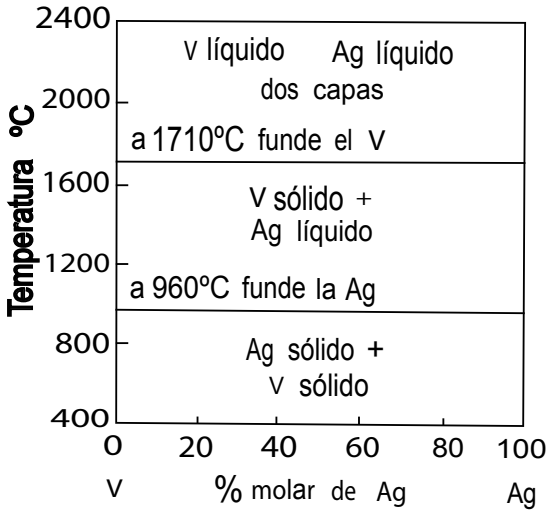


Figura 8.16. Diagrama de fases del sistema vanadio-plata (V-Ag) en el que muestra el fenómeno de inmiscibilidad de los estados sólido y líquido. V. Torres (1989).

8.6.2 Desmezcla de una solución (exsolución)

La **desmezcla** consiste en la formación de dos sólidos a partir de uno y configura una modalidad de cristalización. Para que la desmezcla espontánea ocurra se consideran dos componentes cada uno con sus respectivas fases A y B: De este modo la suma de la energía libre de los componentes puros debe ser menor que la energía libre de la solución inicial. Esto quiere decir que:

$$G_A + G_B < G_C$$

La energía de la mezcla de los componentes A y B es mayor que la energía real, que es la energía libre en exceso más la ideal. A saber:

$$G_{mezcla} > G_{real}$$

Visto de otra manera, la ecuación de Margules permitirá dilucidar si la exsolución es favorecida o no.

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

8.7 Conclusiones

Que un sistema logre alcance el equilibrio implica que se encentre en equiponderancia térmica, mecánica y química, simultáneamente. Su evolución depende del nivel de estabilidad y/o inestabilidad adquirida durante su configuración termodinámica.

Dicha configuración sobreviene de las diversas condiciones experimentadas y en concordancia con el nivel de restricciones internas que posee el estado de agregación del sistema mismo, de tal guisa que el mayor y el menor de los niveles de restricciones internas corresponda a los estados sólido y gaseoso, respectivamente.

El estudio termodinámico es equiparable con uno probabilístico, toda vez que una de sus principales tareas es la de pronosticar el siguiente estado de evolución de un sistema, con arreglo a la estructuración más probable.

El comportamiento de las mezclas, como sistemas termodinámicos multicomponentes, difiere en gran medida con los presentados por las sustancias puras que las constituyen. Ilustra este funcionamiento el hecho de que los valores de los puntos críticos de las mezclas son mayores que los reflejados por las sustancias puras que los configuran.

El estudio termodinámico de sustancias idealizadas concuerda con una aproximación que facilita el análisis del comportamiento de los sistemas reales. Adicionalmente, destacamos que las ecuaciones de estado son métodos analíticos que relacionan las variables involucradas en la descripción de los estados de agregación de la materia.

Finalmente ratificamos que los hidrocarburos son complejos sistemas termodinámicos multicomponentes que presentan un comportamiento de fase característico, relacionado con el peso molecular y la distribución de las especies químicas que conforman los distintos fluidos de interés. Los fluidos petroleros destacan como sistemas termodinámicos de naturaleza monofásica o multifásica, cuyo su estudio a partir de su porte en los distintos espacios de estados PVT, queda justificado. Dada la complejidad de la representación como sistemas termodinámicos, su estudio es abordado desde el análisis de estado de equilibrio, el cual, a expensas de la simplificación de términos y diversas idealizaciones, eleva el nivel de incertidumbre. Por ello el estado de equilibrio corresponde con el estado de máxima entropía en el sistema.

8.8 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Cuál es el componente que se encuentra en menor proporción en una disolución?
   a) Disolvente
   b) Electrólito
   c) Soluto

2. ¿Cómo se clasifica una disolución que contiene 40 [g/l], si la solubilidad de sulfato de sodio, Na_2SO_4, en agua a 0 [^{0} C] es 4.8 [g] /100[ml]?
   a) Insaturada
   b) Saturada
   c) Sobresaturada

3. ¿Cuál es la fracción molar del soluto en la disolución, si 0.8 [mol] de una disolución acuosa contiene 0.3 [mol] de un soluto?
   a) 3/8
   b) 8/3
   c) 3/11

4. ¿Cuál es la concentración en ppm si preparamos ½ [l] de una disolución que contiene 2 [g] de un soluto?
   a) 400
   b) 4000
   c) 40
   d) 4

5. ¿Qué tipo de energía esta involucrada en la formación de una disolución?
   a) Entropía de disolución
   b) Entalpía de disolución
   c) Energía libre de disolución

6. ¿Cómo deben ser dos líquidos miscibles entre sí?
   a) Totalmente miscibles
   b) Parcialmente miscibles
   c) Parcialmente inmiscibles
   d) Totalmente inmiscibles

7. ¿Qué valor aproximado debe alcanzar la densidad del agua de mar para iniciar la precipitación del carbonato de calcio, $CaCO_3$?
   a) [g/cm^3]
   b) [g/cm$^{3]}$
   c) 1.040 [g/cm^3]
   d) 1.400 [g/cm^3]

8. ¿Cuál es el primer mineral que empieza a cristalizar al disminuir la temperatura en una cámara magmática llena de fundido de composición basáltica?
   a) La plagioclasa cálcica
   b) El olivino
   c) El piroxeno

9. ¿Cuál es la ley que establece que la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas sobre la disolución?
   a) Ley de Henry
   b) Ley de Raoult
   c) Ley de Dalton
   d) Ley de los gases ideales

10. ¿Cuáles son los gases menos solubles en agua que el dióxido de carbono a las mismas condiciones de temperatura y presión?
   a) O_2
   b) H_2
   c) H_2S
   d) N_2

11. ¿Qué origina la liberación del dióxido de carbono del agua?
   a) Una disminución de su pH
   b) Un incremento de su pH
   c) Que no haya variación de su pH
   d) Un incremento de su pOH

12. ¿Qué favorece la solubilidad en la formación de disoluciones sólidas?
   a) Disminuye la temperatura
   b) Aumenta la temperatura
   c) La disolución se enfría
   d) La temperatura no cambia

13. Según la lectura del “El lago asesino” el dióxido de carbono causó muchas muertes debido, entre otras cosas, a que posee una densidad mayor que la del aire. En las mismas condiciones de presión y temperatura, ¿Cuántas veces es más denso el dióxido de carbono que el aire?
   a) 1.2
   b) 1.3
   c) 1.4
   d) 1.5

14. ¿Mediante que expresión describimos la temperatura del cambio de fase de una sustancia pura?
    a) $\Delta H/\Delta S$
    b) $\Delta H * \Delta S$
    c) $\Delta G/\Delta S$
    d) $\Delta S/\Delta H$

15. ¿Qué ecuación enuncia la relación entre la constante de equilibrio de una reacción y la variación de energía libre estándar?
    a) ΔG^0 = RT ln Keq
    b) ΔG^0 = RT/ ln Keq
    c) ΔG^0 = R ln Keq
    d) ΔG^0 = - RT ln Keq

16. ¿Cómo es el cambio en la energía libre del agua durante un proceso de vaporización en un recipiente abierto?
    a) Mayor que cero
    b) Tiende a infinito
    c) Menor que cero
    d) Igual a cero

17. ¿En qué términos puede ser descrito, igualmente, el proceso indicado en la pregunta anterior?
    a) El potencial químico del agua en las fases líquida y vapor son iguales
    b) El potencial químico del agua en la fase líquida es mayor que en la fase de vapor
    c) El potencial químico del agua en la fase de vapor es mayor que en la fase líquida
    d) El potencial químico del agua en la fase líquida es cero

18. ¿Cuál es la relación entre el coeficiente de actividad (γi) de una sustancia, su actividad (a_i) y su fracción molar (X_i)?
    a) $\gamma i = a_i / X_i$
    b) $\gamma i = a_i * X_i$
    c) $\gamma i = X_i / a_i$
    d) $\gamma i = a_i - X_i$

19. ¿Qué puede remplazar la actividad de una sustancia en disoluciones muy diluidas?
    a) Energía libre de Gibbs
    b) Entalpía
    c) Concentración
    d) Densidad

20. ¿Cuál de las siguientes opciones contiene un sinónimo de potencial químico?
    a) Entalpía molar parcial
    b) Energía libre molar parcial
    c) Entropía molar parcial
    d) Energía interna molar parcial

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Qué es una disolución?
2. ¿La molaridad de un soluto en una disolución depende de la temperatura? ¿Por qué?
3. ¿De qué manera el incremento en la concentración del dióxido de carbono en la atmósfera ha incidido en la acidez de los océanos?
4. ¿Qué es la presión de vapor?
5. Si en un proceso espontáneo, el cambio de energía libre de Gibbs es negativo. ¿Cómo justifica este comportamiento en un proceso endotérmico?
6. ¿Qué establece la ley de Raoult?
7. ¿En qué condiciones una disolución real se comporta conforme con lo establecido en la ley de Raoult?
8. ¿Cómo son los potenciales químicos de una especie i tanto en la fase líquida como en la fase vapor, en un estado de equilibrio liquido-vapor?
9. ¿Qué requisito se debe satisfacer con respecto al potencial químico de un componente para que migre espontáneamente de una fase alfa a una fase beta?
10. ¿Cuál es la relación entre la fugacidad y la presión para un gas ideal?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple

1. c)	8. d)	15. d)
2. a)	9. a)	16. d)
3. a)	10. a), b) y d)	17. a)
4. b)	11. b)	18. a)
5. d)	12. b)	19. c)
6. a)	13. d)	20. b)
7. c)	14. a)	

Respuestas a las preguntas abiertas

1. Es una mezcla homogénea de dos o más sustancias puras que no reaccionan entre sí y cuyos componentes se encuentran en proporciones variables.
2. La molaridad se define como la cantidad de sustancia del soluto contenido en un litro de disolución. En virtud que el volumen de la disolución depende de la temperatura. La variación en el valor de esta propiedad repercutirá en el valor de la molaridad.
3. De acuerdo con la ley de Henry, la solubilidad de un gas en una disolución depende de su presión parcial. Actualmente, la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera se ha incrementado hasta 410 ppm, aproximadamente, lo cual ha ocasionado un incremento en la acidez de algunos ecosistemas.
4. También conocida como presión de saturación, es la presión a la que a cada temperatura de las fases líquida y vapor se encuentran en equilibrio. Su valor no depende de las cantidades de sustancia que existan en las diferentes fases. Es común denominar a las fases líquida y vapor en el equilibrio, como líquido y vapor saturados, respectivamente.
5. El cambio de energía libre de Gibbs no depende exclusivamente del cambio de entalpía en un proceso, sino también del cambio de entropía. Si en el proceso indicado, la magnitud del producto TdS es mayor que la magnitud del cambio de entalpía, el proceso será espontáneo.
6. Esta ley indica que la presión de vapor de un componente i en equilibrio con una disolución es una función lineal de la fracción molar de i en dicha disolución.
7. Se cumple solamente cuando la concentración de soluto en la disolución es muy pequeña. En otras palabras, la ley de Raoult es válida sólo para disoluciones diluidas.
8. En estado de equilibrio, la masa transferida de la especie i de la fase líquida a la fase vapor es la misma que de la fase vapor a la fase líquida. En vista de que el cambio de energía libre de Gibbs es cero en esta situación de equilibrio, esto sólo es factible si los potenciales químicos de la especie i en ambas fases son iguales.
9. Para que esto ocurra es necesario que el potencial químico del componente en la fase alfa sea mayor que el potencial químico del componente en la fase beta.
10. Ya que todos los gases se comportan en forma ideal a presiones relativamente bajas, la relación entre ambos términos es la siguiente:

$$\lim_{P \to 0} (f/P) \to 1$$

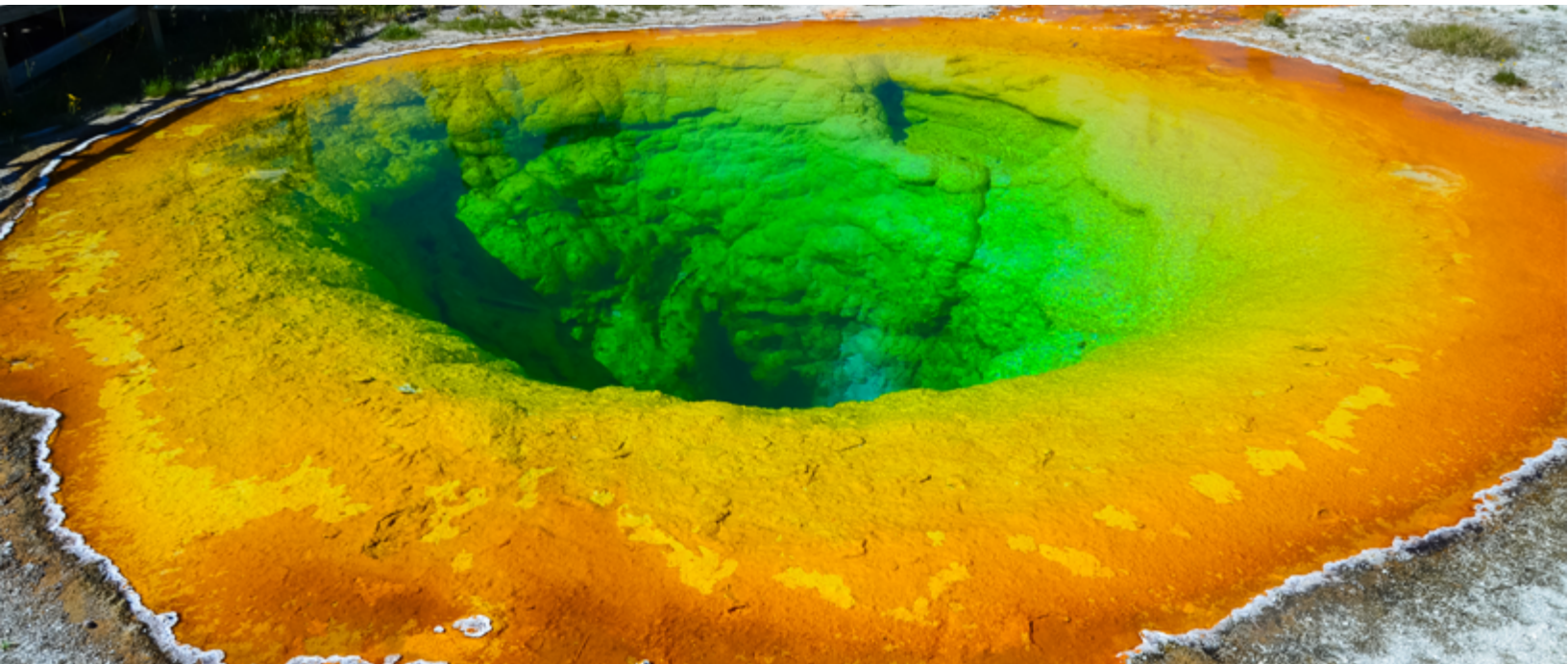
Es decir, la presión y la fugacidad de 1 [mol] de gas ideal a cualquier temperatura y volumen son idénticos.

8.9 Referencias bibliográficas

1. Abbott, M. M., Smith, J. M., & Ness, H. V. C. (2000). *Introduccion a la Termodinamica Ing. Quimica 5b*ed.* McGraw-Hill Interamericana. Pp. 380-391
2. Adamson, A.W. (1969). *Understanding Physical Chemistry*. W.A. Benjamin. Pp 174-193.

3. Anderson, G. M. (2005). *Thermodynamics of Natural Systems*. Cambridge University Press. Pp. 198-234
4. Bowen, N. L. (1928) The evolution of the igneous rocks. Princeton University Press
5. Chang, R., Goldsby, K. A., Hernán, E. J., Ortega, S. S., D'Borneville, E. M. J. H., López, S. P., & Manzo, R. Á. (2013). *Química*. McGraw-Hill Education. Pp. 520-562
6. Comisión Nacional de Hidrocarburos (2018). Análisis de las reservas de hidrocarburos 2P y 3P al 1 de Enero de 2018. Dirección General de Reservas y Recuperación Avanzada. Ciudad de México.
7. Ganguly, J. (2008). *Thermodynamics in Earth and Planetary Sciences* (2008 ed.). Springer. Pp189-224
8. Gracia, G. A., Gío, A. R., Gaytán, C. A. (2007). El agua Marina, Ciencia, Academia Mexicana de Ciencias. Pp. 45-54
9. Howell, J. R., & Buckius, R. O. (1986). *Fundamentals of Engineering Thermodynamics: English/Si Version/With Diskette* (English/SI Version ed.). Mcgraw-Hill College. Pp426-429
10. Nordstrom, D.K. & Munoz, J.L. (1986). *Geochemical Thermodynamics*. Blackwell Scientific Publications. Pp 128-146.
11. Torres., V., & Gonzales, E. (1989). *Geoquímica Termodinamica*. Facultad de Ingeniería, División de Estudios de Posgrado. Pp85-94
12. Unesco (1981). The Practical Salinity Scale 1978 and the International Equation of State of Seawater 1980. *Tech. Pap. Mar. Sci.*, 36: 25 pp.
13. White, W. M. (2003). *Geochemistry*. Cornell University. Pp62-89

TEMAS SELECTOS Y CASOS DE APLICACIÓN



Capítulo 9

Diagramas de Ellingham y sus implicaciones en Termodinámica

Ricardo Alfaro Fuentes

Sumario

9.1 Introducción
9.2 Antecedentes
9.3 Reacción de Boudouard
9.4 Construcción de la escala secundaria del Equilibrio de Boudouard
9.5 Diagrama de Ellingham
9.6 Autoevaluación
9.7 Referencias bibliográficas

9.1 Introducción

Los procesos piro-metalúrgicos son procesos extremadamente importantes en Ciencias de la Tierra puesto que cumplen una función primordial en la transformación de diversos minerales en sus correspondientes compuestos metálicos, aplicando energía y/o otros compuestos químicos (sales fundentes, carbón, entre otros). Una de las maneras como se puede racionalizar estas conversiones es empleando los diagramas de Ellingham; estos diagramas permiten determinar que óxidos o sulfuros metálicos pueden ser transformados en sus metales reducidos, determinando a que temperatura ocurre este proceso y/o en presencia de otros metales logrando así tener un método selectivo.

9.2 Antecedentes

Para abordar este tema es importante recordar conceptos previos tales como la constante de equilibrio, la ley de Dalton o de las presiones parciales y la relación que guardan la energía libre de Gibbs, y la constante de equilibrio.

La **Ley de Dalton** o **Ley de las presiones parciales**, refiere que, dentro de un sistema compuesto por gases, la presión total (P) que está ejerce es la suma de las presiones que hace valer cada una de las sustancias que lo integran, denominadas **presiones parciales** (p), (Ecuación 9.1), las cuales a su vez, se expresan como producto de la presión total por la fracción molar del componente (Ecuación 9.2). Es perentorio notar que la fracción mol (χ_i) es definida como la cantidad de sustancia de la especie i dividida entre la suma de la cantidad de sustancia de todos los componentes dentro del sistema. Esto es observable en la Ecuación 9.3, donde n corresponde a la cantidad de sustancia de la especie i o total dentro del sistema.

$P = \sum_{i=1}^{n} p_i$ *Ecuación 9.1. Ley de Dalton o ley de las presiones parciales.*

$p_i = \chi_i * P$ *Ecuación 9.2. Expresión de las presiones parciales en términos de su fracción mol y la presión total.*

$\chi_i = \frac{n_i}{n_T}$ *Ecuación 9.3. Fórmula para obtener la fracción mol de una especie.*

Tengamos presente que, en química una reacción es el proceso de cambio de la materia transformando un compuesto en otro distinto y que, dependiendo de los estados de agregación de los componentes (reactivos y productos), estos procesos son denominados **reacciones homogéneas o heterogéneas**. En el caso de la reacción de formación de trióxido de azufre (SO_3), tanto reactivos como el producto presentan el mismo estado de agregación (estado gaseoso), razón por la que la reacción es catalogada como homogénea (Esquema 9.1); mientras que en la reacción de descomposición de carbonato de calcio ($CaCO_3$), el dióxido de carbono (CO_2) es un gas mientras en tanto que las otras especies se encuentra en estado sólido, por lo que la reacción presenta más de un estado de agregación y, por ende, disponemos de un sistema heterogéneo (Esquema 9.2).

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrows 2SO_{3(g)}$$

Esquema 9.1 Reacción homogénea.

$$CaCO_{3(s)} \leftrightarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

Esquema 9.2 Reacción heterogénea.

Una reacción o proceso químico, luego, es la transformación de especies químicas, ya sea de reactivos a productos o de productos a reactivos; En cambio, cuando evaluamos con respecto al tiempo; estas transformaciones ocurren a diferentes velocidades circunstancia que permite apreciar cambios en la concentración de las especies presentes en la reacción. En caso de que las velocidades de reacción sean iguales no se perciben cambios entre las especies con respecto al tiempo, lo que implica que el proceso ha alcanzado el equilibrio, regularmente expresado con una k mayúscula (K). Para determinar el cambio de la cantidad de materia dentro de un equilibrio es empleando lo que se conoce formalmente como coeficientes de actividad (a_i), estos coeficientes se colocan en el denominador las especies reaccionantes y en el numerador los productos obtenidos para generar la constante de equilibrio. En la siguiente ecuación

se observa la constante de equilibrio de la reacción de obtención de trióxido de azufre (reacción del Esquema 9.2) en términos de sus coeficientes de actividad:

$$K = \frac{a_{SO_3}^2}{a_{SO_2}^2\, a_{O_2}}$$

Ecuación 9.4. Constante de equilibrio en términos de los coeficientes de actividad.

La determinación de los coeficientes de actividad en química es muy compleja de obtener, por lo que cuando se tiene el equilibrio por lo general se busca trabajar con las expresiones de concentración o presiones parciales, que son equivalentes a los coeficientes de actividad. Acatando esta aserción es adecuado transformar la constante de equilibrio de la Ecuación 9.4 en otra que expresa las especies químicas en términos de sus presiones parciales (Ecuación 9.5), a razón de que todas las especies presentes son gases. Es oportuno consignar que, cuando una constante de equilibrio está expresada con presiones parciales, debe de colocarse un subíndice p.

$$K_p = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2\, p_{O_2}}$$

Ecuación 9.5. Constante de equilibrio en términos de presiones parciales.

Si examinamos una reacción ácido-base (Esquema 9.3), notaremos que las especies químicas se encuentran en disolución acuosa. Al llegar al equilibrio, su constante, conforme a los coeficientes de actividad es observable en la Ecuación 9.6. Sin embargo, como ya ha planteado la obtención de estos coeficientes es complejo. En estos casos es apropiado re-escribir la ecuación en términos de sus concentraciones (Ecuación 9.7). Es imperativo denotar que el término agua es omitido en virtud ya que, por definición, en química, las sustancias líquidas o sólidas en estado puro presentan un coeficiente de actividad de uno. Es factible expresar este caso, la constante de equilibrio en términos de concentración, y de ahora colocar un subíndice “C” al lado de la K.

$$HCl_{(ac)} + NaOH_{(ac)} \rightleftarrows NaCl_{(ac)} + H_2O_{(l)}$$

Esquema 9.3 Reacción en disolución para la formación de cloruro de sodio.

$$K = \frac{a_{NaCl}\, a_{H_2O}}{a_{HCl}\, a_{NaOH}}$$

Ecuación 9.6. Constante de equilibrio en términos de sus coeficientes de actividad.

$$K_c = \frac{[NaCl]}{[HCl][NaOH]}$$

Ecuación 9.7. Constante de equilibrio en términos de sus concentraciones.

Finalmente, si expresamos la constante de equilibrio del Esquema 9.2, advertimos que en la reacción de descomposición del $CaCO_3$ las especies químicas presentes son dos sólidos y un gas. Así al plantear la constante en términos de sus coeficientes de actividad, captamos las tres especies químicas presentes en la reacción (Ecuación 9.8) y cuando se buscan sus equivalencias al equilibrio, sólo podemos expresar la constante en términos de presión, lo que implica que es posible generar K_p y que la constante (Ecuación 9.9) únicamente tiene un término debido a que las otras especies son sólidos y por ello sus coeficientes de actividad son uno:

$$K = \frac{a_{CaO}\, a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}}$$

Ecuación 9.8. Reacción de descomposición heterogénea.

$$K_p = p_{CO_2}$$

Ecuación 9.9. Constante de equilibrio de acuerdo a la presión.

Abordaremos ahora lo concerniente a la energía libre de Gibbs, sus componentes y su relación con la constante de equilibrio. De conformidad con la primera y segunda ley de la termodinámica se conoce que en un sistema aislado la entropía aumenta y puede ocurrir un cambio espontáneo, lo cual implica que la función compuesta de la energía libre de Gibbs, corresponde a la relación de la entalpía y el producto de la temperatura con la entropía ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). En el caso de las reacciones químicas, la relación de la energía libre de Gibbs permite determinar si un proceso es espontáneo o no. Esta evaluación, por lo general es desarrollada empleando la Ley de Hess, la cual involucra tanto a las especies de productos, como a los reactivos. Este proceso corresponde a la relación de cambio que sufre una reacción, tal y como se observa en la Ecuación 9.10; en donde el cambio de energía en el proceso depende del valor de ΔG bajo condiciones estándar y el valor de Q corresponde al cociente de los coeficientes de actividad de los productos y reactivos (Ecuación 9.11). Sin embargo lo conspicuo en esta disertación es la correlación que guarda el proceso al llegar al equilibrio en términos de energía. La ausencia de cambios en el sistema implica que la energía no se modifica y que las especies químicas permanecen dentro del sistema en su estado actual. Esta condición origina que el cambio de energía de Gibbs sea cero ($\Delta G = 0$), lo que implica que no es posible evaluar la actividad de los compuestos y que el cociente de reacción Q se transforme en una constante de equilibrio K. Los cambios indicados son observables en la Ecuación 9.12. Como corolario , se plantea la necesidad de despejar el valor de ΔG^0 para obtener la ecuación que relaciona la constante de equilibrio y la energía de un sistema al equilibrio (Ecuación 9.13). Es importante indicar que, debido a que los cambios de presión y temperatura afectan en mayor medida a los gases, la constante de equilibrio empleada la Ecuación 9.13 es K_p.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RTlnQ$$

Ecuación 9.10. Relación del cambio de energía libre de Gibbs y el cociente de una reacción.

$$Q = \frac{a_{productos}}{a_{reactivos}}$$

Ecuación 9.11. Relación de coeficientes de actividad de una reacción.

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + RTlnK$$

Ecuación 9.12. Cambios en la expresión de energía de una reacción al equilibrio.

$$\Delta G^0 = -RTlnK$$

Ecuación 9.13. Expresión que relaciona la constante de equilibrio y la energía de un sistema.

9.3 Reacción de Boudouard

En 1905, el químico francés Octave Leopold Boudouard evaluó un proceso que consiste en la gasificación del carbón con oxígeno para generar dióxido de carbono (CO_2) y/o monóxido de carbono (CO). Este proceso

redox es denominado **Equilibrio de Boudouard** y ocurre por lo general, en la zona de toberas en los altos hornos de fundición. Las principales reacciones son:

A) Oxidación del carbono a dióxido de carbono (CO_2).

B) Oxidación parcial del carbono para generar monóxido de carbono (CO).

C) Oxidación del monóxido de carbono a dióxido de carbono.

Reacción A. $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)}$

Reacción B. $2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{(g)}$

Reacción C. $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{2(g)}$

Esquema 9.3. Reacciones de oxidación del carbono

Estas reacciones aparecen representadas en un diagrama que describe el comportamiento del cambio de la energía libre Gibbs (Ecuación 9.14), en función del cambio de temperatura. Para el desarrollo de este gráfico se requiere de los valores de entalpía (ΔH) y entropía (ΔS).

Cada una de las reacciones de oxidación en el equilibrio de Boudouard se presentan como líneas rectas ($y = b + mx$), considerando que la ordenada al origen (b) es ΔH y la pendiente (m) es equivalente al ΔS de cada una de las reacciones. Entonces, si obtenemos los valores de entropía y entalpía usando los valores de tablas termodinámicas (Tabla 9.1) es posible la construcción de la gráfica del equilibrio de Boudouard (Figura 9.1).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Ecuación 9.14. Energía libre de Gibbs.

Proceso	$\Delta H \left[\frac{J}{mol}\right]$	$\Delta S \left[\frac{J}{K\ mol}\right]$
$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-394133	0.84
$2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$	-223426	-175.31
$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$	-546840	173.63

Tabla 9.1. Valores de entalpía y entropía para la generación del diagrama del equilibrio de Boudouard.

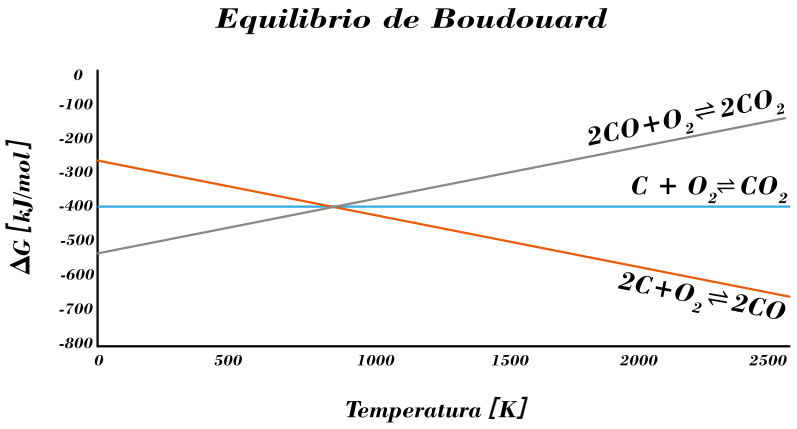


Figura 9.1. Representación del equilibrio de Boudouard.

Lo primero que se advierte en la gráfica es que, energéticamente, la reacción de oxidación directa a dióxido de carbono (Reacción A) tiene una pendiente mínima en comparación con los otros dos procesos, con lo cual aparentemente no hay cambios de energía en todo el intervalo de temperatura para esta reacción.

Otra información notablemente perceptible es que en las otras dos reacciones, además de los cambios sustanciales de energía, la Reacción B presenta una pendiente negativa y la Reacción C una pendiente positiva.

Finalmente es claramente visible que las tres reacciones convergen a una temperatura de 978$[K]$ ($\sim 700[°C]$), en la cual se tiene una condición de equilibrio, en donde las concentraciones de monóxido y de dióxido de carbono son iguales.

Un aspecto muy importante en el uso del diagrama de ΔG vs T, es la evaluación de los procesos o reacciones más estables desde el punto de vista de la termodinámica y facilita la identificación de las especies que prevalecen, conforme a la temperatura que se está trabajando el horno. En la Figura 9.1 se aprecia que, por debajo de los 978$[K]$, el equilibrio de la Reacción C (formación del CO_2 a partir del CO) es la más estable puesto que presenta valores de energía menores en comparación con las otras dos reacciones. Esto implica la presencia de una mayor proporción del monóxido de carbono dentro del reactor. Cuando se registran temperaturas mayores a 978$[K]$, el proceso más estable es la Reacción B (formación de CO partiendo de carbono): la relación de concentraciones de CO_2 y CO se invierte encontrando mayor proporción de monóxido de carbono.

Otro enfoque trascendente en el equilibrio de Boudouard está referido al estudio de la capacidad reductora generada por la de oxidación del carbono, independientemente de la temperatura o proceso en el que esté ocurriendo (Reacción A, B o C). Este equilibrio así mismo, está ligado con los procesos de reducción de especies metálicas tal y como se verá más adelante en el diagrama de Ellingham.

9.4 Construcción de la escala secundaria del Equilibrio de Boudouard

Los diagramas de ΔG vs T, como hemos descrito, son relevantes, puesto que permiten identificar de manera visual y rápida que proceso está ocurriendo a cierta temperatura; sin embargo, no es lo único que podemos obtener de ellos: a partir de la información contenida, es posible generar una escala secundaria acorde con las relaciones de concentración entre el dióxido y monóxido de carbono $\left(\frac{CO_2}{CO}\right)$ y a partir de sus presiones parciales. Las relaciones de concentración equivalentes a las presiones parciales, permiten caracterizar y/o determinar la presión de oxígeno durante las operaciones metalúrgicas que ocurren dentro de los altos hornos. Si revisamos nuevamente el Esquema 9.3 de conformidad con la estequiometría de la reacción, advertimos también que es asequible determinar la cantidad de oxígeno en el medio. Para implementar las ecuaciones que demuestran cómo se construye la escala secundaria acudiremos a la Reacción C debido a que en ella están presentes las tres especies necesarias. En la Ecuación 9.15 se puede observar la

constante de equilibrio para la reacción de las tres especies involucradas. Durante este proceso, primero emplearemos las ecuaciones 9.13 y 9.14 para expresarlas en términos de la Reacción C. Al igualar las ecuaciones 9.16 y 9.17 estamos en posibilidad de obtener una ecuación que muestre la relación que guardan la entalpía y la entropía con la constante de equilibrio de la reacción (Ecuación 9.18).

$$K_C = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{O_2} p_{CO}^2}$$

Ecuación 9.15. Constante de equilibrio de la Reacción C.

$$\Delta G_C^0 = \Delta H_C^0 - T\Delta S_C^0$$

Ecuación 9.16. Expresión de la energía libre de Gibbs para la Reacción C.

$$\Delta G_C^0 = -RTln(K_C)$$

Ecuación 9.17. Expresión de la energía libre de Gibbs en término de la constante de equilibrio de la Reacción C.

$$\Delta H_C^0 - T\Delta S_C^0 = -RTln(K_C)$$

Ecuación 9.18. Relación de entalpía, entropía y constante de equilibrio de la Reacción C.

Una vez desarrollado el término que muestra la correlación existente entre la constante de equilibrio, la temperatura, la entropía y la entalpía, es inexcusable desarrollar la fórmula para generar la ecuación equivalente a la escala original del equilibrio de Boudouard. Para ello, es imprescindible desarrollar la constante de equilibrio a partir de la expresión de sus presiones parciales (Ecuación 9.19). Aplicando las reglas de los logaritmos, al separar los elementos de las presiones parciales obtendremos una fórmula en términos de las relaciones de concentración de dióxido y monóxido de carbono, separadas de la presión parcial de oxígeno (Ecuación 9.20).

La siguiente operación implica en despejar el $ln(p_{O_2})$ y factorizar la temperatura para obtener la Ecuación 9.21. Para este sistema, la relación $RTln(p_{O_2})$ correspondiente a la isoterma de Van`t Hoff, es igual al valor de $\Delta G_{O_2}^0$ y, a su vez, equivalente al valor de la energía libre de Gibbs (ΔG_C^0), puesto que, para la reacción de oxidación, la presión de oxígeno en equilibrio es extremadamente pequeña en comparación con las relaciones de dióxido y monóxido de carbono determinantes de la variación de energía (Ecuación 9.22). Esta última ecuación es la que posibilita la construcción de la escala secundaria en el equilibrio, en virtud de que es equiparable con la ecuación de la línea recta al determinar que la ordenada al origen es el valor de ΔH_C^0 y que la pendiente es la relación de concentraciones de los gases de carbono, más el valor de entropía $\left[2RTln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) - \Delta S_C^0\right]$. Estos pasos son evidentes en el Esquema 9.3.

La gráfica generada al hacer el uso de Ecuación 9.22 (Figura 9.2) permite apreciar en cada línea las diferentes relaciones de concentración de dióxido o monóxido de carbono, necesarias para mantener las condiciones de oxidación del carbono a diferentes temperaturas.

$$\Delta H_C^0 - T\Delta S_C^0 = -RTln\left(\frac{p_{CO_2}^2}{p_{O_2} p_{CO}^2}\right)$$

Ecuación 9.19. Relación de las relaciones de concentración de la Reacción C con la temperatura.

Ecuación 9.20

$$\Delta H_C^0 - T\Delta S_C^0 = RTln(p_{O_2}) - 2RTln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)$$

Ecuación 9.21

$$RTln(p_{O_2}) = \Delta H_C^0 + \left[2RTln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) - \Delta S_C^0\right]T$$

$$\Delta G_{O_2}^0 = RTln(p_{O_2})$$

$$\Delta G_{O_2}^0 \approx \Delta G_C^0$$

Ecuación 9.22

$$\Delta G_C^0 = \Delta H_C^0 + \left[2Rln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) - \Delta S_C^0\right]T$$

$$y = b + mx$$

$$b = \Delta H_C^0, \qquad m = \left[2Rln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) - \Delta S_C^0\right]$$

Esquema 9.3. *Desarrollo algebraico para la obtención de la escala secundaria del diagrama del equilibrio de Boudouard.*

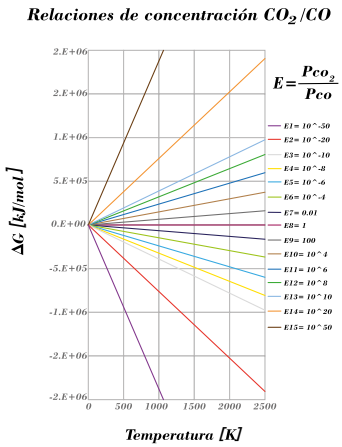


Figura 9.2. Diagrama de la relación de equilibrios de dióxido/monóxido de carbono en el equilibrio de Boudouard.

9.5 Diagrama de Ellingham

A partir de las investigaciones de Boudouard, Harold Ellingham, en 1944, indago acerca de la estabilidad de distintos óxidos, cloruros y sulfuros metálicos, y presento los resultados de sus investigaciones mediante diagramas en los cuales decidió invertir el signo del valor de la pendiente que corresponde al cambio de entropía ($m = -\Delta S^0$), mientras que la ordenada al origen ($b = \Delta H^0$) permaneció sin alterar su signo. En esta obra sólo abordaremos la construcción de los diagramas de los óxidos metálicos.

El diagrama de Richardson- Ellingham, como también es llamado a este tipo de gráficas (Figura 9.3) exhibe distintas líneas, cada una de ellas representa la energía de formación de un óxido metálico a partir de su elemento reducido, y oxígeno. La Ecuación 9.23 muestra el caso general de un óxido en donde "x" representa el número de átomos del metal y "y" la cantidad de oxígenos dentro de la misma molécula.

$$xM + \frac{y}{2}O_2 \rightleftharpoons M_xO_y$$

Ecuación 9.23. Representación general de la formación de un óxido metálico a partir de sus elementos.

En el diagrama de Ellingham notamos que para algunos óxidos, las líneas muestran cambios en su valor de pendiente en razón de los cambios en su estado de agregación y/o fase. Por ejemplo, la línea del óxido de magnesio (MnO alrededor de 1100[K]) presenta un cambio de pendiente debido a que llegó a su temperatura de fusión, lo cual implica una variación en su valor de entropía. La mayor virtud de estos diagramas radica en la rapidez con la que se puede determinar la estabilidad de las sustancias puesto que entre mayor sea el valor negativo del óxido, más estable es con respecto a otros óxidos. Al distinguir la línea del óxido de silicio (SiO_2) contemplamos que sus valores de energía son más negativos que los de la línea del óxido (Fe_2O_3). Esto permite indicar que el óxido de silicio es una sustancia más estable que el óxido de hierro (III).

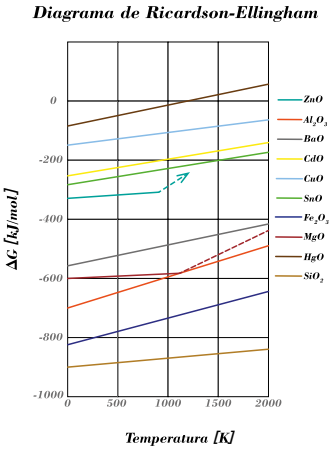


Figura 9.3. Diagrama de Ellingham de diversos óxidos metálicos.

En la metalurgia este diagrama agiliza el reconocimiento de la reducción de un óxido metálico frente a otro metal. Para mostrar este hecho, si deseamos obtener zinc a partir de su óxido (ZnO), podemos emplear tanto bario como aluminio. En el diagrama, la línea de color gris que corresponde al oxido de zinc, la cual se encuentra por encima de las líneas del óxido de bario (BaO) y de la del óxido de aluminio (Al_2O_3), coloradas azul y amarillo respectivamente. Por lo tanto, si colocamos el óxido de zinc en presencia de Ba o Al éstos metales se oxidaran reduciendo al zinc (Figura 9.4). Lo antes mencionado se puede observar en la figura antes citada en donde la línea de óxido de zinc está remarcada dentro del óvalo, y las líneas de bario y aluminio se encuentran por debajo.

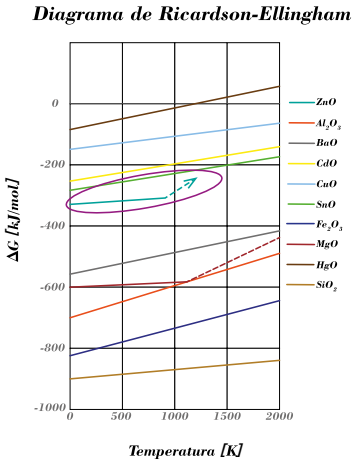


Figura 9.4. Indicación del óxido de zinc en el Diagrama de Ellingham.

Si bien es cierto que el diagrama permite determinar la combinación adecuada de compuestos para reducir un óxido, no es la más rentable debido a que se requiere del consumo de otros elementos metálicos. Otra alternativa es la reducción de los óxidos empleando carbón dentro de un alto horno, proceso que involucra al equilibrio de Boudouard dentro del diagrama de Ellingham. En la Figura 9.5 se exponen tanto las líneas de los óxidos metálicos como las de oxidación del carbón; en esta figura sobresale la línea de la "Reacción B" consistente en la oxidación de carbón a monóxido de carbono, la cual exhibe una pendiente negativa; contraria a todas las líneas de los óxidos metálicos.

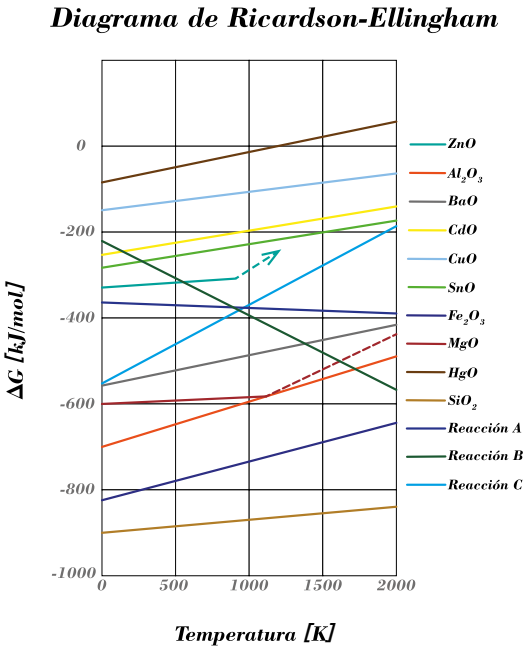


Figura 9.5. Diagrama de Ellingham con el equilibrio de Boudouard.

El Diagrama de Richardson-Ellingham, igualmente, es una herramienta práctica que muestra rápidamente la identificación de especies metálicas que pueden ser obtenidas mediante la reducción de sus óxidos, empleando carbón, a cierta temperatura. Todos los minerales oxidados que se ubiquen por debajo de la línea de la Reacción B serán reducidos (línea verde con pendiente negativa). Para ilustrar este proceso, si ponemos como ejemplo al óxido de bario (BaO, línea gris) y lo colocamos dentro de un alto horno con carbón a alrededor de 1000[K], observaremos que la línea del óxido de bario está por debajo de la línea de la Reacción B, lo cual implica que el óxido es reducido a bario elemental y el carbón es oxidado a monóxido de carbono; En caso contrario si por alguna razón se incrementa la temperatura por arriba de los 1800[K], el óxido de bario no se reducirá ya que la línea de la Reacción B ahora está por debajo de la línea del BaO. Esto indica que el proceso favorecido es la oxidación del metal y no su reducción.

En la intervención del carbono durante el proceso de obtención de metales, importa resaltar la reducción selectiva que aparece cuando se tienen mezclas de dos o más óxidos metálicos dentro del horno. En la Figura 9.6 se observa cómo es factible la reducción selectiva; para ello la línea de la Reacción B que aparece resaltada; conforme aumenta la temperatura, la línea verde cruza cada una a una las líneas de los óxidos, lo que implica la reducción sólo del óxido que esta cruzando, mientras que los demás óxidos no se reducen. Como ejemplo si se tiene una mezcla de óxido de bario y oxido de magnesio, notamos que a una temperatura de aproximadamente 1300[K], la línea de la Reacción B cruza específicamente la línea del óxido de bario, esto significa que el óxido se reduce para generar el metal y que, para reducir al magnesio, es necesario aumentar la temperatura alrededor de 1600[K]. Esta circunstancia permite de manera selectiva, separar a uno de los metales.

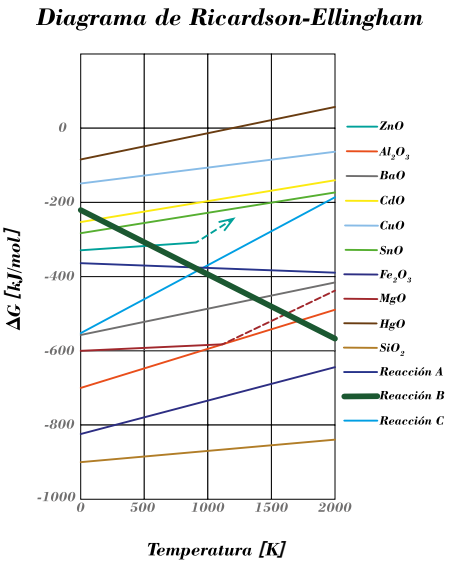


Figura 9.6. Diagrama de Ellingham con una línea de intersección a 900[K] para mostrar la reducción selectiva de metales.

Para terminar, se muestra la integración de la escala secundaria de las relaciones de presión al equilibrio de $\frac{CO_2}{CO}$ para asegurar que las condiciones dentro del horno sean reductoras de los óxidos metálicos (Figura 9.7). En el lado derecho del diagrama de Ellingham aparece superpuesto un recuadro que contiene las relaciones de concentración de dióxido de carbono y de monóxido de carbono, necesarias en el equilibrio de Boudouard para que se produzca un fenómeno de oxidación del carbono mismo, manteniendo la presión de oxígeno requerida para reducir los óxidos metálicos a diferentes temperaturas.

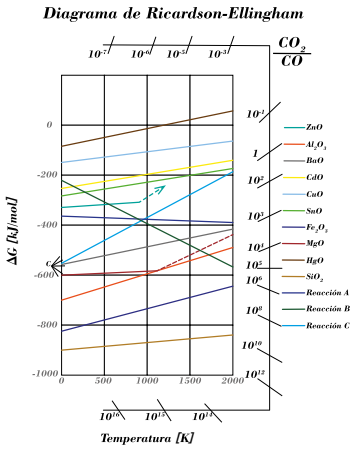


Figura 9.7. Diagrama de Ellingham con escala secundaria del equilibrio de $\frac{CO_2}{CO}$

El punto de intersección gestado entre las líneas del óxido de aluminio y la Reacción B para llevar a cabo la reducción del aluminio, ejemplifica el uso de la escala secundaria en el diagrama. Tal punto de intersección tiene un valor aproximado de energía de -550[kJ] y una temperatura aproximada de 1700[K]. Además de la escala secundaria, se aprecia, a la izquierda una "C" que simboliza la altura en la que convergen todos los valores de las líneas de las relaciones de presiones de dióxido de carbono-monóxido de carbono. En la Figura 9.2 se observan todas las líneas de equilibrio. Ahora bien si unimos la posición de "C" con el punto de reducción del aluminio, podremos trazar una línea y, por extrapolación atravesar la escala secundaria. Justo donde ocurre el cruce estará determinada la relación de presiones necesaria para mantener las condiciones reductoras. Para que la reducción de aluminio ocurra debemos tener una relación $\frac{CO_2}{CO} > 10^4$, proposición perceptible en la Figura 9.8.

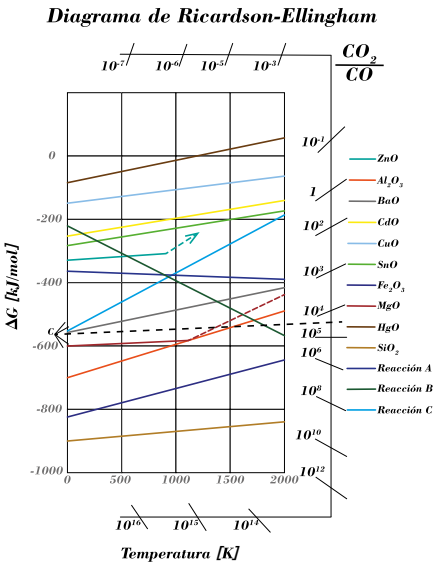


Figura 9.8. Ejemplo de la reducción de óxido de aluminio con la escala secundaria del equilibrio de $\frac{CO_2}{CO}$

En el Diagrama de Ellingham, se ratifica, que es una representación gráfica válida para la determinación rápida de las condiciones necesarias para la obtención de metales, a partir de sus correspondientes óxidos. La confección del diagrama, lejos de ser sencilla requiere de una considerable cantidad de equilibrios, reacciones y modelos termodinámicos.

En resumen como se puede observar, el Diagrama de Ellingham refiere a una larga serie de temas dentro de la termodinámica, ya que sin la comprensión de las presiones parciales y la distinción que refiere a un equilibrio químico, no se podría explicar cómo cada uno de los procesos que están ocurriendo dentro de un alto horno son sistemas al equilibrio, los cuales dependiendo se sus estados de agregación pueden ser denominados como procesos o reacciones en estado homogéneo y/o heterogéneo. En dichos equilibrios se involucra inherentemente la ecuación de Boudouard no sólo porque la combustión del carbón genera energía que permite transformar a los óxidos metálicos en sus correspondientes metales, empleando otro metal de sacrificio; sino por que justo el carbón en su proceso de oxidación para generar CO_2 y/o CO, permite presentar las condiciones reductoras de los óxidos metálicos sin necesidad de un material de sacrificio, además de ser un proceso selectivo ya que dependiendo de la temperatura de trabajo se puede reducir selectivamente un metal de otros presentes. Todo esto presentado de una manera didáctica y concreta empleando un diagrama que permite a los profesionales de la ingeniería predecir de manera rápida y eficiente la transformación de diversos óxidos metálicos.

9.6 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Qué tipo de reacción identificamos en los procesos de obtención de metales, a partir de sus óxidos, como es el caso de bario (Ba): $BaO_{(s)} \rightleftarrows Ba_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$?

   a) Homogénea

   b) Heterogénea

   c) Catalítica

   d) Transposición

2. ¿Cuál de las siguientes reacciones ejemplifica una reacción homogénea?
   a) $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)}$
   b) $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftarrows HCl_{(g)}$
   c) $CaO_{(s)} \rightleftarrows Ca_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$
   d) $BaO_{(s)} \rightleftarrows Ba_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$

3. ¿Cómo se denomina el proceso de reducción de la plata a partir de su óxido, $Ag_2O_{(s)} \rightleftarrows 2Ag_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$, dado que sus concentraciones no cambian con respecto al tiempo?
   a) Cinética
   b) Reacción espontánea
   c) Equilibrio
   d) Oxidación

4. ¿En qué términos debemos expresar la constante de una reacción química que llega al equilibrio?
   a) Concentración
   b) Presiones parciales
   c) Coeficientes de actividad
   d) Con cualquiera de las respuestas anteriores

5. ¿Qué debemos emplear para calcular la constante de equilibrio en una reacción homogénea?
   a) Presiones parciales o concentración
   b) Presiones parciales
   c) Concentración
   d) Cantidad de sustancia

6. ¿Cuál de las siguientes declaraciones es válida para determinar la relación entre la energía libre de Gibbs estándar (ΔG^0) y la constante de equilibrio (K)?
   a) Se aplica a reacciones homogéneas en estado gaseoso.
   b) Se aplica a reacciones heterogéneas.
   c) Es necesario que se esté modificando la temperatura.
   d) Es necesario que se esté modificando la presión.

7. ¿Si el proceso de obtención del óxido de bario a partir de Whitherita, $BaCO_{3(s)} \rightleftarrows BaO_{(s)} + CO_{2(g)}$, presenta un valor de energía libre de Gibbs de 214.841[kJ/mol] y la reacción se desarrolla a una temperatura de 2500[K], cuál es el valor de la constante de equilibrio.
   a) $5.11x10^{-2}$
   b) $5.11x10^{-8}$
   c) $6.52x10^{-2}$
   d) $6.52x10^{-8}$

8. ¿Cuál de las siguientes reacciones no ocurre dentro del equilibrio de Boudouard en un alto horno, habiendo establecido la relación entre tres reacciones o procesos para la generación de dióxido de carbono y monóxido de carbono?
   a) $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)}$
   b) $2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{(g)}$
   c) $2C_{(diamante)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{(g)}$
   d) $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{2(g)}$

9. ¿En qué zona de un alto horno se lleva a cabo el equilibrio de Boudouard?
   a. En la zona de piqueras
   b. En la zona de escape de gases
   c. En la zona de toberas
   d. En la zona de absorción de calor

10. ¿Qué requerimos para la obtención de los valores de energía libre de Gibbs si para diseñar diagrama de energía del Equilibrio de Boudouard trazamos líneas que corresponden a valores de energía libre a diferentes temperaturas?
    a) Valores de entropía y entalpía estándar
    b) Valores de entropía y entalpía para cada temperatura
    c) Valores de entalpía y energía interna
    d) Valores de Helmholtz y entropía

11. ¿Qué vinculo existe en la relación de equilibrio $\frac{CO_2}{CO}$ en la escala secundaria del diagrama de Ellingham?
    a) Constante de equilibrio y el valor de energía de libre de Gibbs
    b) Constante de equilibrio y reacciones heterogéneas
    c) Energía de libre de Gibbs y reacciones homogéneas
    d) Energía libre de Gibbs y entropía

12. ¿Dado que en la construcción del diagrama de la escala secundaria en el diagrama de Ellingham, cada una de las ecuaciones de la línea recta se erige con los términos de pendiente y ordenada a origen, cuáles son correctos?
    a) $m = \Delta H_C^0,\ b = \left[2Rln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) - \Delta S_C^0\right]$
    b) $b = \Delta S_C^0,\ m = \left[2Rln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) - \Delta H_C^0\right]$
    c) $m = \Delta S_C^0,\ b = \left[2Rln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) - \Delta H_C^0\right]$
    d) $b = \Delta H_C^0,\ m = \left[2Rln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) - \Delta S_C^0\right]$

13. ¿Para qué son útiles las condiciones determinadas por el uso de la escala en el diagrama de Ellingham?
    a) Tener condiciones reductoras
    b) Tener condiciones oxidantes
    c) Restablecer los valores negativos de energía libre de Gibbs
    d) Invertir la pendiente en la reducción de los óxidos metálicos

14. ¿En qué consiste el diagrama de Ellingham?
    a) Despliega las condiciones necesarias para la reducción de óxidos metálicos
    b) Es la representación del comportamiento de los óxidos metálicos a diferentes temperaturas
    c) Muestra cómo se oxida el carbón en un alto horno
    d) Ilustra la pirometalurgia para purificar óxidos metálicos

15. ¿Qué representan los puntos de inflexión en las líneas del comportamiento de los óxidos metálicos, según el diagrama de Ellingham?
    a) Un cambio de entropía asociado con el cambio de estado de agregación o fase del óxido
    b) Un cambio de entalpía asociado con el cambio de estado de agregación del óxido
    c) El cambio de potencial químico de la especie a un intervalo de temperatura menor al punto de fusión
    d) La presencia de impurezas de los óxidos al fundirse

16. ¿Por qué es importante la inclusión del equilibrio de Boudouard en el diagrama de Ellingham?
    a) Completa el diagrama y permite verificar que la oxidación de los metales es posible
    b) Esboza una curiosidad científica para incluir el consumo de energía
    c) Concede diseminar rápidamente qué óxidos metálicos son estables
    d) Determina cómo el carbón además de ser la fuente de energía es el factor primordial el proceso de reducción dentro del horno

17. ¿En qué par de óxido-metal se efectúa la reducción conforme a la estipulado en el diagrama de Ellingham? Tome en cuenta que el metal usado es el material de sacrificio.
    a) CuO-Sn
    b) SnO-Zn
    c) CdO-Zn
    d) SiO_2-Zn

18. ¿Qué oxido es reductible con carbón a una temperatura de 1500[K], empleando el diagrama de Ellingham?
    a) ZnO
    b) Al_2O_3
    c) CuO
    d) CdO

19. ¿Qué óxido se reduciría primero si se trabajara a una temperatura aproximada de 1600[K], aplicando el diagrama de Ellingham?
    a. SiO_2-Fe_2O_3
    b. Al_2O_3-Fe_2O_3
    c. Al_2O_3-SiO_2
    d. MgO-Al_2O_3

20. ¿Cuál es la relación de concentraciones de dióxido-monóxido de carbono para la reducción del óxido si fue reducir el Fe_2O_3 a una temperatura de 1500[K] y una energía aproximada de -700[kJ]?
    a) $10^{-7}\ \frac{CO_2}{CO}$
    b) $10^{7}\ \frac{CO_2}{CO}$
    c) $10^{-5}\ \frac{CO_2}{CO}$
    d) $10^{5}\ \frac{CO_2}{CO}$

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿A qué se debe que, para determinar una constante de equilibrio, se requiera del uso de concentraciones o presiones parciales y no de coeficientes de actividad?
2. ¿Cuál es la diferencia entre una reacción homogénea y una heterogénea?
3. ¿Cuál es la diferencia entre una constante K_c y una K_p?

4. ¿Es posible o no emplear una reacción homogénea en estado sólido o líquido para determinar la ecuación que relaciona la constante de equilibrio y el valor de energía libre de Gibbs? Justifique su respuesta
5. ¿Qué representa y dónde se efectúa la reacción o equilibrio de Boudouard?
6. ¿Por qué fue empleada la reacción de $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$,para la construcción de la escala secundaria del diagrama de Ellingham y no cualquiera de las otras?
7. ¿Qué cuidado debemos de tomar para reproducir el diagrama de Ellingham si sabemos que para su estructuración debemos de consultar una tabla de datos termodinámicos que exhiba los valores de entalpía y entropía?
8. ¿Cómo es posible determinar las condiciones de temperatura para reducir un óxido metálico, empleando el diagrama de Ellingham?
9. ¿Qué información proporciona cada una de las líneas que se muestran en el diagrama de Ellingham?
10. ¿Por qué es recomendable el uso de la escala secundaria en la reducción de los óxidos metálicos?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple

1. b)
2. b)
3. c)
4. d)
5. a)
6. a)
7. b)
8. c)
9. c)
10. a)
11. a)
12. d)
13. a)
14. b)
15. a)
16. d)
17. a)
18. b)
19. d)
20. b)

Respuestas a las preguntas abiertas

1. La obtención de los coeficientes de actividad de una reacción es muy complicada; en cambio, las concentraciones o presiones parciales se obtienen rápidamente, por ello es aconsejable el empleo de estos dos últimos términos.
2. En una reacción homogénea todos los elementos (productos y reactivos) se encuentran en el mismo estado de agregación, mientras que en una reacción heterogénea, al menos un compuesto presenta otro estado.
3. La diferencia radica en la decisión acerca de qué elementos utilizar para generar el valor de K: en el caso de K_p se requiere de presiones parciales, mientras que para K_c se usan concentraciones.
4. No, ya que para encontrar las correlaciones de cambio de energía se requiere que la reacción se encuentre en estado gaseoso en virtud de que los cambios de presión y volumen con sólidos y líquidos son despreciables.
5. Simboliza las tres reacciones posibles en la oxidación del carbono y se efectúa en la zona de toberas dentro de un alto horno.
6. Porque esta reacción involucra las especies necesarias para delinear una ecuación de la escala secundaria, mientras que las otras reacciones sólo muestran una especie.

7. Se debe de invertir el valor de entropía para que las rectas que generadas muestren la misma tendencia que el diagrama.
8. Sí. Para ello basta con ubicar en el diagrama el óxido que será reducido y verificar que se encuentre debajo de la línea de la reacción de oxidación del monóxido de carbono y/o la cruce para que se reduzca el óxido y así interpolar la temperatura a la cual se debe trabajar.
9. Cada una de las líneas muestra la estabilidad de los óxidos metálicos frente a otros óxidos y, en su caso, cuál es más susceptible de reducción.
10. Para asegurar que las condiciones de presión y relación del dióxido y del monóxido de carbono promuevan las condiciones reductoras.

9.7 Referencias bibliográficas

1. Allende, R. Schulz, B. (2018), Remetallica/ Universidad de Santiago de Chile, Vol. 34: 3-8.
2. Ballester, A. Verdeja, L. F. Sancho, J. (2000), Metalurgia Extractiva, Vol. 1, Editorial Síntesis.
3. Ellingham, H. J. T. (1944), Transactions and Communications. J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol. 63: 125-160. doi:10.1002/jctb.5000630501
4. Simoni, J. A., Chagas, A. P. (2007), Química Nova: Vol. 30, 501-504.

Capítulo 10

Termodinámica y petrología

Carlos Heinrich Schulze Schreiber †
Gabriel Salinas Calleros,
José Teodoro Hernández Treviño

Sumario

10.1 Introducción
10.2 Reacción entre minerales con solución sólida
10.3 Primera Ley de la Termodinámica
10.4 Primera y Segunda leyes de la termodinámica
10.5 Energía libre de Gibbs y el potencial químico
10.6 Entropías de fases puras
10.7 Conclusiones
10.8 Autoevaluación
10.9 Referencias bibliográficas

10.1 Introducción

La termodinámica aplicada a la petrología estudia los cambios de fase causados por la variación de energía en nuestro planeta e, incluso, del cosmos, el cual siempre tiende hacia el nivel energético más bajo posible debido, primordialmente, a que los minerales, sin excepción, están sujetos a cambios de energía, cualquiera que ésta sea.

Al tomar una muestra (sistema) de una roca, la aislamos del universo para estudiar sus fases en el laboratorio, las cuales se encuentran en aparente equilibrio y registran las últimas condiciones energéticas medibles a las que fueron sometidas.

La termodinámica aplicada a la petrología siempre parte de la medición de las variables, tanto intensivas como extensivas, bajo condiciones de equilibrio.

Los múltiples cambios mineralógicos que sufre una roca, ocurren, principalmente, según las variables intensivas de presión y temperatura (P-T). El desequilibrio entre los minerales puede originarse cuando estas variables aumentan o disminuyen, resultando, por ejemplo, un metamorfismo progresivo que pude llegar a la fusión o desembocar en una retrogresión. En un sistema metamórfico, cuando la temperatura permanece y la presión disminuye o aumenta, las reacciones son **isotérmicas**. Cuando la presión es constante y la temperatura varía, las reacciones son **isobáricas**. Con el microscopio petrográfico es posible observar las texturas en desequilibrio, como lo muestra la figura 10.1

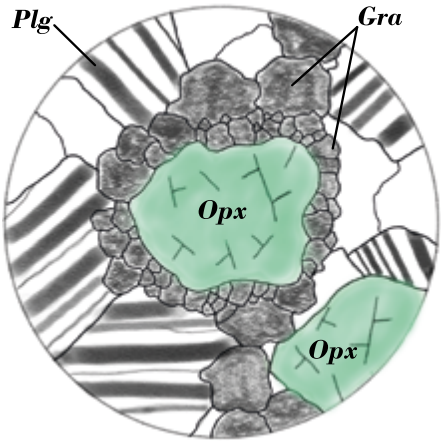


Figura 10.1. Textura coronítica de plagioclasa (Plg) más ortopiroxeno (Opx) a granate (Gra).

Nos ocuparemos, por supuesto, de algunos casos texturales y la coexistencia de las diferentes fases más comunes, en aparente equilibrio, de rocas metamórficas.

10.2 Reacción entre minerales con solución sólida

Solución sólida es una solución en estado sólido de uno o más solutos en un solvente. El soluto se puede incorporar dentro de la estructura cristalina del disolvente mediante el proceso de sustitución, reemplazando cada átomo del disolvente por un átomo del soluto, o bien de forma intersticial, introduciendo los átomos del soluto dentro del espacio que hay entre los átomos del disolvente. Se denomina solvente la forma atómica más abundante y soluto a la forma atómica menos abundante.

Los piroxenos, plagioclasas, anfíboles, micas, epidotas y granates se desarrollan a lo largo de una trayectoria definida por un sistema P-T progresivo o regresivo. El intercambio de vectores de sustitución (SS: solución sólida, completa o parcial) elementos como el Fe y Mg depende del desarrollo de los cambios P-T y X.

En los minerales anisotrópicos, el cambio puede ser cuantificado medirse a groso modo, a través del microscopio petrográfico; en cambio, minerales isotrópicos, como el granate, varían considerablemente en su composición, difícil de medir ópticamente. Actualmente, todas las fases son analizadas con la

microsonda electrónica (EMS), la cual proporciona una imagen de la distribución de los elementos en cada fase con la ayuda de diversos análisis químicos, conforme a las posiciones elegidas sobre el mineral.

10.2.1 Relicto mineral

Si un protolito es sometido a metamorfismo progresivo, una roca sedimentaria, ígnea o metamórfica, por ejemplo, algunos de sus minerales pueden perdurar en forma metaestable en otra fase mineral llama porfidoclasto.

10.2.2 Texturas de reacción

Cuando dos o más fases, (minerales, líquidos o gases) se encuentran texturalmente en equilibrio y caen en desequilibrio, inician una reacción generando una nueva paragénesis mineral y textural, la cual revela las nuevas condiciones de equilibrio. Las texturas observables son, por ejemplo, simplectitas, coronas de reacción y otras (figura 10.2). Algunas fases son incompatibles, como el cuarzo con la forsterita, así como el corindón o la hematita en contacto con grafito.

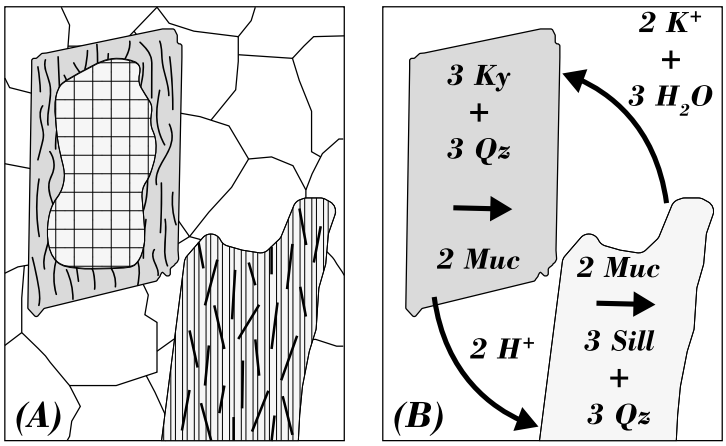


Figura 10.2. A. Reacción de kyanita (salida) a sillimanita (entrada) con el reemplazamiento de kyanita por muscovita (arriba izquierda) y muscovita por sillimanita (abajo centro) **B.** La misma figura A muestra la transferencia iónica involucrada. Isograda de sillimanita en un metamorfismo progresivo (Sill-Ky-And).

Al elaborar una carta geológica, es crucial indicar los diferentes campos conforme al mineral índice de una paragénesis, definida por una P-T-X en equilibrio. El cambio de un mineral índice a otro, hecho notar en la carta geológica con una línea, es llamado **isograda**. Una **isograda** es, por lo tanto, una línea imaginaria circunscrita que delimita la aparición de un nuevo mineral (mineral índice) durante el metamorfismo prógrado o retrógrado. (Figura 10.2)

Una isograda en la que desaparece un mineral, es conocida como **isograda de salida de un minera**l. La isograda recibe su nombre en conformidad con el ***mineral índice,*** producto de una o más reacciones, el cual llega al equilibrio a partir de una P-T definida. Es trascendental enfatizar que la entrada o la salida de un mineral índice deben ser determinadas con especial cautela: mientras que el grado de metamorfismo es constante, pueden ocurrir cambios de fases, en virtud de la o las modificaciones en la composición del protolito (X), porque, frecuentemente, aparece un recién formado mineral. Los cambios de fase en forma de reacciones químicas son, precisamente, aquéllas que ejemplificarán algunos cálculos termodinámicos, los cuales son factibles luego de reconocer las peculiaridades de la muestra:

Consideraciones:

1. Conocer las condiciones petrogenéticas de las diferentes unidades relacionadas con la unidad en estudio.
2. Determinar correctamente los minerales en consideración, para definir el sistema.
3. Determinar las condiciones físico-químicas del sistema, como P-T-X, a través de un análisis paragenético mineral realizado con ayuda de un microscopio petrográfico y soportado con imágenes de microsonda electrónica.

4. Identificar si el sistema es abierto, cerrado o adiabático y si existen cambios de X-P-T no identificados que afecten al equilibrio del sistema, grupo de átomos, minerales o roca bajo estudio.
5. Generar las condiciones óptimas de equipo textural entre los minerales para que resulte un análisis químico confiable.

10.3 Primera ley de la termodinámica

La energía no se crea ni se destruye; de esta manera, todas sus manifestaciones están interconectadas. Como no es posible crear algo de la nada, cada estado de un sistema es definido por una forma de energía.

Cualquier transgresión a la primera ley cancela toda posibilidad de aplicación de las leyes subsecuentes establecidas en la termodinámica.

Violaciones de la primera ley de la termodinámica:

1. Cualquier variación en un sistema está acompañada por un cambio definido de energía interna U, definida como: $U = U_2 - U_1$, donde U_1 es la energía existente antes del cambio y U_2 La que subsiste.
2. En un sistema cerrado, la energía interna U = 0. Cuando la energía interna es $U \neq 0$, existe una energía no considerada en el sistema y no cierra. Esta energía puede ser empleada en una operación perpetua, contraviniendo la citada Primera ley de la termodinámica.
3. La energía interna U es determinada, absolutamente, por el estado de un sistema. Si visualizamos un material definido por dos estados establecidos por una sola energía, la diferencia de estos estados, como el volumen, puede ser aprovechada para un movimiento perpetuo.
4. La diferencia de energía interna (ΔU) es independiente del camino que recorre desde un punto A hasta un punto B. Si no es el caso, existe la posibilidad de perder energía sin ganar una equivalente.
5. La energía interna de un sistema es igual a la suma de sus partes (U sistema = ΣU). Si esto no es veraz, podemos inducir un movimiento perpetuo añadiendo partes al sistema.
6. Si el sistema es homogéneo, la energía interna es evaluada como una sola, de manera continua y analítica. Si el sistema muestra discontinuidad, pueden existir diferencias en la presión y temperatura, dando como resultado variaciones en la energía interna.
7. Si la energía interna es analítica, continua e individualmente evaluada, dU es una **diferencial exacta:** $dU = (\partial U/\partial X)\, dX + (\partial U/\partial y)\, dY + (\partial U/\partial Z)\, dZ + \ldots\ldots\ldots$

De este modo, la energía interna está determinada por el estado del sistema.

Separar y estudiar un sistema petrogenético (muestra de roca), facilita la identificación de todos sus componentes (minerales, composición de la matriz, etc.) y la descripción puntual del entorno en el cual se desarrolló.

10.3.1 Ecuaciones de equilibrio

Para conocer las condiciones de equilibrio de un sistema es indispensable analizar las condiciones que lo definen y las variables que favorecerían su desequilibrio.

Si estuviéramos ante un sistema con fronteras especificadas con exactitud y lo mantuviéramos térmicamente aislado (sin añadir ni extraer calor ni materia), pero detectáramos un cambio de energía interna U_1 a U_2, estableceríamos con sujeción a la Primera ley de la termodinámica, que esta alteración es provocada por otro tipo de energía a la que contemplaríamos como trabajo δw:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Cuya adecuada expresión es:

$$\Delta w = U_2 - U_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1$$

Si adicionáramos calor δq al sistema y más trabajo (δw), entonces:

$$\Delta U = \delta w + \delta q.$$

Si δq = 0, el sistema es denominado **adiabático**.

En caso de que el sistema experimentara, paso a paso, un cambio infinitesimal, su expresión sería:

$$dU = dw + dq \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 2$$

Si dq = 0, el sistema es llamado adiabático.

En este caso dU es una diferencial exacta, mientras que las cantidades dw y dq lo son puesto que dependen del camino que recorren. La razón es que la energía del sistema no puede ser dependiente del camino (punto 4 de las violaciones).

Para fijar la diferencia de energía entre U_2 y U_1, es necesario integrar dU:

$$U_1 - U_2 = \int_1^2 dU \ldots\ldots\ldots 3$$

Como dw y dq no son exactas, necesariamente debemos acotar primero qué es w y qué es q.

Como sabemos que el trabajo es igual a fuerza (F) por distancia (l) o fuerza por área, entonces:

$$F = AdL \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 4$$

Este planteamiento puede ser representado mediante un pistón, idéntico al de los automóviles (Fig. 10.3).

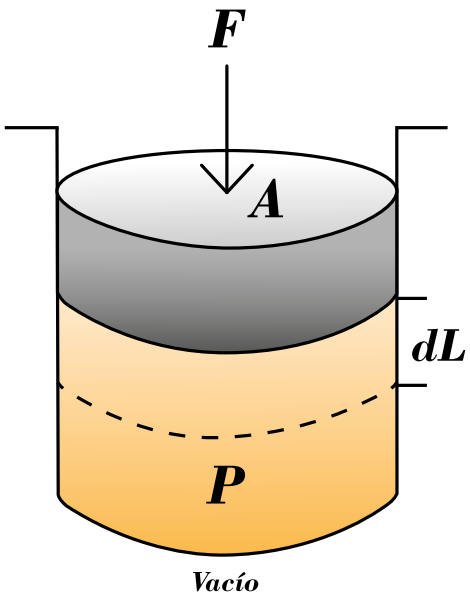


Figura 10.3. Imagen clásica de un pistón sobre el cual es ejercida una fuerza (F) contraria a la expansión del volumen definido por la presión (expansión de un gas: P) y el cambio (dL). El dispositivo está envuelto por vacío.

De conformidad con la figura anterior, el cilindro, de área A, se mueve a lo largo de dl definiendo un volumen variable dV, el cual depende de la P, por expansión, generando un trabajo:

$$dw = - PAdL \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 5$$

Si ahora ejerciéramos un trabajo en contra y el volumen se contrajera, este debe ser enunciado con signo al de la ecuación 5:

$$dw = FdL$$

$$Fdl = - PdV$$

$$dw = -PdV \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 6$$

normalizando el trabajo realizado por la presión:

$$dw/P = -dV \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 7a$$

Asumiendo que P está en función del V e integrando la ecuación 6, resulta que:

$$V_2 - V_1 = -\int_{V1}^{V2} PdV \text{ .....7b}$$

La variable de la presión no depende de la materia, por lo que es denominada **intensiva**, mientras que el volumen sí depende de la cantidad de sustancia, por los que es **extensiva**. Ambas variables definen el trabajo realizado en el sistema: en este caso, el pistón en el cilindro.

Como el trabajo dw es una diferencial inexacta, precisamos encontrar un factor de integración. En este caso, es 1/P.

Sustituyendo la diferencial inexacta (para el trabajo) la ecuación 6 en la ecuación de energía interna 2, la Primera ley de la termodinámica queda como:

$$dU = dq - PdV \text{.....8}$$

De manera similar, es posible descomponer el calor dq en dos variables cognadas. Con el trabajo normalizamos a la variable intensiva y a la presión representadas en la ecuación 7. La variable intensiva, en este caso, es la temperatura (T). Normalizando de la misma manera como lo hicimos con dV, tenemos que:

$$dS = (dq/T)_{irrev...} \text{.....9}$$

Esta nueva variable extensiva (dS) no es reversible (rev) es denominada **entropía** (S). Si el cambio es reversible a lo largo de un camino dado, se cierra:

$$\oint dS = 0$$

10.3.2 Entropía total

Asumiendo que esta noción está referida a una propiedad de estado, resulta conveniente hacer las siguientes precisiones conceptuales:

a) **Entropía por desorden**: magnitud dependiente del movimiento, rotación y vibración de átomos y moléculas en sólidos, líquidos y gases.

b) **Entropía por mezcla**: evento presente cuando hay más de un átomo o varias moléculas en un líquido o gas, o bien cuando estamos ante la mezcla de más de un tipo átomo en posición específica en un sólido.

Ejemplo.

Mg^{2+} o Mg (1-x) y Fe^{2+} o Fe(1-x) en las posiciones M1 y M2 en olivinos.

Esta asociación causa desorden en la posición de los átomos en minerales que presentan soluciones (SS). Por cuestiones didácticas, sólo analizaremos fases puras sin SS.

Reiteramos: la entropía es la magnitud física de un sistema termodinámico que mide el número de micro-estados compatibles (desorden y mezcla) con respecto al estado de equilibrio. Asimismo, es una variable que permite cuantificar la parte de energía no utilizable, contenida en un sistema y representa cualquier posible desorden en el sistema mismo.

Entre más elevada es la S, mayor posibilidad de desorden. También debe ser entendida como una energía que no puede ser transformada en trabajo; sin embargo, no podemos desatender que:

1. Disminuye el volumen.
2. Sube la presión.
3. El gas se licua o solidifica.
4. Al disminuir el valor de S, las fuerzas moleculares se incrementan.
5. La S es una propiedad extensiva.
6. La probabilidad de encontrar una partícula en condiciones de alta S, es menor que la de hallar una baja S.

$$(S_{gas})_{baja\ P} > (S_{gas})_{alta\ P} > S_{líquido} > S_{sólido}.$$

a) **Unidades**: entropía por mol.

Cal mol^{-1} $grado^{-1}$ también llamada unidad de entropía “e.u.”

10.4 Primera y Segunda leyes de la termodinámica

La Primea ley de la termodinámica habla sobre la conservación de la energía entre los procesos, mientras que la Segunda ley trata sobre la direccionalidad de los procesos (de menor a mayor entropía)

La ecuación 9 concreta a la Segunda ley de la termodinámica y representa una diferencial exacta cuando 1/T la convierte en una integral exacta e integrable.

La temperatura en la entropía muestra la misma relación con el calor, que la presión y el volumen con el trabajo.

Combinando la Primera y la Segunda leyes de la termodinámica, la ecuación de la energía interna, es:

$$dU = TdS - PdV \ldots\ldots\ldots 10.$$

Su integral, por lo tanto, rige la diferencia entre la energía interna inicial y la final:

$$U_2 - U_1 = \int TdS - \int PdV$$

Esta igualdad aplica para un sistema cerrado.

Para remover la restricción de un sistema de este tipo, primero debemos definir la energía interna con respecto al **potencial químico** (μ) para una componente i.

10.4.1 Potencial químico

El potencial químico es una especie de energía que puede ser absorbida o liberada debido a un cambio en el número de partículas de la especie dada. Equivale a la variación infinitesimal de la energía interna, conforme a la cantidad de sustancia de un componente (i) con respecto a las otras componentes (m) en una especie mineral determinada. Este concepto es aplicable a los cambios mineralógicos manifestantes en una roca de acuerdo con las variables intensivas P y T.

Para este fin es imprescindible establecer la dirección de una reacción espontánea, aplicando el concepto de potencial químico. Cualquier átomo, molécula o mineral, presenta siempre un potencial químico definido.

Es pertinente asentar de que este concepto es análogo al **potencial eléctrico o gravitacional**.

La dirección de flujo del potencial $\square_s$ varía de un estado energético alto a uno menor, hasta alcanzar el nivel más bajo en un sistema definido.

El siguiente gráfico (Fig. 10.4) muestra los diferentes tipos de flujo, a tono con la reacción Arg ⇌ Cc y la posición en el diagrama P-T, con fines ilustrativos:

En x: $\mu^{Cc} CaCO_3 < \mu^{Arg} CaCO_3$ (-) el flujo es a la izquierda.

En y: $\mu^{Cc} CaCO_3 > \mu^{Arg} CaCO_3$ (+) el flujo es a la derecha.

En z: $\mu^{Cc} CaCO_3 = \mu^{Arg} CaCO_3$ no hay flujo.

Con arreglo a la convención entre el producto (P) y el reactivo (R):

$$\underset{Arg}{CaCO_3} \Longrightarrow \underset{Cc}{CaCO_3}$$

$$\Delta\mu\ CaCO_3 = \mu^P\ CaCO_3 - \mu^R\ CaCO_3$$

o

$$\Delta\mu\ CaCO_3 = \mu^{Cc}\ CaCO_3 - \mu^{Arg}\ CaCO_3;$$ en Z debe de ser igual a cero.

Las expresiones están en **[J mol^{-1}]o [cal mol^{-1}]**

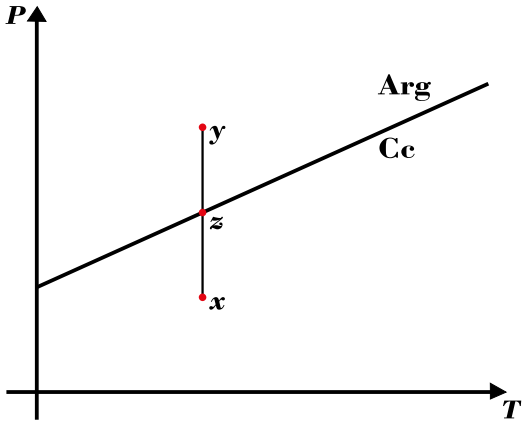


Figura 10.4. El Diagrama P-T ilustra los campos de equilibrio de la aragonita (ortorrómbica) y calcita (trigonal).

Cuando una fase transmuta, sin importar la dirección de la reacción, el potencial químico tiende siempre a encontrar el mínimo nivel energético posible.

Como el potencial químico es equivalente a la variación infinitesimal de la energía interna, en concordancia con la cantidad de sustancia de la componente i con respecto las otras componentes (m), tenemos que:

$$\mu_i = [\partial U/\partial n_i]_{S,V,nj\neq i.} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 11$$

Considerando todas las componentes, la energía interna

$$U = TdS - VdP + \sum_{i=1}^{m}(\mu_i dn_i) \qquad \ldots\ldots 12$$

Esta expresión medular combina la Primera y la Segunda leyes de la termodinámica. Como la ecuación es homogénea y de primer orden, de acuerdo con el teorema de Euler:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)V + (\sum_{i=1}^{m}(\partial U/\partial n_i)n_i)$$

Demostramos que la dU es exacta:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)dV + (\sum_{i=1}^{m}(\partial U/\partial n_i)ni)$$

Por lo tanto:

$$dU = TdS - PdV + (\sum_{i=1}^{m}(\partial U/\partial n_i)ni)$$

como:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad -P = \frac{\partial U}{\partial V} \; y \; \mu_i = \partial U/\partial n_i$$

$$U = TS - PV + \Sigma_{i=1}^{m}\mu_i n_i \mu \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 13$$

Ahora, podemos relacionar los cuatro términos de energía fundamentales:

La ya acotada energía interna:

$$U = TS - PV \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 14$$

La entalpía H:

$$H = U + PV \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 15$$

La energía libre de Helmholz:

$$A = U - TS \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 16$$

La energía libre de Gibbs:

$$G = U - TS + PV \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 17$$

Para obtener la temperatura es factible sustituir la energía interna de la ecuación 15 por la ecuación 14 a temperatura ambientales (25[° C] = 298.3 [K]), representada con el signo (°).

$$\Delta H^o = T\Delta S^\circ - P\Delta V^\circ + P\Delta V^\circ$$

$$T_{1bar} = \Delta H^\circ/\Delta S^\circ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 18$$

Calculemos la temperatura de reacción entre las fases polimorfas de Kyanita, Sillimanita y Andalucita considerando los valores termodinámicos para los polimorfos Al_2SiO_5 a P = 1 [bar] y T = 298 [K] y equiparamos los resultados logrados experimentalmente por Holdaway y Mukhopadhyay (1993).

Los datos necesarios para dicho cálculo son los siguientes, (Tabla 10.1):

MINERAL	S° J/mol y K	H° KJ/mol	V° cm³
Cianita (Ky)	82.86	-2593.70	44.08
Andalucita (And)	91.60	-2589.66	51.48
Sillimanita (Sil)	95.08	-2586.37	49.86

Tabla 10.1. Tabla de los valores de entropía, entalpía y volumen a temperatura ambientales (25 [° C] o 289.3 [K]).

El cálculo univariante de cada una de las reacciones (producto menos reactivo) aparece a continuación (Tabla 10.2):

Reacción	ΔS° J/mol y K	ΔH° KJ/mol	ΔV° cm³
Ky ⇆ Sil	12.22	7330	5.78
Ky ⇆ And	8.74	4040	7.40
And ⇆ Sil	3.48	3290	-1.62

Tabla 10.2. La reacción Kyanita = Andalucita bajo condiciones ambientales, aplicando la ecuación 18: $T_{1bar} = \Delta H^\circ/\Delta S^\circ = 4040/8.74 = 462.24$ [K] o 189.24 [° C].

La intersección con la abscisa representa la temperatura y coincide exactamente con los datos experimentales de Holdawey y Mukhopadhyay. Calculemos ahora la reacción Andalucita = Sillimanita:

3290/3.84 = 672.40 [° C]

Este resultado es más bajo que el calculado experimentalmente por los autores citados. La diferencia radica en que la línea univariante es curva, consecuencia del desorden entre el Si y el Al estructural en la sillimanita, al incrementar la temperatura.

10.5 Energía libre de Gibbs y potencial químico

Este concepto tiene dos acepciones: es la energía disponible para realizar un trabajo o potencial térmico en un sistema dado. En un ambiente geológico, por ejemplo, las reacciones químicas (reacción entre fases) acaecen de manera espontánea mediante la interacción de la entalpía, la entropía y la temperatura:

$$G = H + TS \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 19a$$

o

$$G = U - TS + PV \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 19b$$

La energía libre de Gibbs es la suma de cada una de las componentes más su cantidad de sustancia:

$$G_{total} = \Sigma_i \mu_i n_i \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 20$$

donde n_i es la cantidad de sustancia de una componente i, siendo, por ende, una variable extensiva.

Tomemos el caso del olivino:

$$GT = n_1 \mu^{Ol} Mg_2SiO_4 + n_2 \mu^{Ol} Fe_2SiO_4$$

Para una componente i en fases multi-componentes, requerimos obtener la diferencial parcial de cada uno de ellos.

$$\square\ \partial G_{total} / \partial n_i \ \square_{P,\,T,\,J} = \mu_i \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 21$$

donde las componentes j permanecen constantes.

Para una componente en una fase mineral “a”:

$$G = \mu n \text{ entonces } \mu = G/n$$

Por ejemplo:

$$3Pl \Leftrightarrow Gra \text{ (graossularia)} + 2\,Ky + Qtz$$

$$\Delta G = \mu^{Gra} Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 2\mu^{Ky} Al_2SiO_5 + \mu^{Q} SiO_2 - 3\mu^{Pl} CaAl_2Si_2O_8$$

$$\Delta G = 0$$

Si $\Delta G > 0$; se forma Gra + 2Ky + Qtz y la Pl es inestable.

Si $\Delta G < 0$; se forma Pl y el Gra + 2Ky + Qtz son inestables.

Si $\Delta G = 0$; todas las fases se encuentran en equilibrio.

Los potenciales químicos no son idénticos para las soluciones sólidas (SS) como lo son para las sustancias puras. Por ello son empleados los miembros finales para los SS.

Entre mayor sea el número de reacciones deducidas, en términos de componentes simples, mayor será la información obtenida y más precisos los datos recabados. De este modo, la interpretación estará más próxima a la verdad.

10.5.1 Determinación de G y μ

El potencial químico de cada componente está regulado por la ecuación de Gibbs-Duhem.

Consideremos que, para una componente, la energía liberte de Gibbs es:

$$dG = (\partial G / \partial T)_{Pni}\, dT + (\partial G / \partial P)_{TnidP} \ldots\ldots\ldots 22$$

En la derivada parcial de G, que representa la cantidad de sustancia de una componente en particular, el potencial químico es enunciado como:

$$\mu_i = (\partial G / \partial_{ni})_{T,\, P,\, nj = i} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 23$$

donde "$_j$" es la cantidad de sustancias de otros componentes.

$$\text{Así, } G = \Sigma_i\, n_i \mu_i \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 24$$

Diferenciando la ecuación 24 y combinada con la ecuación 1resulta en:

$$SdT - VdP + \Sigma_i\, n_i d\mu_i \ldots\ldots\ldots\ldots 25$$

donde $d\mu_i$ es la diferencia en el potencial químico de una componente i, H el contenido de calor Q o entalpía y S la entropía o "n" posibilidades de "desorden" del sistema.

Para la obtención de μ y G, requerimos determinar valores absolutos. Recurramos a la ecuación 19:

$$G = U - TS + PV$$

o

$$G = H + TS$$

Donde: $H = U + PV$ de la ecuación 15

Olivino:

$$2Mg + Si + 2O_2 \Leftrightarrow Mg_2SiO_4$$

$$\text{Crist.} + \text{Crist.} + \text{Gas} \Leftrightarrow \text{Crist.}$$

$$\Delta H_{reactivo} = H_{Fo} - 2H_{Mg} - H_{Si} - 2HO_2 = H_{Fo} - 0 = -520.37\ [\text{K Cal}].$$

$$\text{o } -2177.23\ [\text{kJ}] \text{ a } 1\ [\text{bar}] \text{ y } 298\ [\text{K}]$$

Por convención, las H de los elementos constituyentes son calculadas a 1 [bar] y 298 [K]:

$$1\ [\text{cal.}] = 4184\ [\text{J}]$$

10.5.2 Potencial químico definido por la entalpía y la entropía

El potencial químico se define como la tendencia de un componente a escapar de una determinada fase, así, si el valor es alto el componente tendrá a salir lo más rápido posible de la fase en que se encuentra y, al contrario.

Una expresión análoga de potencial químico es:

$$\mu^a_i = H^{-a}_i - TS^{-a}_i$$

μ es menor cuando disminuye la presión. La expansión es un proceso espontáneo.

10.5.3 Entalpía y entropía molar parcial de una componente i en una fase a.

Las propiedades termodinámicas de las soluciones suelen trabajar en base molar y se definen en función de las correspondientes a sus componentes en la mezcla, denominadas propiedades molares parciales.

Cuando una fase es el resultado de una mezcla de componentes, la ecuación anterior no aplica.

Veamos:

$$Fo + Q \Leftrightarrow En$$

Un mol Fo reacciona con un mol Q.

Para H:

$$\Delta H = H_{En} - H_Q - H_{Fo}$$

Si se calcula a 900 [K] y 1 [bar]:

$$\Delta H = -738988 + 216401 + 519207 = -3380\ [\text{cal}]\ (-14142\ [\text{J}])$$

Para S:

$$\Delta S = S_{En} - S_Q - S_{Fo}$$

Si se calcula a 900 [K] y 1 [bar]:

$$\Delta S = 86.12 - 26.09 - 61.88 = -1.85 \text{ [cal mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}\text{]}$$

Para G:

$$\Delta G = \mu^{En}Mg_2Si_2O_6 - \mu^{Fo}Mg_2SiO_4 - \mu^{Q}SiO_2$$

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

Para el ejemplo a 900 [K] y 1 [bar]:

$$\Delta G = -3380 + 900(1.85) = -1715 \text{ [cal] } (-7176\text{J})$$

Así, a un bar y a 900 [K], la enstatita se forma a partir de forsterita y cuarzo.

10.5.4 Dependencia de la temperatura de H y S, μ y G

Cuando una sustancia es calentada a presiones constantes, el contenido de calor o entalpía se incrementa en proporción directa con el alza de la temperatura. Esta relación entre el incremento de la temperatura y la entalpía es diferente en cada sustancia o mineral.

Tal proporcionalidad es denominada ***capacidad de calor*** *(Cp):*

$$dH = CpdT \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 26$$

De esta manera, cada una de las reacciones metamórficas es dependiente de la temperatura, del cambio de entalpía y de la capacidad calorífica de cada componente o mineral:

$$d\Delta H = (Cp)_P dT - (Cp)_R dT = \Delta CpdT \ldots\ldots\ldots 27$$

A la capacidad calorífica le corresponde:

$$\Delta Cp = \Sigma Cp^P - \Sigma Cp^R \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 28$$

En las tablas termodinámicas, las entalpías de los minerales y gases son mostradas como: T = 298.15 [K] (25 [° C]).

Para temperaturas mayores, es necesario integrar la igualdad: dH = CpdT (ver ecuación 26):

$$\int_{298}^{T} dH = \int_{298}^{T} CpdT$$

$$H_T - H_{298} = \int_{298}^{T} CpdT \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 29$$

Reiteramos que la capacidad calorífica es dependiente de la temperatura:

$$H_T = H_{298} + Cp\ (T - 298) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 30$$

En sentido estricto, la capacidad de calor no depende de la temperatura. Ambos fenómenos se comportan del siguiente modo (Fig. 10.5):

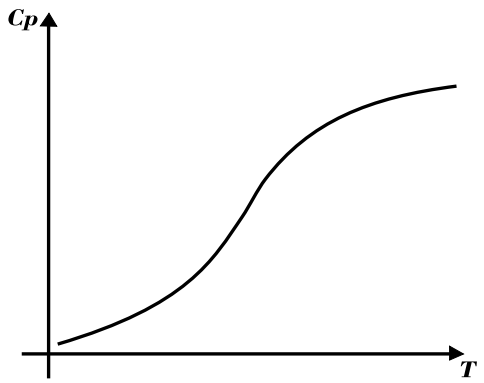


Figura 10.5. Comportamiento de la capacidad calorífica y temperatura.

Así, las capacidades caloríficas están sometidas a la ecuación:

$$Cp = a + bT + c/T^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 31$$

donde a, b y c son constantes determinadas experimentalmente y la temperatura es absoluta.

Para calcular el contenido de calor de una fase a cualquier temperatura sustituimos: $Cp = a + bT + c/T^2$ en:

$$H_T - H_{298} = \int_{298}^{T} CpdT$$

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^{T} \left(a + bT + \frac{c}{T2}\right) dT$$

Integrando:

$$H_T = H_{298} + \square aT + bT^2/2 - c/T\square^{T}_{298} \ldots\ldots\ldots\ldots 32$$

La temperatura de interés es sustituida por la T de la ecuación.

Para ejemplificar esta exposición, calculemos la entalpía de la albita baja (low albite) a 900 [K] y 1 [bar] dando el valor de 298.15 [K] a 1 [bar] y la capacidad calorífica en [cal grado^{-1}mol^{-1}]

$Cp = 61.7 + 13.9X10^{-3}T - \square 15.01X10^5/T^2\square$

A 298 grados:

$$H_{298} = -937{,}146 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$$

A 900 grados:

$$H_{900} = H_{298} + \square aT + bT^2/2 - c/T\square^{900}_{298}$$

$$= -937146 + \square 61.7T + (13.9X10^{-3}T^2) / 2 + (15.01X10^5) / T\square^{900}_{298}$$

$$= -898{,}360 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$$

10.5.5 La Cp para la S.

Considerando la ecuación 18 (condiciones ambientales) y asumiendo que el calor de dH es suministrado a presiones constantes:

$$dS = dH/T$$

si dH = CpdT, tenemos que:

$$dS = CpdT/T \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 33$$

Para la entropía de cierta fase a una T dada y al valor de 298.15 [K], la integral de la ecuación de arriba es:

$$S_T - S_{298} = \int_{298}^{T} \left[\frac{a}{T} + b + \frac{c}{T3}\right] dT$$

$$S_T = S_{298} + \square aLnT + bT - c/aT^2\square^{T}_{298} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 34$$

Por ejemplo, tomando como referencia la siguiente tabla (Tabla 10.3), es factible calcular ΔH_{800} y ΔS_{800} para la reacción:

$$NaAlSi_3O_8 \Leftrightarrow NaAl_2O_6 + SiO_2$$

Ab Jd Q

Fase	H_{298} cal mol^{-1}	S_{298} JK^{-1} mol^{-1}	Cp $calmol^{-1}$ grd^{-1}
Baja albita	-937146	50.20 210.04	$61.7 + 13.9 \times 10^{-3}T$ $(-15.01 \times 10^5)/T^2$
Jadeita	-719871	31.90 133.47	$48.16 + 11.42 \times 10^{-3}T$ $(11.87 \times 10^5)/T^2$
Cuarzo	-217650	9.88 41.34	$11.22 + 8.2 \times 10^{-3}T$ $(-2.7 \times 10^5)/T^2$

Tabla 10.3. Unidad de entropía en el sistema internacional (SI): u.e. = 4.184 [$JK^{-1}mol^{-1}$].

Con los datos contenidos en este diagrama podemos calcular H, S y G a partir la Cp de la reacción Ab ⇔ Jd + Q:

Para 298°:

$$\Delta H_{298} = +937146 - 719871 - 217650 = -375 \text{ [cal]}.$$

$$\Delta S_{298} = -50.2 + 31.9 + 9.88 = -8.42 \text{ e. u. o } 35.23 \text{ [}JK^{-1}mol^{-1}\text{]}$$

De la Cp de la tabla:

$$a = -61.7 + 48.16 + 11.22 = -2.32$$

Calculando de modo semejante para b y para c, resulta:

$$+5.72 \times 10^{-3}$$

y 0.44×10^5, respectivamente.

L aplicar la ecuación 31:

$$\Delta Cp = \Delta a + \Delta bT + (\Delta c / T^2).$$

$$\Delta Cp = -2.23 + 5.72 \times 10^{-3} T + 0.44 \times 10^5/T^2 \text{ [cal } mol^{-1} \text{ grado}^{-1}\text{]}$$

Para 800°:

$$\Delta H_{800} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{800} \Delta Cp \, dT$$

Integrando:

$$\Delta H_{800} = -375 + \square -2.32T + (5.72/2) \times 10^{-3} T^2 - (0.44 \times 10^5) / T \square^{800}_{298}$$

Sustituyendo:

$$T = 800 \text{ y } T = 298 \ (T= 800-298=502)$$

Como resultado:

$$\Delta H_{800} = -375 - 1164.6 + 1576.4 + 87.6 = +124.4 \text{ [cal]}$$

10.5.6 Para la entropía:

$$\Delta S_{800} = \Delta S_{298} + \int_{298}^{800} (\Delta Cp/T)\, dT.$$

$$\Delta S_{800} = - 8.42 + \square -2.32 \text{ Ln } T + 5.72 \text{ X } 10^{-3}\, T - 0.44 \text{ X } 10^{5}/2T^{2} \square^{800}_{298}$$

Sustituyendo para T, como sucedió anteriormente:

$$\Delta S_{800} = -8.42 -10.96 + 11.77 = -7.61 \text{ [e. u.] o} - 31.84 \text{ [JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{]}$$

10.5.7 La entalpía libre o energía libre de Gibbs:

Conforme a la ecuación 19 tenemos:

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

$$\Delta G_{\ 1 \text{ bar}, 800} = - 375 + 800(8.42) = + 6361 \text{ [cal]}$$

Si aplicamos la fórmula sin considerar la Cp

$$\Delta G_{1\text{bar}, T} = \Delta H_{1\text{bar}} - T\Delta S$$

$$\Delta G_{1\text{bar}, T} = 126 + 800 \text{ X } 7.61 = 6214 \text{ [cal]}$$

Es notorio que la diferencia es mínima: 147 [cal]

Por lo tanto, puede calcularse usando la Cp = 0.

También consideramos la igualdad a cero cuando involucramos SS y gases.

10.5.8 Dependencia de la presión.

Si T es constante, el efecto de la presión para $\mathbf{G_a}$ está dada por

$$\square \delta Ga/\delta P\square_T = Va \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 35$$

Entonces, el potencial químico para una componente i en la fase "a" es igual al volumen molar parcial de la componente "i" en la fase "a":

$$\square \delta \mu^{a}_{i} / \delta P\square_T = V_i \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 36$$

Para una reacción donde existe cambio de volumen:

$$\Delta V = \Sigma V_{\text{productos}} - \Sigma V_{\text{reactivos}} \ldots\ldots\ldots\ldots 37$$

Una expresión análoga es:

$$\square \delta \Delta G / \delta P\square_T = V \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 38$$

La integración de la última reacción implica calcular ΔG de una reacción a una presión dada y a una temperatura de interés.

10.5.9 Dependencia de la T y P de μ y G.

En todo proceso espontáneo, a presión y temperatura constantes, la energía libre desciende. Un sistema alcanza el equilibrio cuando la energía libre llega a su valor mínimo.

Retomando las ecuaciones 25, 31 y 33 a una temperatura T dada:

$$\Delta H_{800} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{800} \Delta Cp\, dT \ldots\ldots\ldots\ldots (25)$$

$$\Delta Cp = \Delta a + \Delta bT + (\Delta c / T^{2}) - \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (31)$$

$$\Delta S_{800} = \Delta S_{298} + \int_{298}^{800} (\Delta Cp/T)\, dT \ldots\ldots\ldots (33)$$

Con la ecuación 38:

$$V = \square \delta \Delta G / \delta P \square_T$$

Tenemos entonces, que:

$$(\Delta G)_{P,T} = \Delta H_{1bar,\,298} + \int_{298}^{800} \Delta Cp dT - [\Delta S298 + \int_{298}^{T} \left(\frac{\Delta Cp}{T}\right) dT + \int_{1}^{p} \Delta V dP \ldots .39$$

Esta ecuación determina el equilibrio de la reacción.

En cálculos para fases sólidas en ambientes geológicos, el volumen es dependiente de la T y la P, tal como está planteada en la ecuación 7b. Entonces:

$$\int_{1}^{p} \Delta V_{sólidos} dP = (P-1)\ \Delta V_{sólidos} \ldots\ldots\ldots\ldots 40$$

Teniendo en cuenta la expansión □ y la compresibilidad □ para volúmenes de sólidos:

$$V = V_{1bar,298} + \alpha\ (T-298) + \beta(P - 1) \ldots\ldots\ldots\ldots 41$$

El cálculo del límite de la reacción está ilustrado con el siguiente ejemplo:

$$NaAlSi_3O_8 \Leftrightarrow NaAlSi_2O_6 + SiO_2$$

Albita jadeíta cuarzo

En condiciones de equilibrio de fases puras:

$$\Delta G = \mu^{Jd} NaAlSi_2O_6 + \mu^{Q} SiO_2 - \mu^{Ab} NaAl_3O_8 = 0$$

Las entalpías $\Delta H_{1,298}$ y la entropía $\Delta S_{1,298}$ calculadas previamente:

De las tablas:

$$\Delta H_{1,298} = +937146 - 719871 - 217650 = -\ 375\ [cal]$$

$$\Delta S_{298} = -\ 50.2 + 31.9 + 9.88 = -\ 8.42\ e.\ u.\ o - 35.23\ [JK^{-1}mol^{-1}]$$

La entropía está calculada a 1 atmósferas, equivalente a 1.013 [bar].

Al realizar el cálculo a un bar, la variación resultante es de sólo de 0.005 [cal]

El equilibrio a 298 [K] y a cierta presión es:

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H_{298}\ - 298\Delta S_{298} + \int_{1}^{p} \Delta V dP = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ x$$

El punto de equilibrio a temperaturas dT por encima de 298 y presiones dP por sobre de P aparecen ilustrados en la siguiente figura (Fig. 10.6) y son expresados como:

$$\Delta G_{P\ +\ dP,298\ +\ dT} = \Delta H298 + \Delta C_p dT - (298 + dT)\square \Delta S + \Delta C_p dT/(298 + dT)\square$$

$$+ \int_{1}^{(p\ +\ dP)} \Delta V dP = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ y$$

Si el estado es de equilibrio, al igualar las ecuaciones “x” y “y”, resulta que:

$$-\Delta S\ dT + \Delta V\ dP = 0$$

$$dP/dT = \Delta S/\Delta V \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 42$$

Esta es la ecuación de Clausius-Clapeyron, la cual determina la pendiente de una reacción a cualquier P – T de interés.

Si igualamos $\Delta Cp = 0$ (ΔH_{1bar} y ΔS constantes), la temperatura a 1 [bar] es:

$$\Delta G = 0 = \Delta H_{1bar}\ \ - T\ \Delta S$$

$$\Delta H_{1bar} = T\ \Delta S$$

$$T = -375/-8.42 = \mathbf{44.5}\ [K]\ o\ -228.65\ [^{o}\ C]\ a\ 1\ [bar]$$

10.5.10 Cálculo a altas presiones

Para ejecutar esta operación, debemos considerar el cambio de volumen de una sustancia.

$$\Delta G = 0 = \Delta H_{1bar} - T\,\Delta S + (P1 - 1)\,\Delta V \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 43$$

Para que este cálculo sea alcanzado es imprescindible que haya consistencia entre las unidades de ΔV o ΔS:

si nos referimos a las unidades de entropía □S, las unidades para el □V son las calorías por bar [cal bar^{-1}] y el factor de conversión [cm^3] es 1/41.84.

Así:

$$\Delta V \text{ cal bar}^{-1} = \Delta V cm^3/41.84$$

En este caso:

$$\Delta V = -16.98/41.84 = -0.4058 \text{ [cal bar}^{-1}] = -1698 \times 10^{-6} \text{ [m}^3]$$

$$dP/dT = -8.42 / -0.4058 = +20.75 \text{ bars por grado (bar grd-1)}$$

$$= \square\text{-}35.23 \text{ [N m K}^{-1}] / -16.98 \times 10^{-6} \text{ [m}^3] \square$$

$$= 20.75 \times 105 \text{ [N m}^{-2} \text{ K}^{-1}] = -20.75 \text{ [bar K}^{-1}]$$

$$= 5260 \text{ [bar]}$$

A una T= **900** [K] o 626.85 [º C]

$$P = 1 + 20.75 \times (900 - 44.5)$$

$$= 17750 \text{ [bar]}$$

$$= \mathbf{17.75} \text{ [k bar]}$$

Aparentemente la Cp es igual a cero.

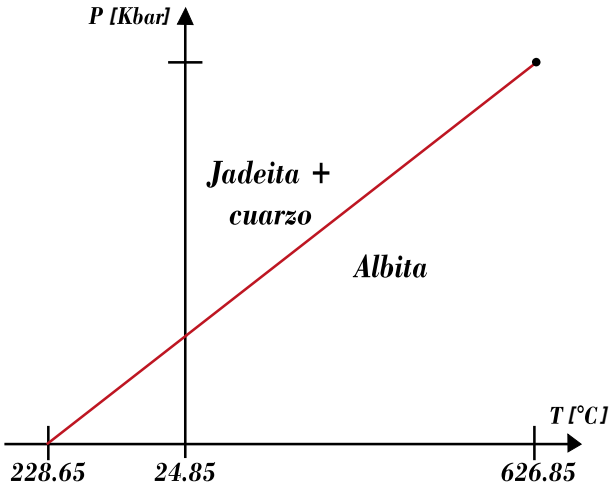


Figura 10.6 La línea univariante muestra el límite entre la albita y la jadeíta, más cuarzo calculado a un bar y 298 [K] de entropía, entalpía y volumen.

10.6 Entropías de fases puras

La entropía de sistemas cerrados solo puede cambiar ante la existencia de transferencia de calor y/o irreversibilidades. Por lo tanto, la entropía de un sistema de masa fija y/o de fases puras, no cambiará durante un proceso que es internamente reversible y adiabático.

Recordemos que la capacidad de calor y la entropía de un mineral a 298 [K], así como la entropía para cualquier otra temperatura son calculadas a partir de la ecuación 33. Entonces:

$$\int_{298}^{T} ds = \int_{298}^{T} (Cp/T)\, dT$$

Para el cero absoluto:

$$S_T - S_0 = \int_0^T \left(\frac{Cp}{T}\right) dT \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 44$$

Cuando la temperatura está en el cero absoluto (-273.15 [º C] o 0.00 [K]) no existe ni movimiento termal ni desorden por la vibración de los átomos. Esta circunstancia nos remite a la Tercera ley de la termodinámica, la cual estipula que la entropía de una sustancia pura y cristalina, bajo condiciones de temperatura de cero absoluto, es igual a cero:

$$S = 0$$

La entropía de las sustancias cristalinas, por ende, puede ser calculada directamente, a partir de su capacidad calorífica. Por esta razón fue necesario tabular la entropía a 298.15 [K].

10.6.1 Diagrama andalucita, kyanita y sillimanita

Las estructuras de los tres polimorfos del Al_2SiO_5 presentan el Si en coordinación

tetraédrica y cada uno tiene un átomo de Al, por fórmula unidad, en coordinación octaédrica. La principal diferencia entre los tres radica en la coordinación del Al restante, que está: AL NC = 4 en la sillimanita, – AL NC = 5 en andalucita. – AL NC = 6 en distena.

Asumiendo una capacidad calorífica igual a cero, es factible diagramar a los polimorfos Al_2SiO_5 usando los valores de la tabla de Halodawey Tabla 10.4):

MINERAL	S e.u S JK^{-1} mol	V cm^3
Kyanita	20.02 83.76	44.09
Sillimanita	22.97 96.11	49.90
Andalucita	21.91 91.67	51.48

Tabla 10.4 Al subir la presión, además de la entropía es necesario considerar el volumen

Iniciamos con la reacción:

$$Ky \Leftrightarrow Sill$$

$$(\Delta H)_{1\ bar} = +1770\ [cal],\ \Delta S = +2.95\ [e.\ u.],\ \Delta V = +5.81\ [cm^3] = 0.1398\ [cal\ bar^{-1}]$$

Para:

$$And \Leftrightarrow Sill$$

$$(\Delta H)_{1\ bar} = +\ 730\ [cal],\ \Delta S = +0.71\ [e.\ u.],\ \Delta V = 1.63\ [cm^3] = 0.03896\ [cal\ bar^{-1}].$$

Asumimos, que en la reacción And ⇔ Ky, la ΔH, ΔS y ΔV son independientes de la P y la T.

Para el cálculo de este diagrama debemos emplear las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G = \Delta H_{1bar,\,T} - T\,\Delta S + (P - 1)\,\Delta V$$

ΔG, ΔH, ΔS y ΔV se refieren a $\Sigma H_{productos} - \Sigma H_{reactivos}$.

A.1 Con el incremento de la temperatura ΔS permanece positiva, mientras que la ΔG se vuelve, paulatinamente, negativa.

Por lo tanto, la sillimanita preferentemente, incrementa su temperatura.

A.2 Con el incremento de la presión, ΔV se mantiene positiva, mientras que la ΔG se vuelve, paulatinamente positiva.

Por lo tanto, favorece la formación de la kyanita.

B: Al subir la presión de ΔV negativo y ΔS negativo, los productos resultan favorecidos; sin embargo, el incremento de la temperatura favorece a los reactantes.

C: El incremento en la presión, donde ΔV y ΔS son positivos, favorece a los reactantes. Viceversa, el incremento en la temperatura favorece a los productos.

Primeramente, debemos calcular la temperatura de equilibrio a un bar para la reacción:

$$Ky \Leftrightarrow Sill$$

A partir del diagrama de fases de Al_2SiO_5, al calcular, asumimos que la $\Delta Cp = 0$ y ΔV es constante:

$$(\Delta H)_{1\,bar} / \Delta S = 1770\ [cal] / \Delta S = +2.95\ [e.\ u.] = 600\ [K]\ \text{(unidades: se nulifica el J)}$$

$$dP / dT = \Delta S/\Delta V = +2.95\ [e.\ u.] / 0.1398\ [cal\ bar^{-1}] = 21.238\ [bar\ grado^{-1}]$$

Para la reacción:

$$And \Leftrightarrow Sill$$

la temperatura de equilibrio a un bar $(\Delta H)_{1\,bar} / \Delta S = 1028\ [K]$

$$dP / dT = \Delta S / \Delta V = +\ 0.71\ [e.\ u.] / 0.03896\ [Cal\ bar^{-1}] = -18.224\ [bar\ grado^{-1}]$$

Para la reacción $Ky \Leftrightarrow Sill$, la ΔH, ΔS y ΔV son obtenidas con la sustracción de los valores de las reacciones $And \Leftrightarrow Sill$ y $Ky \Leftrightarrow Sill$:

$$\Delta H = 1770 - 730 = 1040\ [cal]$$

$$\Delta S = 2.95 - 0.71 = 2.24\ [e.\ u.]$$

$$\Delta V = 0.1389 + 0.03896 = 0.17786\ [cal\ bar^{-1}]$$

$$dP/dT = 12.594\ [bar\ grado^{-1}]$$

El siguiente es el diagrama resultante:

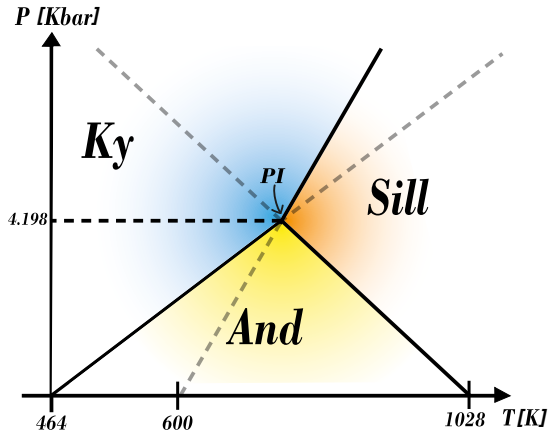


Figura 10.7. El cálculo de la posición del punto invariante se realiza resolviendo dos ecuaciones simultáneas en términos de P – T.

El punto invariante (PI) de la figura anterior es calculado con la posición y se logra resolver, simultáneamente, cualesquiera de las dos ecuaciones en términos de P – T.

Para: Ky – And:

T = 500 + (P – 1) □1 / 21.234□ de la cual el 1 / 21.234 es la pendiente de la ecuación.

Así: T = 1028 – (P – 1) □□1 / 18.224□

Al resolver las ecuaciones simultáneamente, resulta que:

$$428 = (P - 1)\ \square 1 / 21.234 + 1 / 18.224\square$$

$$P = 4.198\ [\text{kbar}].$$

Sustituyendo en cualquiera de las ecuaciones T = 798 [K], calculamos S_{800} para la albita ($NaAlSi_3O_8$):

$$S_{298} = 59.20\ [\text{e. u.}]\ \ 210.04\ [JK^{-1}]$$

$$Cp = 61.7 + 13.9x10^{-3}T - 15.01x10^5/T^2\ [\text{cal grad}^{-1}\ \text{mol}^{-1}]$$

$$Cp = (258.2) + (58.2x10^{-3}T) - (62.80x10^5/T^2)\ [JK^{-1}mol^{-1}]$$

El planteamiento es resuelto de la siguiente manera:

$$\int_{298}^{800} ds = \int_{298}^{800} \frac{Cp}{T} dT$$

$$S800 - S298 = \int_{298}^{800} (61.7/T + 13.9x10^{-3} - 15.01X105/T^3)\ dT$$

$$S800 - S298 = [61.7\ LNT + 13.9x10^{-3}T + 15.01x10^5/2T^2]_{298}^{800}$$

Sustituyendo T = 800 [K] y evaluando, resultan 424.73 [e. u.]. Sustituyendo T = 298 [K], obtenemos 364.1 [e. u.]. Así:

$$S_{800} = 50.2 + 424.73 - 424.73 = 110.83\ [\text{e. u.}]\ \text{o}\ 463.71\ [JK^{-1}]$$

El siguiente es un ejemplo ilustrativo:

Una caliza contiene granos de cuarzo y está sujeta a metamorfismo.

La siguiente reacción tiende a la formación de wollastonita a 650 [K] y 1 [bar] $CaCO_3$ (calcita) + SiO_2 (cuarzo) = $CaSiO_3$ Wollastonita + CO_2 (gas)

10.6.2 La regla de las fases de Gibbs y el sistema polimórfico Al_2SiO_5

Las variables que importan para mantener en equilibrio todas las fases involucradas en un sistema son primordialmente la temperatura, la presión y la fracción molar de cada componente. La **regla de las fases** indica que el número de componentes “c” y de fases “p” (acuerdo cp + 2 variables: temperatura y presión) las podemos cambiar sin afectar el equilibrio del sistema.

Para que exista equilibrio, el potencial químico de cada componente en cada fase debe ser igual. Es sustancial señalar que, en cada fase, la suma de las fracciones molares de cada componente debe ser igual a uno:

$$\sum_{i=1}^{c} \mu i = 1$$

En 1911, V: M. Goldschmidt dedujo la relación entre la composición química y las fases minerales de una roca metamórfica en equilibrio termodinámico, aplicando la regla de las fases de Gibbs.

La regla de las fases dice que:

$$f = c - p + 2$$

donde:

p: Fases cristalinas (minerales y fluidos silicatados como las migmatitas).

c: Componentes mineralógicos que definen al sistema.

f: Grados de libertad o varianza (variables de estado que definen un sistema, como la temperatura y la presión).

Al tomar como ejemplo el sistema con un componente Al_2SiO_5, (Fig. 10.7), detectamos lo siguiente:

- Componente C = 1, (Al_2SiO_3)
- Número de fases polimórficas en el diagrama: p = 3 (Kianita, Sillimanita y Andalucita).

Cada fase es estable en su campo:

$$GL = 1 - 1 + 2 = 2$$

El grado de libertad equivale a dos, lo cual significa que la fase no cambia y podemos variar así la temperatura, como la presión.

La coexistencia de dos fases texturalmente en equilibrio es representada en el diagrama con líneas llamadas **univariantes**. Entonces los grados de libertad son

$$GL = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Cuando la presión varía y la temperatura es constante (reacción isotérmica), el diagrama permite reconocer seis reacciones que aparecen registradas alcanzando el equilibrio, exactamente sobre las líneas univariantes: tres al bajar la presión: Ky = Sil, Ky = And, Sil = And y tres al subir la presión: Sil = Ky, And = Ky, And = Sil. Esta situación es raramente observable con el microscopio petrográfico.

Las texturas más comunes son inclusiones en minerales porfidoblásticos o coronas de “reacción” (Fig. 10.1). Este evento sucede de manera similar cuando variamos la temperatura y la presión constante (isobárica).

$$\text{El punto triple: } f = 1 - 3 + 2 = 0.$$

acorde con la regla de las fases, es llamado **invariante,** en razón de que no ofrece posibilidad alguna de cambiar las variables intensivas (temperatura y la presión).

10.7 Conclusiones

Las rocas que observamos en la superficie terrestre se formaron a diferentes condiciones (temperatura y presión) de las que les dieron origen. Gracias a que las reacciones químicas entre minerales ocurren muy lentas, nos permite encontrar, bajo condiciones atmosféricas, rocas compuestas por minerales que se estabilizaron a temperaturas y presiones corticales. La constancia de la presencia de minerales que aparecen juntos en una roca, formados por el mismo proceso genético durante una misma etapa, bajo ciertos rangos de presión y temperatura alejados de sus valores de formación de origen se debe a las propiedades que exhibe un sistema con varios estados de equilibrio en las fases que atraviesa.

Por lo anterior, podemos inferir las condiciones físico-químicas durante la formación de arreglos cristalinos, ya que quedan registradas en los conjuntos minerales que forman a las rocas.

La termodinámica nos ayuda a comprender y predecir los rangos de presión y temperatura vigentes durante la cristalización de los constituyentes de las rocas, lo cual nos permite utilizarlas para inferir las condiciones de su formación a partir análisis detallados de las fases minerales que las componen.

10.8 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Qué estudia la termodinámica aplicada a la Petrología?

   a) Los cambios de fases, causados por la variación de energía en nuestro planeta

   b) El estudio de las redes cristalinas en los minerales

   c) Como se forman las fases cristalinas

2. ¿Qué significa el término “isograda” en petrología?
   a) Una línea de ascenso de temperatura
   b) Línea imaginaria que limita la aparición de un nuevo mineral (mineral índice) durante el metamorfismo prógrado
   c) Reacción de varios minerales a diferentes presiones

3. ¿Por qué es importante una solución sólida (SS)?
   a) Porque permite conocer la temperatura exacta
   b) Porque Indica a qué presión fueron formadas las diferentes fases
   c) Porque facilita el cálculo de la P y T de una fase determinada

4. ¿A que nos referimos cuando en un proceso petrológico variable desaparece una fase mineral?
   a) A un cambio de temperatura y presión
   b) A una isograda de salida de un mineral
   c) A un cambio de fase

5. ¿Qué es un porfidoclasto y que significa termodinámicamente?
   a) Un cristal de gran tamaño en una matriz cristalina afanítica
   b) Son minerales del protolito que se conservan en forma metaestable
   c) Fragmento de una roca

6. ¿Por qué ocurren los cambios mineralógicos en una roca?
   a) Por la disminución de la temperatura
   b) Por el desequilibrio de las variables intensivas de presión y temperatura
   c) Por fusión parcial de la roca

7. ¿Qué es una textura de reacción?
   a) Cuando dos fases minerales se desarrollan juntas
   b) Cuando dos o más fases, empiezan a reaccionar entre ellas formando una nueva paragénesis
   c) Textura de formación cuando dos o más fases se encuentran en equilibrio

8. ¿Qué es un mineral índice?
   a) Mineral de nueva formación
   b) Los que se mantienen estables a diferentes intervalos de presión y temperatura
   c) Mineral producto de una o más reacciones, en equilibrio bajo una presión y temperatura definida

9. ¿Cómo se define la Primera ley de la Termodinámica?
   a) La energía no se puede crear ni destruir
   b) Todas las formas de energía están ligadas
   c) Cada estado de un sistema se define diferentes energías

10. ¿Qué es el potencial químico?
   a) Variación infinitesimal de la energía interna de acuerdo con la cantidad de sustancia de un componente (i) con respecto a las otras componentes (m) en una especie mineral definida
   b) Estabilidad mineral que se manifiesta en una roca de acuerdo con las variables intensivas de presión y temperatura
   c) Tendencia de un componente a quedar atrapado en una determinada fase

11. ¿Qué es la energía libre de Gibbs?
   a) Energía disponible para realizar trabajo
   b) La que permite estudiar la reacciones físico-químicas de los materiales bajo condiciones específicas
   c) Es la diferencia resultante entre la energía externa de un cuerpo y la cantidad de energía que no puede utilizar para lleva a cabo trabajo

12. ¿Cuáles son las fases de una substancia pura?
   a) Son aquellas en la cuales, dentro de una misma fase la sustancia representa estructuras moleculares iguales
   b) Aquellas fases de una sustancia que coexisten aún en el desequilibrio
   c) Sólida, líquida o gaseosa, en las que una sustancia puede presentar diferentes estructuras moleculares dentro de una misma fase

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Qué relación tiene la Petrología con la Termodinámica?
2. ¿Qué significa termodinámicamente la presencia de porfidoclastos en una roca metamórfica?
3. ¿Cómo se interrelacionan la energía interna y el potencial químico?
4. ¿Qué sucede con la entropía (ΔS) en condiciones estándar?
   a) Cuando el agua se evapora ($H_2O_L \Longrightarrow H_2O_g$), donde $S^oH_2O_L = 45.11$ y $S^oH_2O_g = 16.72$?
   b) Cuando se disuelve NaCl en agua, donde $S^oNaCl = 17.2$, $S^oNa = 14.01$ y $S^oCl = 13.49$?
   c) Calcule la ΔS^oR e interprete el resultado.
5. ¿Qué importancia tiene el potencial químico cuando una fase cambia a otra?

6. ¿Cuál es la dirección de la reacción $CaCO3 \Longrightarrow Ca_2+ + CO_3^{2-}$ de acuerdo con los siguientes datos?

Compuesto	Fase o mineral	G_f^o [kcal/mol]
$CaCO_3$	Calcita	-269.90
Ca^{2+}	Calcio	-132.30
CO_3^{2-}	Dióxido de carbono	-126.17

7. ¿Cómo se denomina una fase?
8. Calcule el cambio de energía interna a una temperatura de 25 [º C] y una atmósfera (1.013 x 106 [dinas/cm^2]) de presión, considerando que la calcita tiene un volumen de 36.94 [cm^3/mol] y la aragonita 34.16 [cm^3/mol]. Interprete el resultado.
9. ¿Qué es entropía de fases puras?
10. En un diagrama P – T, ¿por qué una línea univariante presenta un grado de libertad?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple

1.	a	7.	b
2.	b	8.	c
3.	c	9.	a
4.	b	10.	a
5.	b	11.	a
6.	b	12.	c

Respuestas a las preguntas abiertas

1. Estudia los cambios de fase causados por la variación de energía en nuestro planeta, e incluso del cosmos, el cual siempre tiende hacia el nivel energético más bajo posible, debido, a que los minerales, están sujetos a cambios de energía.
2. Son minerales del protolito que se conservan en forma metaestable, lo que significa que no son desequilibradas por las variables intensivas de presión y temperatura.
3. El potencial químico es igual a la variación infinitesimal de la energía interna de acuerdo con la cantidad de sustancia de una componente i con respecto a las otras componentes (m) en una especie mineral definida.
4.
   a) Como ΔSºR resultado de +28.39 [cal/grado] la entropía i incrementa resultado por el cambio de estado.
   b) Como en el caso de la vaporización del agua, el resultado es positivo: +10 cal/grado y debido a que las posiciones fijas de los iones que componen el cristal de halita pasan a ser móviles en la solución.
5. Cuando una fase cambia a otra, sin importar la dirección de reacción, el potencial químico siempre tiende a encontrar el mínimo nivel energético posible.

6. +11.43 [kcal]. La reacción va de la derecha a izquierda, precipitando la calcita.
7. Porciones del sistema, físicamente homogéneas en todas sus propiedades y mecánicamente separable del resto del sistema.
8. ΔU = 58.9 [cal/mol]. Con el cambio de aragonita a calcita, la energía interna se incrementa.
9. Cuando la temperatura está en el cero absoluto (-273.15 [º C] o 0.00 [K]) no hay movimiento termal y tampoco hay desorden por la vibración de los átomos. Esto nos conlleva a la tercera ley de la termodinámica donde la entropía de una sustancia pura y cristalina bajo condiciones de temperatura de cero absoluto es igual a cero. Las sustancias puras usuales en el análisis termodinámico: H_2O, N_2, O_2, CH_4, C_4H_{10}, CF_3CH_2F, CO_2, NH_3..., son fluidos moleculares sencillos, i.e. líquidos y gases de baja masa molar
10. Porque solo puede cambiar de una de las variables intensivas.

10.9 Referencias bibliográficas

1. B. J. Wood y D. G. Fraser (1977), “Elementary Thermodinamics for Geologysts”.
2. Cuesta, José A.: La entropía como creadora de orden. Revista Española de Física, 2006, vol. 20, n. 4, p. 13-19
3. Holdaway, M.J. and Mukhopadhyay, B. (1993) A Re-Evaluation of the Stability Relations of Andalusite: Thermochemical Data and Phase Diagram for the Alumino Silicates. American Mineralogist, 78, 298-315.
4. J.W. Gibbs, "A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces," Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences 2, Dec. 1873, pp. 382–404 (quotation on p. 400).
5. Perrot, Pierre (1998). A to Z of Thermodynamics. Oxford University Press. ISBN 0-19-856552-6.
6. Short Course in Application of Thermodinamics to Petrology and Ore Deposits”, editado por Greenwood 1977.
7. Tolson. G. (2002), La Termodinámica y su relación con la composición química y mineralógica de rocas cristalinas. GEOS, Unión Geofísica Mexicana, A.C.

Capítulo 11

Proceso de dolomitización en sistemas sedimentarios y sus implicaciones termodinámicas

Noé Santillán Piña
Rey Arturo Pedraza Aviles
José Luis Arcos Hernández
Jonathan Abimael Anaya

Sumario

11.1 Introducción
11.2 Mineralogía presente durante la dolomitización
11.3 Condiciones termodinámicas (presión y temperatura) que controlan el proceso de dolomitización
11.4 Reacciones termodinámicas durante el proceso de dolomitización
11.5 Texturas generadas durante la dolomitización, relación con los modelos de dolomitización-estudio de caso
11.6 Porosidad en el proceso de dolomitización
11.7 Conclusiones
11.8 Autoevaluación
11.9 Referencias bibliográficas

11.1 Introducción

El término “diagénesis” fue acuñado por J. Walther en 1893 (Wolf y Chilingarian, 1976; citado por Aguayo, 1988), al referirse a todos los procesos fisicoquímicos que afectan a los sedimentos tras su depósito, mismos que concluyen al iniciarse el metamorfismo, a temperaturas y presiones elevadas (Tucker y Wright,1990). Dichos procesos modifican las condiciones de oxidación-reducción y acidez-alcalinidad del ambiente de depósito pues hacen variar su salinidad, temperatura y presión, provocando la redistribución de espacios entre poros; afectando la porosidad, la permeabilidad y las características capilares de los sedimentos, contribuyendo a la consolidación de la roca sedimentaria (Lucia, 2007). Los procesos diagenéticos adquieren, por tanto, mayor importancia al momento de identificar las fases sucesivas de alteración fisicoquímica que sufrieron los sedimentos. De esta manera es posible reconstruir, conjuntamente con parámetros estructurales y estratigráficos, la historia tectónica evolutiva de las provincias geológicas, haciendo posible predecir los estratos con diferentes permeabilidades en el subsuelo. Los procesos diagenéticos se caracterizan por sus mecanismos de acción y se definen principalmente en seis tipos: cementación, micritización, recristalización, disolución, compactación y dolomitización (Lucia 2007).

La dolomitización es el proceso durante el cual un mineral prexistente (calcita o aragonito - $CaCO_3$ -) es reemplazado por un mineral secundario (dolomita - $CaMg(CO_3)_2$ -), o bien cuando iones de magnesio provenientes de alguna fuente, como el agua de mar, reemplazan a los iones de calcio de la calcita. Si el reemplazamiento es total, se perderán las características texturales y mineralógicas primarias, mientras que si el reemplazamiento es parcial existe la posibilidad de conservar dichas características (Dockal, 1988).

El término “reemplazamiento” se refiere al proceso químico durante el cual la dolomita precipita ocupando el espacio de la calcita existente en estado de disolución. Si durante este proceso ocurre un incremento de volumen del sistema, pero el volumen de calcita no cambia, se hablará de dolomitización de desplazamiento; por lo contrario, si existe aumento de volumen del sistema y el volumen de calcita disminuye debido al reemplazamiento, se presentará una dolomitización por desplazamiento-reemplazamiento. La dolomitización involucra a los tres términos; no obstante, en la literatura se acostumbra usar solo el término “dolomitización por reemplazamiento” o “dolomitización” (Dockal, 1988).

De acuerdo con Machel (2004) la dolomitización tiene que cumplir con tres criterios básicos: (1) Termodinámico: donde deberá existir sobresaturación de dolomita en conjunto con una saturación baja de calcita, (2) Cinético: donde la tasa de formación de la dolomita deberá ser igual o mayor a la taza de calcita en disolución, y (3) Hidrológico: donde existe flujo de agua de larga duración con alto contenido de magnesio (Boggs, 2009).

Entonces, la dolomitización desde el punto de vista termodinámico establece las condiciones necesarias para que el proceso suceda y, en el sentido cinético, nos explica cómo se lleva a cabo el proceso (Dockal, 1988).

Considerando los criterios termodinámicos y cinéticos citados, se asume que la dolomitización es un proceso en dos pasos (disolución-precipitación). Para que ocurra y se mantengan rasgos de la fábrica primaria, la taza volumétrica de precipitación de dolomita deberá ser igual a la taza volumétrica de disolución de la calcita, además de que el proceso de disolución debe acaecer junto con la cristalización de la dolomita. En caso de que la taza volumétrica de dolomita sea menor que la taza volumétrica de la calcita, se desarrollarán vacíos que no conservarán los rasgos primarios (Dockal, 1988).

La precipitación de dolomita y la disolución de calcita están regidas por el comportamiento del magnesio, el calcio y los iones carbonatos, asociados con la solución y el equilibrio constante de ambos minerales; por lo tanto, la precipitación sucede cuando la solución es sobresaturada con respecto a la dolomita y el producto de las actividades iónicas de la solución excede al equilibrio constante del mineral. La disolución, en tanto, ocurre cuando la solución es subsaturada con respecto a la calcita y el producto de las actividades iónicas de la solución es menor que el equilibrio del propio mineral; entonces, el potencial, tanto de la precipitación como de la disolución, depende del equilibrio de la actividad iónica entre ambos procesos. Este equilibrio se establece en función de las condiciones de presión y temperatura. La solubilidad de la calcita se incrementa con el aumento de la presión, la cual es proporcionada por un aumento en la cristalización de dolomita (Dockal, 1988).

Considerando la situación donde la dolomita y la calcita están separadas por un espacio saturado de agua conectado a un sistema poroso, si la solución del poro es sobresaturada con respecto a la dolomita y subsaturada con respecto a la calcita, la taza volumétrica de dolomita excederá a la taza volumétrica de la calcita, entonces, los cristales de dolomita crecerán provocando el retroceso de la calcita, así, el espacio entre los dos minerales se reducirá. Esta reducción requiere de una expulsión de agua del espacio entre los dos minerales provocada por la presión ejercida por el crecimiento de dolomita (fuerzas lineales de cristalización). Este incremento de presión reduce la precipitación de dolomita y aumenta la disolución de calcita; el tamaño del espacio continuará reduciéndose y la presión seguirá creciendo hasta que la tasa volumétrica de dolomita precipitada iguale la tasa volumétrica de la calcita en disolución (Dockal, 1988).

En función de los criterios mencionados, muchos modelos han sido propuestos para dar explicación a los diferentes mecanismos de dolomitización, siendo los más aceptados los modelos de Reflujo (Reflux), Zona de mezcla (Mixing zone), Agua de Mar (Seawater), Sepultamiento (Burial) y Sabkha.

11.2 Mineralogía presente durante la dolomitización

Ningún modelo de dolomitización explica suficientemente todos los aspectos de las rocas que fueron dolomitizadas; por consiguiente, más que enfocarse a una solución u otra, el estudioso debe evaluar los puntos fuertes o débiles de los modelos propuestos (Land, 1982). Es relevante, por tanto, revisar los aspectos más trascendentes de la mineralogía de la dolomita y su química, los cuales generan problemas en todos los modelos y son, ocasionalmente, pasados por alto (Land, 1982).

La unidad estructural básica de todos los minerales carbonatados es el grupo CO_3^{2-}, constituido por átomos de tres oxígenos que forman las esquinas de un imaginario triángulo equilátero centrado por un átomo de carbono. Los enlaces C-O son cortos y propician un acercamiento entre los átomos de oxígeno, por lo que se produce una unidad estructural fuerte (Tucker y Wright,1990). La estructura de los minerales del grupo de la dolomita parte de la estructura de la calcita - $CaCO_3$ -, el cual es un mineral trigonal que presenta capas alternas de CO_3^{2-}, y Ca^{2+}. Los grupos triangulares CO_3^{2-} están rotados 180° en cada capa sucesiva. En el caso de la dolomita la mitad de los átomos de calcio - Ca^{2+} - son sustituidos por átomos de magnesio - Mg^{2+} -, produciendo capas alternas de calcio y magnesio (Pimentel, 2017); esta situación implica un cambio en la longitud y la fuerza de los enlaces, provocando desplazamiento de átomos de oxígeno y afectando la simetría (Tucker y Wright,1990).

La dolomita es un mineral de carbonatos con sistema cristalográfico trigonal (romboedral), cuya fórmula química ideal o estequiométrica es $CaMg\ (CO_3)_2$, donde el calcio y el magnesio poseen proporciones molares iguales (Land 1982; Tucker y Wright,1990), con una relación en masa de 54.26% de $CaCO_3$ y 45.74% de $MgCO_3$ (Martín, 1980). La relación molecular es obtenida dividiendo los porcentajes en masa de ambos componentes por sus respectivas masas molares (Cunnigham, 1935; citado por Martín, 1980); de acuerdo con Martín (1980), estos son 100 para $CaCO_3$ y 84.3 para $MgCO_3$, por lo tanto, la relación molecular es:

$$\frac{54.26}{100} : \frac{45.75}{84.3} \approx \frac{1}{1} = 1$$

El porcentaje en masa de óxidos en la dolomita es el siguiente: 21.9% de *MgO*, 30.4% de *CaO* y 47.7% de CO_2 (Martín, 1980).

La dolomita ideal o estequiométrica consiste en una estructura cristalina de capas de aniones de CO_3^{2-} que se alternan sucesivamente con capas de cationes de calcio y magnesio (*Mg-CO_3-Ca-CO_3-Mg-Ca*). Los aniones presentan una organización triangular con su eje central orientado perpendicularmente al apilamiento de las capas aniones-cationes, que se invierte en cada capa subsecuente (Tucker y Wright,1990) (Figura 11.1).

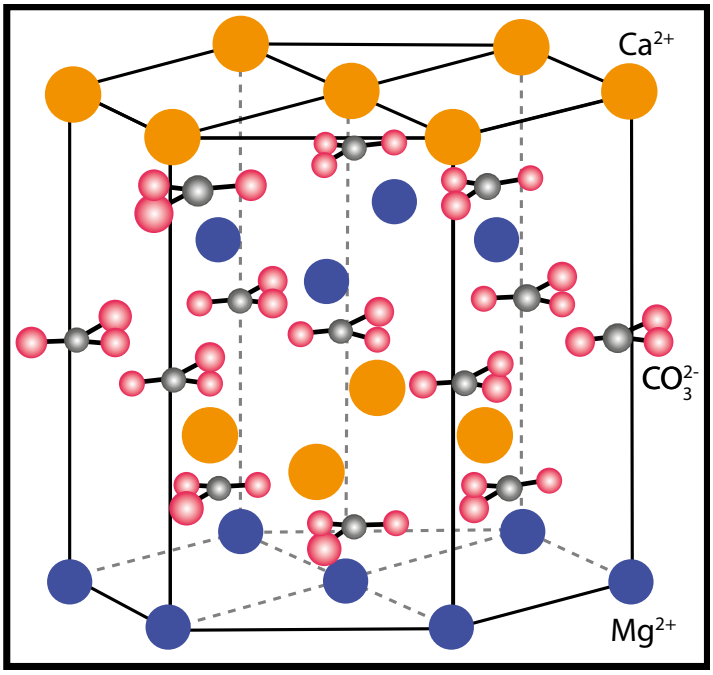


Figura 11.1. Representación gráfica de un cristal de dolomita (Modificada de Land, 1982).

Este arreglo cristalográfico no es propio de la dolomita, puesto que existen minerales con estructuras similares, pero éstos ocupan generalmente, mayor volumen en comparación con la estructura de la dolomita ideal, por tanto, son minerales inestables (Land, 1982). Land en 1985 (citado por Boggs, 2009) describió a la dolomita como el mineral más estable, donde los $CaCO_3$ y $MgCO_3$ pueden combinarse bajo ciertas condiciones.

La dolomita ideal contiene carbonatos de magnesio y calcio a razón 1 a 1, y es muy rara en los registros geológicos; se encuentra escasamente en rocas antiguas y no hay presencia en rocas modernas (Land, 1982). Generalmente la dolomita es rica en *Ca* con un 56% molar y *Mg* en un 44% molar, es decir, no es estequiométrica (Martín, 1980). Reportes de dolomita en la naturaleza se encuentran en el rango de $Ca_{1.16}Mn_{0.84}(CO_3)_2$ a $Ca_{0.96}Mn_{1.04}(CO_3)_2$ (Land, 1985; citado por Boggs, 2009). Con respecto a la dolomita ideal, la dolomita generalmente se encuentra en fase de metaestabilidad (Land, 1982).

Land (1985) señaló que la dolomita más reciente encontrada (Holoceno) es pobremente ordenada y contiene un orden parcial con cristales micrométricos, con agregados más pequeños, todos con orientación similar. Registró numerosos defectos estructurales y grandes variaciones en el contenido de calcio, por lo que la estructura fue forzada a la no homogeneidad (citado por Boggs, 2009).

Desde el punto de vista termodinámico, el mineral de dolomita ideal tiene la energía libre (cantidad de trabajo que un sistema termodinámico puede realizar) más baja posible para cualquier combinación de $CaCO_3$ y $MgCO_3$; por ello es la menos soluble de todas las combinaciones. Cualquier cambio en la estructura o composición elevará la energía libre y, como consecuencia, la solubilidad (Boggs, 2009).

La fase metaestable de la dolomita es más soluble en comparación con la dolomita ideal; no obstante, esta fase tiene el potencial de alcanzar la estabilidad con cambios en su estructura o composición, como el crecimiento de sus cristales, debido principalmente, a que los iones de calcio son más grandes que los iones de magnesio y, al ser remplazados, proporcionan más espacio para dicho crecimiento. Se entiende, así, por qué la dolomita del Precámbrico es mucho más estable que la dolomita del Holoceno (Boggs, 2009).

Conforme a los estudios de Land (1985), las dolomitas del Paleozoico son más ricas en calcio y presentan una fase más estable que el mineral de dolomita del Holoceno, pero siguen siendo metaestables, y se disuelven más rápido que la dolomita ideal; sin embargo, la estabilidad llegará a través del tiempo por disolución-precipitación y alcanzará un estado más ordenado (citado por Boggs, 2009).

11.3 Condiciones termodinámicas (presión y temperatura) que controlan el proceso de dolomitización.

11.3.1 Consideraciones generales.

La energía es la medida del potencial de un sistema para realizar un trabajo y/o intercambiar calor; el trabajo es el proceso durante el cual un sistema sufre un desplazamiento de masa con su entorno, después de aplicar una fuerza. Si se proporciona energía a un sistema, y éste a su vez, libera una cantidad de energía menor a la absorbida, la diferencia se manifiesta como un incremento de energía interna del sistema. Esto da pie a la primera ley de la termodinámica o ley de la conservación de la energía: *"La diferencia entre la cantidad de energía suministrada a un sistema en forma de calor y la energía obtenida del sistema en forma de trabajo, es el cambio producido en la energía interna del sistema*" (García et al., 2007).

De acuerdo con Tolson (2002), la primera ley de la termodinámica puede ser expresada de las siguientes maneras: la energía del universo es constante; la energía no se crea ni se destruye, solo cambia de forma, $\Delta E = q + w$, nada es gratis.

El orden de un sistema depende de si sus átomos se encuentran o no en posiciones fijas en su estructura, por ejemplo, los enlaces de un cristal están formados por mallas cristalográficas con posiciones definidas. Si este cristal es calentado hasta fundirse, sus átomos no tendrán posiciones fijas y podrán moverse libremente con respecto a los átomos vecinos; en fase gaseosa, los átomos se moverán más caóticamente y con mayor libertad (Tolson, 2002). Esta medida del grado de desorden de un sistema está relacionada con la entropía (*S*); permite medir la degradación de la energía y desempeña un papel importante en el estudio de los procesos, el análisis de su viabilidad y la investigación del equilibrio; de hecho, la segunda ley de la termodinámica establece lo siguiente en términos de la entropía; "*La entropía puede crearse, pero nunca destruirse"* (García et al., 2007).

La entropía posee las siguientes propiedades: solo puede variar por intercambio de calor con el ambiente o por producción interna del sistema: si el sistema recibe calor aumentará su entropía; la producción interna de entropía no puede ser negativa; la entropía producida por el sistema será nula solo cuando el proceso sea reversible (García et al., 2007).

Conforme a lo establecido por Tolson (2002), la segunda ley de la termodinámica puede ser expresada de diferentes maneras: todo sistema tiende hacia un estado de equilibrio; la entropía es la flecha del tiempo; el estado de máxima entropía es el más estable para un sistema aislado; la energía del universo es constante y la entropía del universo tiende a maximizarse.

Los conceptos de reversibilidad e irreversibilidad son de suma importancia en el análisis energético de los sistemas. La evaluación de éstos es fundamental para diferenciar un proceso real de uno ideal perfecto.

Supongamos que ocurre una transformación en un sistema aislado, esto implica que $\Delta s \geq 0$. Si en el proceso directo se verifica que $\Delta s = 0$, el inverso será, igualmente, $\Delta s = 0$. De este modo no se viola la segunda ley de la termodinámica y será posible la doble dirección, por lo que se trata de un proceso reversible, es decir, en un proceso directo e inverso se verifica que en el ciclo la variación de la entropía es nula, indicativo de que ocurrieron procesos reversibles; o sea, una vez que se realiza el proceso, éste se puede invertir sin que haya cambios en el sistema o en el ambiente, exigiendo que el proceso reversible sea una sucesión continua de equilibrio termodinámico sin efectos disipativos. La reversibilidad es una idealización, nunca sucede en la realidad, pero es posible aproximarse a ella.

De forma contraria, si el proceso fuera irreversible se observaría que $\Delta s > 0$. El proceso inverso deberá ser $\Delta s < 0$, lo cual contradice la segunda ley de termodinámica y, en consecuencia, la doble dirección de este proceso es imposible, por ello se trata de un proceso irreversible; la irreversibilidad se asocia con todo desequilibrio y con todo proceso espontáneo (García et al., 2007).

Un proceso espontáneo es aquel que sucede sin la ayuda de una fuerza externa y en el cual se incrementa la entropía.

Las bases termodinámicas de los sistemas químicos fueron descritas por J. Willard Gibbs en la segunda mitad del siglo XIX, y fueron aplicadas en la geología a partir de los años 50 del siglo pasado por universidades de los EUA, principalmente en Nueva Inglaterra (Tolson, 2002).

La naturaleza sigue trayectorias de mínima energía en busca del equilibrio. Ejemplifica esta aseveración el sistema H_2O, el cual, a presión ambiente y a temperatura de 10 [°C], la fase estable es la líquida, mientras que para una temperatura de -10 [°C], la fase estable es la sólida. Bajo estas condiciones, tanto el agua como el hielo tienen la mínima energía libre de Gibbs (energía para alcanzar el equilibrio a presión y temperatura constante), a 0 [°C]; la energía libre será la misma para ambas fases y coexisten en equilibrio. Cambios en la presión y temperatura modificarán el valor de la energía libre de las distintas fases (Tolson, 2002).

Las rocas que afloran en la superficie de la Tierra se encuentran a temperaturas y presiones distintas en comparación con las condiciones del tiempo en que cristalizaron, sin embargo, se pueden inferir esas condiciones físicas puesto que quedan registradas en los minerales formadores de las rocas (Tolson, 2002).

Las rocas son sistemas complejos que exhiben variabilidad química; esta variabilidad se expresa mediante distintas paragénesis minerales formadas en las mismas condiciones de presión y temperatura. Lo que se busca en la roca son las mayores cantidades de fases (minerales presentes), para definir las condiciones bajo las cuales se formaron (Tolson, 2002).

Esta definición se realiza a través de la regla de fases de Gibbs, misma que permite determinar los grados de libertad de un sistema en equilibrio, el cual proporciona información del máximo número de fases que pueden coexistir en equilibrio en cualquier sistema (White, 1997).

$$f = c - \emptyset + 2$$

Donde (*f)* son los grados de libertad, (*c*) el número de componentes y (∅) el número de fases.

Ilustra este planteamiento un sistema donde únicamente haya H_2O. Si existen dos fases (líquido y vapor), se trata de un sistema univariante; si existen tres fases (punto triple del agua), estamos ante un sistema invariante. En ambos casos tenemos el valor de la temperatura o de la presión para que suceda. Si tuviéramos solo una fase se necesitaría de dos variables para describir el sistema completamente, ya sea el volumen, la presión o la temperatura. Los grados de libertad no pueden ser menores de cero, de este modo, para un invariante, en un sistema de un componente, pueden coexistir un máximo de tres fases, mientas que en un sistema univariante de un componente solo pueden coexistir dos fases (White, 1997).

Los efectos de los aumentos de presión en fases cristalinas van acompañados por un cambio en los arreglos de los cristales, debido al aumento en la densidad de las mallas atómicas y, por ende, un aumento en el volumen. Los cambios de fase causados por aumento de temperatura coinciden con el aumento de la simetría, ya que hay mayor desorden (Tolson, 2002).

Los procesos de dolomitización son descritos en sentido termodinámico y cinético; la termodinámica establece las condiciones bajo las cuales la dolomitización tiene la posibilidad de suceder, mientras que la cinemática sustenta la forma como se realiza (Dockal, 1988).

La dolomitización es un proceso que ocurre en dos pasos: disolución de la calcita y precipitación de la dolomita, sucediendo ambos de manera simultánea. El reemplazamiento sucede cuando la disolución de calcita es acompañada por el crecimiento de cristales de dolomita. Estos desarrollos son controlados por las actividades del calcio, el magnesio y los iones de los carbonatos en las soluciones asociadas, además del equilibrio constante de ambos minerales (Dockal, 1988).

La disolución de la calcita acontece cuando existe baja saturación en la solución, respecto al mineral, y la actividad iónica en la solución, respecto al mineral, también es menor que su propio equilibrio (Berner, 1971 y Drever, 1988; citados por Dockal, 1988;). La precipitación ocurre cuando la solución es sobresaturada respecto al mineral y la actividad iónica de la solución, respecto al mineral, es mayor a su propio equilibrio (Dockal, 1988). Por lo tanto, el potencial para que exista disolución o precipitación, es la medida de la salida de la actividad iónica a partir del equilibrio constante de cada mineral y las tasas de precipitación y disolución definidas en función de ese potencial (Morse, 1983; citado por Dockal, 1988).

De ahí que, el potencial para que exista precipitación o disolución depende del equilibrio constante de la reacción, la cual está determinada por la presión y la temperatura; la solubilidad de la calcita y la dolomita aumenta con el aumento de la presión, y el crecimiento de cristales provoca una fuerza que incrementa la presión (Dockal, 1988).

11.3.2 Dolomitización por reemplazamiento como sistema

De acuerdo con Dockal (1988), si se considera la situación en la que los minerales de calcita y dolomita se encuentran separados por un espacio llamado "zona de reemplazamiento" (*Replacement Front Zone*), el cual está lleno de una solución acuosa y está conectado al sistema principal de poros (Figura 11.2), y si la solución está sobresaturada con respecto a la dolomita y presenta baja saturación respecto a la calcita, la tasa volumétrica de precipitación de dolomita será mayor que la tasa volumétrica de disolución de la calcita, entonces los cristales de dolomita crecerán provocando la retracción de los cristales de la calcita, por lo que el tamaño de la zona de reemplazamiento (RFZ) disminuirá. Esta disminución requiere una expulsión de agua de la zona de reemplazamiento (RFZ), por lo que será necesario un gradiente de presión, el cual es proporcionado por el crecimiento de cristales de dolomita que ejerce fuerzas lineales de cristalización. Este evento aumenta la presión que se encuentra en la zona de reemplazamiento (RFZ), disminuyendo la taza de precipitación de la dolomita y aumentando la taza de disolución de calcita.

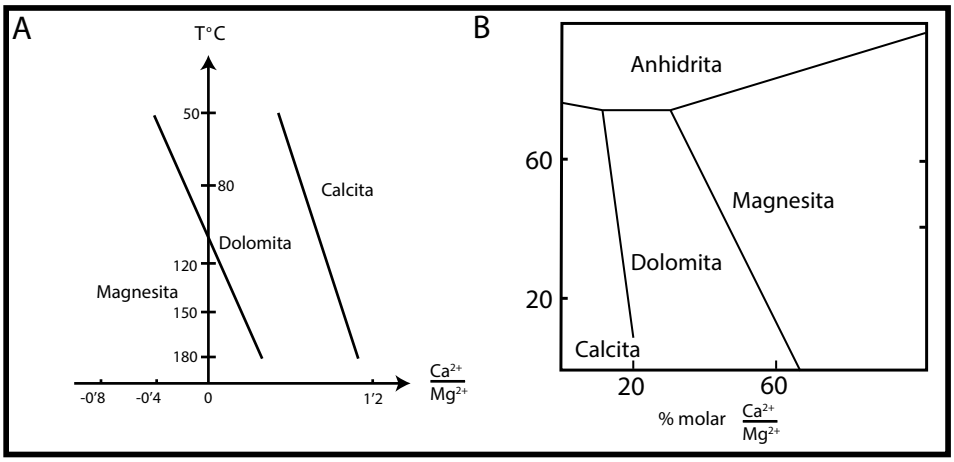


Figura 11.2. Zona de Reemplazamiento (RFZ) y su asociación con la roca (Modificada de Dockal, 1988).

El tamaño de la zona RFZ continuará disminuyendo y la presión aumentando hasta que la tasa volumétrica de precipitación de dolomita sea igual a la tasa volumétrica de disolución de la calcita. La presión alcanzada será aquella en la que ambas tasas volumétricas sean iguales. Las sustancias no carbonatadas contenidas en la calcita no participan el proceso, por lo que son trasferidas a través de la zona de reemplazamiento (RFZ) e incorporadas a los cristales de dolomita. Entonces, la dolomitización por reemplazamiento sucede con el traslado de la zona RFZ a través de la red cristalina de la calcita.

11.3.3 Dolomitización por reemplazamiento y la relación volumétrica

La presencia de señales características de la fábrica primaria, son indicadores de que hubo reemplazamiento de dolomita por calcita. Esto implica que existió un cambio de volumen de dolomita, al mismo tiempo que había cambio de volumen de calcita, pero en sentido opuesto (Dockal, 1988).

$$\Delta V_{dolomita} = -\Delta V_{calcita}$$

Esta ecuación expresa el primer requerimiento para el reemplazamiento de un mineral por otro, es decir, si durante cierto intervalo de tiempo el volumen de calcita perdido por la disolución excede el volumen de dolomita ganado por la precipitación, se desarrollan poros moldeados en la calcita preexistente. Mientras que, si el volumen de calcita perdida por disolución es menor que la dolomita ganada por la precipitación, ésta se abrirá camino a través de los cristales de calcita por desplazamiento mecánico, causando una distorsión en las características de la fábrica (Dockal, 1988).

El cambio en el volumen de los cristales es igual al cambio de volumen molar, siendo éste una constante efectiva para los rangos de temperatura y presión encontradas en los ambientes de formación de las rocas (Dockal, 1988).

11.3.4 Equilibrio termodinámico

Un sistema está en equilibrio termodinámico cuando las propiedades inherentes a esta noción (calor, trabajo, energía interna), permanecen constantes en el tiempo y no existe intercambio de calor, trabajo, ni materia con el ambiente. El equilibrio termodinámico es un concepto que implica equilibrios mecánicos, térmicos y químicos (García et al., 2007).

El mineral dolomita ha sido estudiado, cuando menos, durante los últimos 100 años, aún así, su origen sigue siendo controversial. Los científicos no han podido obtener exitosamente su precipitación. El mineral obtenido, mal ordenado, no presenta estequiometria perfecta en condiciones ambientes actuales (25 [°C] y 1 [atm]). Sin embargo, en los registros geológicos existen casos donde la dolomita es casi estable, lo que ha propiciado numerosas teorías que explican este fenómeno (Boggs, 2009).

El proceso de dolomitización es identificado, en algunas ocasiones, por las señales fósiles que quedan registradas por el reemplazamiento de calcita, el cual sucede a partir del aporte de agua con alto contenido en magnesio, mismo que se va abriendo camino a través de los sedimentos carbonatados, posiblemente por periodos de entre 10 y 100 millones de años. En contraste, existe dolomita que no presenta estos registros, quedando su origen a la especulación (Boggs, 2009).

La precipitación de dolomita y la disolución de la calcita ocurre de diferente modo o mediante diversos procesos, por lo que existen múltiples reacciones, las cuales describen el proceso mismo, pero con tasas diferentes (Reddy et al., 1981; citado por Machel y Mountjoy, 1986).

Entonces, en virtud de que en cada proceso ocurre transferencia de masa a tasas distintas, existe ganancia, pérdida o preservación de volumen. Las condiciones cinéticas en dados casos pueden restar valor a las condiciones termodinámicas, pero seguirán siendo un buen indicativo de los ambientes favorables para que la dolomitización acontezca (Machel y Mountjoy, 1986).

Chilingar et al. (1979) llevaron a discusión múltiples reacciones relacionadas con el tema que nos ocupa, la mayoría representando el mecanismo de reacción de la dolomitización bajo consideraciones termodinámicas que solo consideran la transferencia de masa entre el reactante inicial y el producto final (citado por Machel y Mountjoy, 1986).

Son dos las reacciones químicas más aceptadas para explicar el proceso de dolomitización. La primera fue propuesta por Bissel y Chilingar (1958) y la segunda por Morrow (1982) (citadas por Machel y Mountjoy, 1986).

$$Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-} \rightarrow CaMg(CO_3)_2 \qquad Reacción\ (1)$$

$$(2-x)CaCO_3 + Mg^{2+} + xCO_3^{2-} \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + (1-x)Ca^{2+} \qquad Reacción\ (2)$$

Diversos autores coinciden en que el análisis de la formación de la dolomita debe ser realizado considerando los contenidos de la termodinámica y la cinética. Algunos han propuesto que ciertas dolomitas modernas son producto de precipitaciones primarias, así, la reacción (1) describe la dolomitización por precipitación primaria; sin embargo, se han reportado dolomitas de entre 3 000 a 10 000 años de antigüedad, las cuales obtuvieron un porcentaje molar entre 30 a 50% de $MgCO_3$, y por ello se determinó que eran protodolomitas. Experimentos con isótopos de oxígeno que coexisten con la dolomita y la caliza se han llevado a cabo para comprobar el origen primario de la dolomita. Los datos han sido extrapolados a altas y bajas temperaturas, pero los experimentos han fallado. La importancia de la dolomita primaria está lejos de estar fija (Boggs, 2009).

De acuerdo con Morrow (1982), la reacción (2) involucra la no pérdida ni ganancia de volumen, además de la ganancia o pérdida de porosidad, representando con $x = 0$ el caso ideal que describe el proceso de dolomitización por reemplazamiento (citado por Machel y Mountjoy, 1986).

Desde el punto de vista termodinámico, deben ser consideradas las proporciones de la relación calcio-magnesio $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$, y calcio-carbonatos $\left(\frac{Ca^{2+}}{CO_3^{2-}}\right)$, junto con la temperatura, las cuales definen el campo de estabilidad entre los carbonatos de calcio, $CaCO_3$ y la dolomita, $CaMg(CO_3)_2$, en un sistema calcita-dolomita-agua. En función de esto, la formación de dolomita, termodinámicamente, es favorecida por una baja proporción de la relación calcio-magnesio $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$, una baja proporción de la relación calcio-carbonatos

$\left(\frac{Ca^{2+}}{CO_3^{2-}}\right)$, altas temperaturas y alta salinidad donde existe liberación de CO_2 en los fluidos (Machel, 2004; citado por Boggs, 2009) (Figura 11.3A).

Las fallas de una dolomita bien ordenada estequiométricamente al precipitar del agua de mar, son atribuidas a factores cinéticos como las tasas de cambio en la concentración de reactantes, proporciones $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$, proporciones $\left(\frac{Ca^{2+}}{CO_3^{2-}}\right)$, o salinidad (Machel y Mountjoy, 1986) (Figura 11.3B).

El diagrama de la figura 11.3B permite reconocer que la formación de dolomita por reemplazamiento es favorecida cinéticamente por proporciones bajas de $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$, proporciones bajas de $\left(\frac{Ca^{2+}}{CO_3^{2-}}\right)$, y baja salinidad. Además, puede ser favorecido por altas temperaturas debido a que los límites entre la calcita-dolomita se mueven en función del incremento de la proporción $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$ con incremento de temperatura. De hecho, a temperaturas mayores a 100 [°C] los inhibidores cinéticos se vuelven inefectivos (Machel and Mountjoy, 1986).

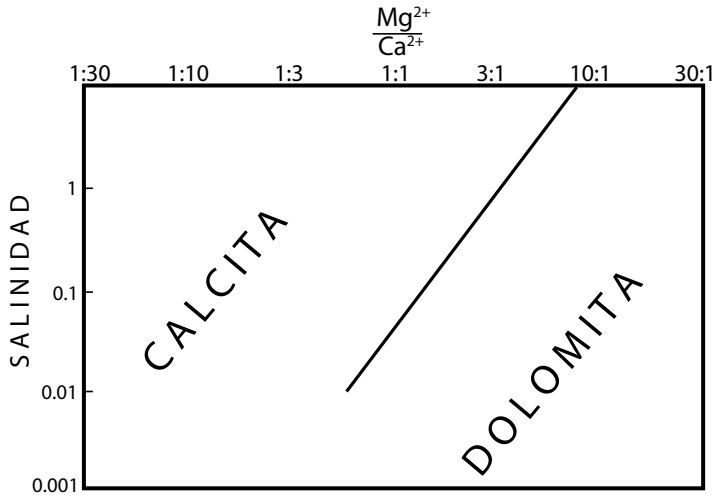


Figura 11.3. Diagramas de estabilidad: A) termodinámicos, B) cinéticos (Modificada de Machel and Mountjoy,1986).

Otros diagramas de equilibrio que deben ser estudiados, son los propuestos por Usdwsky (1967): el primero indica el papel de la relación $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$ y la temperatura de la solución, mostrando que la elevación de ambos factores favorece la estabilidad (Figura 11.4) (citado por Martín, 1980).

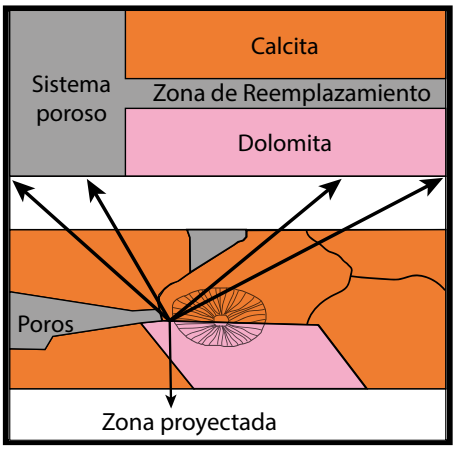


Figura 11.4 *Diagrama de estabilidad calcita-dolomita-magnesita; Temperatura vs Relación* $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$ *(Modificada de Martin, 1980).*

El segundo, indica el desplazamiento del dominio de estabilidad hacia las relaciones bajas de $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$, al aumentar la concentración de sulfatos (Figura 11.5). A conclusiones similares llegaron Rosemberg et al, (1967), quienes establecieron que el aumento de la concentración iónica total permite a la dolomita ser estable para relaciones bajas de $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$ (citado por Martín, 1980).

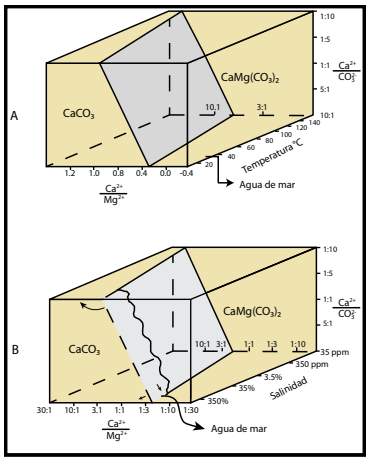


Figura 11.5. Diagrama de estabilidad anhidrita-calcita-dolomita-magnesita (Modificada de Martín, 1980).

Para Folk y Land (1975), el dominio de estabilidad de la dolomita se desplaza hacia valores altos de $\left(\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}\right)$, conforme va aumentando la salinidad (citado por Martín, 1980) (Figura 11.6).

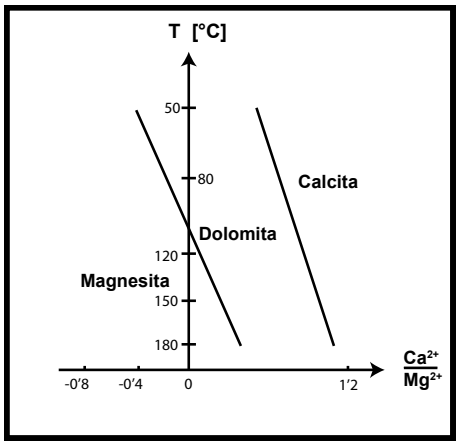


Figura 11.6. Diagrama de estabilidad calcita-dolomita (Modificada de Martín, 1980).

11.4 Reacciones termodinámicas durante el proceso de dolomitización

Para un sistema que evoluciona hacia un estado energético más estable, sin la ayuda de fuerzas externas y en dirección al incremento de la entropía (proceso espontaneo), solo serán posibles las trasformaciones que no aumenten su energía libre (energía disponible para realizar trabajo químico, sin expansión ni compresión), por lo tanto, el sistema se encontrará en equilibrio termodinámico cuando su energía libre sea mínima (García et al., 2007).

Una reacción química de transferencia de masa es el proceso durante el cual una cantidad de sustancia llamada “reactante”, sufre cambios en sus propiedades (reacción), dando origen a otra sustancia llamada “producto”.

Machel y Mountjoy (1986), describen este proceso comparando los reactantes con los productos:

$$(\mathrm{bB} + \mathrm{cC})_{\mathrm{reactantes}} = (\mathrm{dD} + \mathrm{eE})_{\mathrm{productos}}$$

Donde:

$(\mathrm{B, C, D\ y\ E})$ → corresponden a las fases de la reacción química (sólida o líquida)

$(\mathrm{b, c, d, y\ e})$ → corresponde a la cantidad de sustancia (moles) de cada fase.

Durante el proceso de dolomitización acaece una reacción química de transferencia de masa, en la que la sustancia reactante *$CaCO_3$*, sufre cambios en sus propiedades debido a un reemplazamiento por *$MgCO_3$*, dando origen a una sustancia producto *$CaMg(CO_3)_2$*. En esta reacción deberá existir, además, un equilibrio termodinámico, el cual depende del número de fases y componentes del sistema. Este equilibrio resulta del cálculo de la variación de la energía libre (Machel y Mountjoy ,1986).

$$\Delta G_{reacción} = RT \ln \frac{Q}{K} = 0$$

Donde:

R → Constante de gas ideal

T → Temperatura

K → Constante de equilibrio

Q → Cociente de reacción; $Q = \frac{\left(\mathrm{a_D^d\ x\ a_E^e}\right)}{\left(\mathrm{a_B^b\ x\ a_C^c}\right)}$

a → Actividad obtenida de la concentración: $\frac{fase\ (soluto)}{componentes\ en\ el\ sistema\ (disolución)}$

11.4.1 Dolomitización por precipitación (Reacción)

La precipitación de dolomita a partir de agua de mar o de lagos puede ser representada con la siguiente ecuación, la cual corresponde a la reacción química de transferencia de masa (Boggs, 2009).

$$\mathrm{Ca^{2+}}(aq) + \mathrm{Mg^{2+}}(aq) + 2\mathrm{CO_3^{2-}}(\mathrm{ac}) \rightarrow \mathrm{CaMg(CO_3)_2}\,(s) \qquad reacción\ (1)$$

De acuerdo con Tucker y Wright (1990), la constante de equilibrio

deriva de la constante K:

$$\mathrm{K} = \frac{[\mathrm{Ca^{2+}}][\mathrm{Mg^{2+}}][\mathrm{CO_3^{2-}}]^2}{[\mathrm{CaMg(CO_3)_2}]}$$

Los paréntesis indican actividades iónicas de las especies disueltas, mientras que el valor de K a temperaturas bajas, es desconocido, en virtud de que no se ha podido sintetizar la dolomita en estas condiciones; no obstante, algunas líneas de investigación sugieren un valor de K del orden de 1 x 10^{-17} (Tucker y Wright, 1990).

Para determinar si el agua de mar es saturada con respecto a la dolomita, que es la principal condición para que ésta precipite, es necesario conocer el valor de la concentración molar de cada una de las tres especies iónicas (*Ca^{2+}*, *Mg^{2+}*, CO_3^{2-}), sus coeficientes de actividad y el porcentaje de cada especie que se encuentra como ion libre, es decir, flotando en la solución. Conociendo estas cantidades es posible describir el estado de saturación de dolomita en el agua de mar (Blatt et al., 1972; citado por Martín, 1980).

El estudio de esas cantidades permite sustentar que el agua de mar es sobresaturada con respecto a la dolomita, lo cual favorece la precipitación de dicho mineral (Tucker y Wright, 1990).

La ausencia de precipitación de dolomita en agua de mar se debe a factores cinéticos como la nucleación (cristalización a partir de un líquido) de estructuras altamente ordenadas como la dolomita. A bajas temperaturas, el proceso es muy lento y, si existe competencia de *Ca^{2+}* y CO_3^{2-}, la precipitación de dolomita no tiene lugar. Los iones de *Ca^{2+}* y *Mg^{2+}* presentan un comportamiento similar en soluciones acuosas, por lo que es difícil separarlos en diferentes capas de la estructura cristalina, como lo requiere la dolomita; de

aquí que la nucleación de dolomita sea lenta. A altas temperaturas, la energía de los iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} es lo suficientemente grande para que migren a posiciones ordenadas, por lo que, la dolomita precipita fácilmente en laboratorio a temperaturas de varios cientos de grados centígrados (Martín, 1980).

11.4.2 Dolomitización por reemplazamiento (Reacción)

Tucker y Wright (1990), establecieron que la dolomita raramente precipita fuera del agua marina; en estos casos, la mayoría es formada por reemplazamiento de $CaCO_3$. La ecuación que representa este proceso corresponde a la reacción (2), planteada anteriormente. Haciendo $x = 0$, tenemos:

$$2CaCO_3\,(s) + Mg^{2+}(aq) \rightarrow CaMg(CO_3)_2(s) + Ca^{2+}(aq) \qquad Reacción\ (3)$$

La constante de equilibrio K para este proceso se reduce a:

$$\mathrm{K} = \frac{[\mathrm{Mg}^{2+}]}{[\mathrm{Ca}^{2+}]}$$

Hsu (1967) (citado por Tucker, 1990) obtuvo un valor para K de *0.67*, lo que significa que la reacción irá a la derecha y el $CaCO_3$ será dolomitizado en soluciones donde $\frac{(\mathrm{Mg}^{2+})}{(\mathrm{Ca}^{2+})}$ es mayor a ese valor (*0.67*). El agua de mar contiene una proporción $\frac{(\mathrm{Mg}^{2+})}{(\mathrm{Ca}^{2+})}$ de *5.2*, mostrando que la dolomitización por reemplazamiento se presenta favorablemente en ese ambiente (Tucker y Wright, 1990).

De acuerdo con Blatt et al. (1972) (citado por Martín, 1980), el cálculo de la energía libre de la reacción (3) se expresa como:

$$\Delta\mathrm{G}^{\circ} = \text{productos} - \text{reactivos}$$

$$\Delta\mathrm{G}^{\circ} = [(-518.7\ [\mathrm{kcal}]) + (-132.2\ [\mathrm{kcal}])] - [(2)(-269.9\ [\mathrm{kcal}]\ ) + (-108.9\ [\mathrm{kcal}])]$$

$$\Delta\mathrm{G}^{\circ} = -650.9\ [\mathrm{kcal}] - (-648.7\ [\mathrm{kcal}]) = -2.2\ [\mathrm{kcal}]$$

$$\Delta\mathrm{G}^{\circ} = -2.2\ [\mathrm{kcal}]$$

Ajustando el valor de la energía libre con la actividad $\frac{(\mathrm{Mg}^{2+})}{(\mathrm{Ca}^{2+})}$ en agua de mar, el cambio de energía libre se incrementa a *-3.6 [kcal]* debido a que la actividad de los iones de Mg^{2+} es mucho mayor que la actividad de iones de Ca^{2+}, por lo tanto, la dolomitización es favorecida termodinámicamente por el agua de mar, viéndose inhibido el proceso por factores cinéticos (Blatt et al, 1972, citado por Martín 1980).

Para Lippmann (1973) (citado por Tucker, 1990), "La reacción que implica un camino mayor a la dolomitización es donde ambos iones de Mg^{2+} y CO_3^{2-} son proporcionados por el fluido dolomitizante y los iones de Ca^{2+}, precursores de la calcita, están incorporados en la dolomita", por lo que propone una reacción alternativa:

$$\mathrm{CaCO_3(s) + Mg^{2+}(aq) + CO_3(aq) \rightarrow CaMg(CO_3)_2(s)} \qquad reacción\ (4)$$

(citado por Tucker y Wright, 1990).

Por consiguiente, para que la dolomitización sea completa, aparte del ambiente químico apropiado, deberá existir una cantidad inmensa de Mg^{2+} y un eficaz sistema de transporte; este potencial es obtenido principalmente, de las fuentes de aguas marinas, fluidos del subsuelo, agua meteórica o calcitas ricas en Mg (Tucker y Wright, 1990).

"Land (1985), calculó que las condiciones de aporte suficiente de iones de Mg^{2+} para que la dolomitización exista, provienen exclusivamente del agua de mar, ya que la proporción molar de $\frac{(\mathrm{Mg}^{2+})}{(\mathrm{Ca}^{2+})}$ es *5.2*; mientras que para otras proporciones de $\frac{(\mathrm{Mg}^{2+})}{(\mathrm{Ca}^{2+})}$, por ejemplo, agua meteórica, es de *0.44*, no cumpliendo con las condiciones cinéticas para una dolomitización completa" (citado por Tucker y Wright, 1990).

Para los diferentes ambientes de formación de dolomita bajo el proceso de dolomitización, la fuente principal de aporte de iones Mg^{2+} es el agua de mar, siendo necesarias varias modificaciones para que el proceso sea completado (Tucker y Wright, 1990).

En soluciones donde existe baja salinidad y la relación $\frac{(Mg^{2+})}{(Ca^{2+})}$ es 1, existen pocos iones en competencia con los iones de Mg^{2+}. Entonces, las velocidades de cristalización son lentas y se cuenta con tiempo suficiente para que suceda la dolomitización por reemplazamiento. En esta circunstancia es obtenida una dolomita bien ordenada o estequiométrica. En caso contrario, al incrementar la salinidad, aumentará la competencia de iones de Mg^{2+} con otros iones presentes en la solución, dificultando la formación de dolomita ordenada, requiriendo valores más altos de la proporción $\frac{(Mg^{2+})}{(Ca^{2+})}$ (Folk y Land 1975, citado por Martín 1980).

En condiciones de supersalinidad, el mineral formado es pobremente ordenado y no cumple con las condiciones estequiométricas necesarias para ser considerado dolomita (Boggs, 2009).

"El precipitado original de $CaCO_3$ puede ser convertido en dolomita por reemplazamiento parcial de parte del Ca^{2+} por Mg^{2+}. La difusión de iones a bajas temperaturas es un proceso extremadamente lento, incluso a escalas geológicas. La dolomitización no es, pues, una reacción en estado sólido, sino que ocurre por disolución simultánea de $CaCO_3$ y precipitación de dolomita a partir de soluciones acuosas que pasan a través de la roca (Blatt et al, 1972, citado por Martín, 1980).

Martín (1980) concluye que para que exista dolomitización son necesarias las siguientes condiciones:

1. Suministro suficiente de Mg^{2+}.
2. Transporte eficiente de Mg^{2+} a través de la roca caliza.
3. Existencia de un ambiente químico favorable en el cual, aproximadamente, la mitad de Ca^{2+} pueda ser reemplazado por Mg^{2+}.
4. Remoción del Ca^{2+} desplazado.
5. Factor tiempo.

11.5 Texturas generadas durante la dolomitización, relación con los modelos de dolomitización-estudio de caso

El origen de la dolomita es un tema ampliamente discutido en la sedimentología de carbonatos; la petrografía, junto con la geoquímica, han sido disciplinas muy importantes para explicar las fuentes de iones de *Mg*, el mecanismo de suministro de fluidos y los ambientes propicios para que exista el proceso de dolomitización. Simultáneamente, han sido desarrollados múltiples modelos que explican la distribución de dolomitas sobre la Tierra (Warren, 2000; Hao, 2010, citados por Huang et al 2014).

Muchos de los trabajos existentes han abordado el asunto desde un punto de vista macroscópico, el cual, generalmente, acude a una clasificación que considera el tamaño de los cristales (fino o grueso), sin ponderar morfologías y bordes entre los diferentes tipos de cristales. Por ello, el estudio de la textura a nivel microscópico adquiere singular relevancia.

El mecanismo de crecimiento de los cristales de dolomita (morfología y bordes), son controlados por la nucleación y los efectos de crecimiento (Lewis, 1980, citado por Huang et al. 2014).

La textura se refiere a la interrelación de las propiedades fundamentales de una roca, es decir, la forma, tamaño y orientación de los cristales que la conforman, además de su empaquetamiento (Blatt, 1980, citado por Sibley y Greeg, 1987).

11.5.1 Nucleación

Tolson (2002) explicó que la nucleación "es el proceso de formación de centros de cristalización debido a colisiones de átomos. Cuando estos núcleos son pequeños, hay un número de átomos en la superficie del núcleo similar al número de átomos en el centro del núcleo. Los átomos en las porciones centrales del núcleo están rodeados de átomos y son afectados por esfuerzos más o menos balanceados. En cambio, los átomos de la superficie del núcleo cristalino se encuentran con esfuerzos desbalanceados, causados por enlaces químicos desbalanceados por la interfaz entre las dos fases (sólida y líquida). Existe, entonces, cierta competencia entre estos dos estados en las fases tempranas de la nucleación. Sin embargo, al crecer el cristal, el número de átomos centrales y aislados de los efectos de interfaz aumenta como el radio del cristal al cubo, mientras que el número de átomos que quedan en la superficie aumenta como el radio al cuadrado. Esto significa que hay un cierto radio crítico para un núcleo que tiene que ser excedido para que

los átomos centrales con esfuerzos balanceados predominen y que el crecimiento del cristal sea espontáneo".

Existen dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea; la primera sucede cuando la colisión de átomos ocurre en una solución, mientras que la segunda se presenta cuando la colisión de átomos se lleva a cabo sobre un sustrato. Durante el proceso de dolomitización, si existen sustratos adecuados de carbonato de calcio, la nucleación heterogénea es favorecida (Sibley y Gregg, 1987).

11.5.2 Efectos de crecimiento

La tasa de crecimiento y morfología de un cristal es determinada por los factores cinéticos involucrados en la adherencia sobre su superficie de átomos o moléculas. Factores como la rugosidad del cristal en la superficie, se relacionan con la energía libre en dicha superficie (entalpía de formación), así como el grado de saturación y temperatura (Jackson 1958, citado por Sibley y Gregg, 1987).

En un sistema con baja saturación y/o baja temperatura, el crecimiento del cristal ocurrirá por vía de la nucleación, con migraciones laterales tal que el crecimiento se dará en espiral dando origen a cristales con interfaces planares; de otra manera, si el sistema presenta alta saturación y/o alta temperatura (temperatura crítica donde la superficie se vuelve rugosa), el crecimiento acaecerá en función de la adherencia aleatoria de átomos o moléculas, formando interfaces no planares. La temperatura crítica ha sido estimada entre 50 y 100 [°C] (Sibley y Gregg, 1987).

Cuando los cristales son muy pequeños, de orden menor a un micrómetro, pueden presentar apariencias curvas, debido a que la energía libre en la superficie es mayor que la energía libre interna de dicho cristal. De esta manera, la estructura interna afecta la morfología de los cristales (Dowty 1976, citado por Sibley y Gregg, 1987). A medida que un cristal crece, la energía libre de la superficie decrece desarrollando su apariencia.

11.5.3 Tamaño del Cristal

La nucleación y la tasa de crecimiento se incrementan con la temperatura, por lo tanto, la temperatura determina el tamaño del cristal (Genck y Larson, 1972; citados por Sibley y Gregg, 1987).

La tasa de crecimiento del cristal de dolomita se incrementa por encima de la temperatura crítica; en estas condiciones la dolomitización a altas temperaturas puede producir cristales más gruesos en comparación con los cristales asociados a bajas temperaturas, no obstante, no se ha podido cuantificar la relación directa del tamaño del cristal con la temperatura. Una distribución unimodal representa el hecho de existir un solo evento de nucleación combinado con un crecimiento de cristales uniforme, mientras que una distribución polimodal consiste en múltiples eventos de nucleación y variaciones en la tasa de crecimiento de cristales (Sibley y Gregg, 1987).

11.5.4 Texturas

En este contexto, los factores de mayor importancia son la mineralogía de la roca precursora, el tamaño de los cristales, la duración del proceso de dolomitización y la composición de los fluidos dolomitizantes. Desde este punto de vista, los cristales de la dolomita por reemplazamiento (dolomitización) presentan texturas anhedrales o ehuhedrales-subhedrales, con los términos xenotópico e idiotópico, respectivamente, haciendo referencia al tipo de mosaico (Tucker y Wright, 1990) (Figura 11.7).

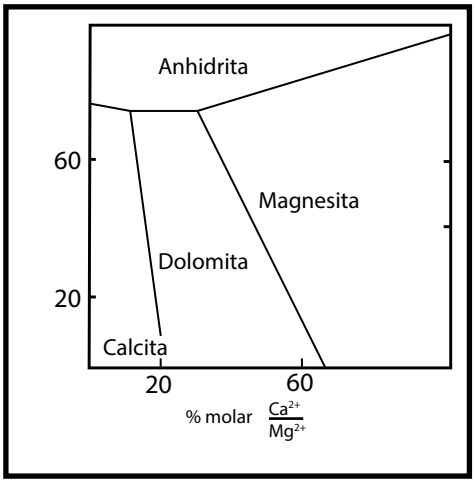


Figura 11.7. A) Textura planar subhedral, B) Textura planar euhedral, C) Textura no planar (tomada de Sibley y Gregg, 1987).

Sibley y Gregg (1984) (citado por Tucker y Wright, 1990) sugieren que la temperatura a la que los cristales crecen es un factor importante; observaron, asimismo, que las texturas xenotópicas son propias de las dolomitas del pre-Cenozoico, mientras que las texturas idiotópicas son comunes en todas las edades.

A partir de la teoría de los efectos de crecimiento cristalino, se sustenta que, a temperaturas bajas los cristales presentan una superficie lisa, formando mosaicos constituidos por cristales euhedrales o subhedrales, mientras que por encima de una temperatura crítica, los cristales presentan una superficie áspera, constituyendo un mosaico de cristales anhedrales. La temperatura crítica para la dolomita está entre los 50 y 100 [°C], por lo que las dolomitas xenotópicas deberán ser el resultado de dolomitización por enterramiento de caliza o de la recristalización del enterramiento de dolomita cercana a la superficie (Sibley y Gregg, 1984; citado por Tucker y Wright, 1990).

Sibley y Gregg (1984, 1987) (citados por Huang, 2014) sugieren que la forma de los cristales es controlada por crecimiento cinético, el cual es afectado por la temperatura. La frontera de la temperatura de formación de dolomita planar y no planar está en un rango de 50–60 [°C].

Así, en algunos casos la textura es un buen indicador de la temperatura diagenética, proporcionando una aproximación de las condiciones de la dolomitización o en las que la dolomita precipitó.

Además de la temperatura que afecta la textura de la dolomita, el estado de saturación de fluidos es igualmente importante: cuando la saturación de Mg es alta, la dolomitización será penetrativa y todos los componentes de la roca preexistente serán reemplazados; al contrario, si la saturación de Mg es baja, los componentes más susceptibles (aragonito, calcita cristalina pobre en Mg) de la roca prexistente serán dolomitizados. Entonces, para describir completamente las texturas de la dolomita, deberá prestarse atención a la matriz, huecos y estado de preservación de aloquímicos, en términos de si están no reemplazados (parcial o completamente) o en moldes, y si el reemplazamiento es mimético o no (Sibley y Gregg, 1987).

11.5.5 Estudio de caso

La relación entre textura y temperatura en la formación de dolomita, fue analizada y detallada en un artículo publicado por Huang et. al. en 2014, en el que reportan estas relaciones a partir de estratos del Pérmico-Triásico en la cuenca de Sichuan-China y del Paleozoico Inferior en la cuenca de Tarim-China.

De acuerdo con la clasificación textural propuesta por Sibley y Gregg (1987), en las secuencias fueron obtenidas muestras con fábrica bien preservada, pobremente preservada y fábrica destruida; la morfología del cristal fue descrita como euhedral, subhedral y/o anhedral y, conforme a la forma de curvatura de sus contornos, como planares o no planares.

La dolomita con fábrica bien preservada fue encontrada en las secuencias del Pérmico- Triásico de la cuenca de Sichuan y del Paleozoico Inferior de la cuenca de Tarim, en donde fueron identificadas dolomitas de cristales finos y gruesos. Los cristales gruesos mostraron textura planar euhedral a subhedral, mientras

que los cristales finos mostraron textura anhedral. Los mecanismos de formación de estas dolomitas se atribuyen a modelos de sabkha donde existen condiciones de hipersalinidad y de modelos de reflujo donde existe un enterramiento somero, dando indicio de que la diagénesis en estos modelos sucedió a temperatura atmosférica y en un escenario penecontemporáneo (en las condiciones iniciales de depósito) (Su et al., 2004; Wei et al., 2005; Huang et al., 2009; Wang et al., 2010; citados por Huang, 2014). Desde el punto de vista termodinámico, la taza alta de $\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$ en los fluidos dolomitizantes, supera las barreras cinéticas.

La dolomita con fábrica pobremente preservada o destruida fue observada en las secuencias del Pérmico-Triásico de la cuenca de Sichuan y del Paleozoico Inferior de la cuenca de Tarim; fueron identificadas dolomitas cristalinas que incluyen textura planar subhedral a euhedral y textura no planar anhedral. Las dolomitas con fábrica pobremente preservada contienen oolitos originales de la fábrica de la caliza precursora, que consisten en cristales planares subhedrales a euhedrales. Fueron medidos los fluidos de inclusión en fase líquida-gaseosa en las texturas euhedrales, y de los resultados de tal medición se infiere que la dolomitización se desarrolló a bajas temperaturas, evento característico de la cristalización de carbonatos a bajas temperaturas también (Liu et al., 2004; Chen and Ge, 2010: citados por Huang et al., 2014).

Si el reemplazamiento sucedió debido a precipitación-disolución, lo cual ocurre a elevadas temperaturas, los fluidos de inclusión (líquidos) son fácilmente encontrados, sin embargo, una única fase (líquida) no es fácilmente transformada a una bifase con diagénesis subsecuente. Debido a la baja dureza y fragilidad de los minerales carbonatados, los fluidos de inclusión líquidos o líquidos-gaseosos pueden fácilmente filtrase durante un evento geológico al que la roca fue sometida. En este caso, la dolomita resultó de ambientes de reflujo en un contexto hipersalino a temperaturas de 50–60 [°C], el cual representa un ambiente diagenético de enterramiento (Gregg and Sibley, 1984, 1987; Su et al., 2004; Wei et al., 2005; Huang, 2010; Wang et al., 2010; citados por Huang 2014). Desde el punto de vista termodinámico, una taza alta de $\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$ en los fluidos dolomitizantes supera las barreras cinéticas, mientras que la temperatura no tiene muchas implicaciones (Machel, 2004; Huang, 2010; citados por Huang, 2014).

En la dolomita con cristales anhedrales no planares, la fábrica original ha sido destruida y presenta cristales grandes y abundante fluido de inclusión en fase líquida-gaseosa. La ausencia de organismos en evaporitas y abundantes organismos estenohalinos indican que el fluido dolomitizantes no fue proporcionado por el mar. Desde el punto de vista termodinámico, las elevadas temperaturas podrían ser el factor de que exista la dolomitización, superando la barrera cinética.

11.6 Porosidad en el proceso de dolomitización

El reemplazamiento de caliza por dolomita fue propuesto por Eli de Beaumont (1837). A partir de esa fecha, el estudio de la porosidad en las dolomitas ha recibido considerables atenciones y muchas teorías han sido establecidas (Landes, 1946; Weyl, 1960; Morrow, 1882; Sun, 1995; Lucia, 2004; Zhang et al., 2010; citados por Guangwei et al., 2015).

Aquí sustentamos que la porosidad tiene un de origen diagenético y puede ser de dos tipos: sindolomitización (porosidad desarrollada durante la dolomitización) y posdolomitización (porosidad desarrollada después de la dolomitización) (Guangwei et al., 2015).

Los mecanismos de porosidad sindeposicional incluyen el reemplazamiento mol a mol, volumen por volumen y disolución de calcita microcristalina.

11.6.1 Reemplazamiento mol a mol

Cuando el $CaCO_3$ es reemplazado por dolomita, los iones de magnesio se incorporan a la red cristalina y los iones de calcio son expulsados. Esto puede ser observado en la siguiente reacción (Tucker y Wright, 1990).

$$2CaCO_3\,(s) + Mg^{2+}(aq) \rightarrow CaMg(CO_3)_2(s) + Ca^{2+}(aq)$$

Los iones de magnesio son más pequeños en comparación con los iones de calcio, por lo que existe pérdida de volumen en el mineral, provocando un incremento en la porosidad.

Sin embargo, el reemplazamiento molecular ha sido un asunto muy debatido, ya que en el sistema únicamente se considera al magnesio y se ignora la presencia de los carbonatos (Lucia, 2004; citado por Guangwei et al., 2015). Los iones de calcio liberados de $CaCO_3$ son sacados de algún sitio de la reacción para adecuar un ambiente propicio para la precipitación de dolomita (Tucker y Wright, 1990).

Los modelos de dolomitización son, generalmente, sistemas abiertos o semiabiertos (Land, 1982; Warren, 2000; citados por Guangwei et al., 2015), y la fuente de iones de CO_3^{2-} transportados junto con los iones magnesio en el fluido dolomitizante, es inevitable (Lucia, 2004; citado por Guangwei et al., 2015). Esto sugiere que los iones de CO_3^{2-} deben ser adheridos diagenéticamente al sistema durante el proceso de dolomitización (Lucia y Major, 1994; citados por Guangwei et al., 2015), por lo que la ecuación correcta es la siguiente (Lippman, 1973; citado por Guangwei et al., 2015):

$$\mathrm{CaCO_3(s)} + \mathrm{Mg^{2+}(aq)} + CO_3^{2-}(\mathrm{aq}) \rightarrow \mathrm{CaMg(CO_3)_2(s)}$$

Donde el volumen del mineral incrementa 75 %, implicando un decrecimiento de la porosidad. De aquí resulta que el incremento o decremento de la porosidad, durante la dolomitización, depende de la composición del fluido dolomitizante (Saller y Henderson, 1998; citado por Guangwei et al., 2015).

11.6.2 Reemplazamiento volumen por volumen

El reemplazamiento de caliza por dolomita no genera cambios de volumen (Dockal, 1988). En este caso la, porosidad de la dolomita será inherente a partir de la caliza precursora

11.6.3 Disolución de calcita microcristalina

La dolomitización es un proceso donde la dolomita precipita simultáneamente a la calcita o aragonito en disolución. Por consiguiente, la porosidad es controlada por las diferentes tasas de precipitación y disolución (Landes, 1946; citado por Guangwei et al., 2015). En un escenario tardío de dolomitización, la porosidad es el resultado del exceso de disolución sobre la precipitación (Landes,1946; Sun, 1992; Purser et al., 1994; Machel, 2004; Wendte, 2006; citados por Guangwei et al., 2015), debido a que la precipitación de dolomita, a partir del fluido, será poco saturada con respecto a la caliza precursora (Land, 1991; Machel, 2004).

11.7 Conclusiones

El reemplazamiento de calcita por dolomita requiere, simultáneamente, de la disolución de calcita y de la precipitación de dolomita. Esto sucede en la llamada “zona frontal de reemplazamiento”, la cual es parte del sistema poroso de la roca precursora, la que, a su vez, contiene una solución acuosa saturada de dolomita. La tasa volumétrica de solución de calcita deberá ser igual a la traza volumétrica de precipitación de dolomita. La precipitación ocurre cuando la actividad iónica de la solución sobresaturada es mayor a la actividad iónica de la propia dolomita y la disolución ocurre cuando la actividad iónica de la solución subsaturada de calcita es menor a la actividad propia de la calcita. La precipitación de dolomita propicia un aumento sucesivo en la presión en la zona frontal de reemplazamiento, incrementando la tasa de disolución de calcita y provocando un decremento en la precipitación de dolomita, hasta que ambas tasas sean iguales.

Todo este proceso ocurre bajo ciertas condiciones, sin las cuales no ocurrirá. Dichas condiciones pertenecen a las áreas de la termodinámica, la cinética y a la hidrología. Las condiciones termodinámicas indican las condiciones de saturación para que el proceso suceda; las condiciones cinéticas establecen las forma en cómo se lleva el proceso y las condiciones hidrológicas indican la cantidad de flujo de agua necesario para que el proceso suceda.

La dolomita ideal o estequiométrica deberá tener una proporción de calcio y magnesio uno a uno; cualquier otra combinación dará origen a un mineral inestable, aunque con el tiempo alcanzará el equilibrio, es decir, un estado de mínima energía. Esto indica que la dolomitización es un proceso espontáneo (incremento de la entropía del sistema) e irreversible.

Para que la dolomitización suceda debe existir suministro suficiente de Mg^{2+}, transporte eficiente de Mg^{2+} a través de la roca caliza, un ambiente químico ideal para que la mitad de Ca^{2+} sea reemplazado por Mg^{2+}, la remoción de Ca^{2+} desplazado y tiempo, por supuesto.

La textura de la dolomita proporciona información suficiente para prefigurar las condiciones bajo las cuales se formó el mineral y, de esta manera, interpretar su ambiente de depósito. Como las texturas son influenciadas principalmente por la temperatura, podemos entender y explicar los mecanismos de formación de las dolomitas. La porosidad de la dolomita tiene que ver con la forma en la que ocurrió el reemplazamiento, ya sea mol por mol (donde se incrementa un 75% la porosidad en relación a la roca precursora), volumen por volumen (donde la porosidad será similar a la porosidad de la roca precursora) y, por último, cuando existen tasas diferentes de precipitación y disolución (generalmente en escenarios tardíos de dolomitización), donde existe un aumento de porosidad debido al exceso de disolución sobre la precipitación.

11.8 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. Procesos fisicoquímicos que afectan a los sedimentos tras su depósito favoreciendo su transformación a roca sedimentaria, concluyendo antes del inicio del metamorfismo a temperaturas y presiones elevadas.
   a) Diagénesis
   b) Reducción
   c) Oxidación
   d) Disolución

2. ¿Cuáles son los criterios que deberá cumplir la dolomitización para que esta suceda?
   a) Físico, químico, hidrológico
   b) Termodinámico, cinético e hidrológico
   c) Suficiente agua, presión y temperatura
   d) Presión, temperatura, calor

3. La dolomitización ocurre en base a los siguientes dos procesos:
   a) Oxidación-Reducción
   b) Presión-Temperatura
   c) Porosidad-Volumen
   d) Disolución-Precipitación

4. Minerales involucrados en el proceso de dolomitización:
   a) Dolomita y aragonita
   b) Calcita y aragonita
   c) Dolomita y calcita
   d) Calcita y carbonatos

5. Sistema cristalográfico de la dolomita:
   a) Trigonal romboedral
   b) Ortorrómbico
   c) Tetragonal
   d) Cúbico

6. Sistema cristalográfico de la calcita:
   a) Ortorrómbico
   b) Tetragonal
   c) Trigonal
   d) Cúbico

7. La dolomita estequiométrica o ideal posee la energía libre más baja posible, cualquier cambio en esta elevará su energía y por lo tanto elevará su:
   a) Solubilidad
   b) Disolubilidad
   c) Presión
   d) Temperatura

8. La dolomitización es un proceso en dirección al incremento de la entropía, por lo tanto, ¿es un proceso?:
   a) Reversible, espontáneo
   b) Irreversible, espontáneo
   c) Expansión, compresión
   d) Presión, Temperatura

9. Las rocas son sistemas complejos que exhiben variabilidad química, esto se expresa mediante distintas paragénesis formadas bajos las mismas condiciones de presión y temperatura; ¿al buscar las mayores cantidades de fases (minerales presentes) en una roca que es lo que se pretende?
   a) Obtener le reacción química del proceso
   b) Obtener la edad del afloramiento
   c) Determinar el equilibrio químico
   d) Obtener las condiciones de formación

10. Los aumentos de presión en las fases cristalinas producen cambio en los arreglos de los cristales, ocasionando:
    a) Aumento de volumen
    b) Disminución de volumen
    c) Aumento de simetría
    d) Disminución de simetría

11. Durante el proceso de dolomitización por reemplazamiento se lleva a cabo una reacción química de transferencia de masa, donde la sustancia reactante "$CaCO_3$", sufre cambios en sus propiedades debido a un reemplazamiento por "$MgCO_3$", dando origen a una sustancia producto $CaMg(CO_3)_2$; cabe mencionar que en esta reacción deberá existir además un equilibrio termodinámico, por lo tanto, la variación de la energía libre aproximada será:
    a) 2 [kcal]
    b) -3 [kcal]
    c) -1 [kcal]
    d) -2 [kcal]

12. La relación entre la forma, tamaño y orientación de los cristales de una roca se refiere a:
    a) Tipo de roca
    b) Morfología
    c) Textura
    d) Empaquetamiento

13. En un sistema con baja saturación y/o baja temperatura, el crecimiento del cristal será por vía de la nucleación, con migraciones laterales tal que el crecimiento será en espiral dando origen a cristales con interfaces:
    a) Planares
    b) No planares
    c) Curvas
    d) Rugosas

14. Si el sistema presenta alta saturación y/o alta temperatura (temperatura crítica donde la superficie se vuelve rugosa), el crecimiento será en función de la adherencia aleatoria de átomos o moléculas, formando interfaces:
    a) Planares
    b) No planares
    c) Curvas
    d) Rugosas

15. ¿Son factores que intervienen en la textura de la dolomita?
    a) Temperatura, saturación de magnesio y energía interna
    b) Presión, temperatura y volumen
    c) Aloquímicos presentes
    d) Fábrica y fluidos dolomitizantes

16. A temperaturas bajas los cristales presentan superficies:
    a) Rugosas
    b) Curvas
    c) Lisas
    d) Ásperas

17. A temperaturas altas los cristales presentan superficies:
    a) Rugosas
    b) Curvas
    c) Lisas
    d) Ásperas

18. Cuando existe reemplazamiento de iones de dolomita, sobre los iones de calcio que son expulsados, este proceso es llamado:
    a) Reemplazamiento mol a mol
    b) Reemplazamiento volumen a volumen
    c) Reemplazamiento desplazamiento
    d) Reemplazamiento secundario

19. La porosidad es controlada por las diferentes tasas de precipitación y disolución: en un escenario tardío de dolomitización, ¿cómo se comporta dichas tasas?
    a) Exceso de precipitación sobre disolución
    b) Exceso de disolución sobre precipitación
    c) Tasas iguales de disolución y precipitación
    d) Tasas desiguales de disolución y precipitación

20. En un escenario tardío de dolomitización, ¿cómo se comporta la porosidad?
    a) Disminuye debido al exceso de disolución sobre la precipitación
    b) Aumenta debido al exceso de precipitación sobre la disolución
    c) Disminuye debido al exceso de precipitación sobre la disolución
    d) Aumenta debido al exceso de disolución sobre la precipitación

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿En qué consiste el proceso de la dolomitización?
2. Menciona la diferencia entre dolomitización por reemplazamiento y dolomitización por desplazamiento-reemplazamiento
3. ¿Qué es la dolomita ideal o estequiométrica y cuál es su relación con la energía libre?
4. Describe la estructura cristalina de la dolomita ideal.
5. ¿Qué establecen los criterios involucrados en el proceso de dolomitización?
6. ¿Cómo se lleva a cabo el proceso de la dolomitización?
7. Describe el proceso de dolomitización como una reacción química.
8. ¿Cuál es la fuente ideal que proporciona el suficiente magnesio para que suceda la dolomitización?
9. Enlista los requerimientos para que exista la dolomitización:
10. ¿Cuál es la relación entre la textura presente en la dolomita y la dolomitización?
11. Explica el origen de la porosidad en las dolomitas debido al proceso de dolomitización.

Respuestas a las preguntas de opción múltiple

1. a)	8. b)	15. a)
2. b)	9. d)	16. c)
3. d)	10. a)	17. d)
4. c)	11. b)	18. a)
5. a)	12. c)	19. b)
6. c)	13. a)	20. d)
7. a)	14. b)	

Respuestas a las preguntas abiertas.

1. La dolomitización es el proceso donde un mineral preexistente (calcita o aragonito, $CaCO_3$), es reemplazado por un mineral secundario (dolomita, $CaMg(CO_3)_2$, o bien donde iones de magnesio provenientes de alguna fuente como el agua de mar reemplazan a los iones de calcio de la calcita.
2. La dolomita precipita ocupando el espacio de la calcita existente en estado de disolución; si durante este proceso ocurre un incremento de volumen del sistema, pero el volumen de calcita no cambia, se hablará de dolomitización de desplazamiento, de forma contraria si existe aumento de volumen del sistema y el volumen de calcita disminuye debido al reemplazamiento, se hablará de dolomitización por desplazamiento-reemplazamiento.
3. La dolomita ideal es un mineral de carbonatos, con sistema cristalográfico trigonal (romboedral), su fórmula química es $CaMg\ (CO_3)_2$, donde calcio y magnesio tienen proporciones molares

iguales (1:1), con una relación en peso de 54.26% de $CaCO_3$ y 45.74% de $MgCO_3$. La dolomita ideal tiene la energía libre más baja posible para cualquier combinación de $CaCO_3$ y $MgCO_3$, por lo tanto, es la menos soluble de todas las combinaciones. Cualquier cambio en la estructura o composición elevará la energía libre y por la tanto la solubilidad.

4. Es una estructura cristalina de capas de aniones de CO_3, que se alternan sucesivamente con capas de cationes de calcio y magnesio (*Mg-CO_3-Ca-CO_3-Mg-Ca*), los aniones son de forma triangular con su eje central orientado perpendicularmente al apilamiento de las capas aniones-cationes, y se invierte en cada capa subsecuente.
5. Desde el punto de vista termodinámico establece las condiciones tales que el proceso suceda y en el sentido cinético nos explica cómo se lleva a cabo el proceso.
6. La dolomitización es un proceso de dos pasos, disolución de calcita y precipitación de dolomita, ambos sucediendo al mismo tiempo; el reemplazamiento se presenta cuando la disolución de calcita es acompañada del crecimiento de cristales de dolomita; la disolución de la calcita ocurre cuando existe baja saturación en la solución respecto al mineral y la actividad iónica en la solución con respecto al mineral es menor que el equilibrio del propio mineral; la precipitación ocurre cuando la solución es sobresaturada respecto al mineral y la actividad iónica de la solución respecto al mineral es mayor al equilibrio del propio mineral. De ahí que, el potencial para que exista precipitación o disolución depende del equilibrio constante de la reacción, la cual está en función de la presión y temperatura; la solubilidad de la calcita y dolomita aumenta con el aumento de la presión, en donde el crecimiento de cristales provoca una fuerza que incrementa la presión.
7. Durante el proceso de dolomitización se lleva a cabo una reacción química de transferencia de masa, donde la sustancia reactante $CaCO_3$, sufre cambios en sus propiedades debido a un reemplazamiento por $MgCO_3$, dando origen a una sustancia producto $CaMg(CO_3)_2$; cabe mencionar que en esta reacción deberá existir además un equilibrio termodinámico.

$$\mathrm{CaCO_3(s)} + \mathrm{Mg^{2+}(aq)} + CO_3^{2-}\mathrm{(aq)} \rightarrow \mathrm{CaMg(CO_3)_2(s)}$$

8. Para que la dolomitización sea completa, aparte del ambiente químico apropiado, deberá existir una cantidad inmensa de Mg^{2+} y un eficaz sistema de transporte; este potencial se obtiene principalmente de las fuentes de aguas marinas, fluidos del subsuelo, agua meteórica o calcitas ricas en Mg^{2+}
9. Suministro suficiente de Mg^{2+}

   Transporte eficiente de Mg^{2+} a través de la roca caliza.

   Proporcionar un ambiente químico favorable en el cual aproximadamente la mitad de Ca^{2+} pueda ser reemplazado por Mg^{2+}.

   Remover el Ca^{2+} desplazado.

   El factor tiempo.
10. A partir de la teoría de los efectos de crecimiento cristalino, a temperaturas bajas los cristales presentarán una superficie lisa; con lo que los mosaicos de cristal serán euhedrales o

subhedrales, mientras que por encima de una temperatura crítica los cristales presentarán una superficie áspera; presentando un mosaico de cristales anhedrales. Por lo tanto, en algunos casos la textura será un buen indicador de la temperatura diagenética, y nos proporciona una idea de las condiciones de la dolomitización o en la que la dolomita precipitó y de esta forma poder entender los mecanismos de formación de dolomitas.

11. La porosidad de origen diagenético desarrollada durante la dolomitización, se lleva a cabo de la siguiente forma: durante el reemplazamiento, los iones de magnesio son más pequeños que los iones de calcio; por lo que existe pérdida de volumen de calcita provocando un incremento en la porosidad, de otra forma un exceso de disolución sobre la precipitación genera un incremento de porosidad; en menor caso la porosidad es inherente a la roca precursora.

11.9 Referencias bibliográficas

1. Aguayo Camargo, Joaquín Eduardo (1988). Procesos sedimentarios y diagenéticos recientes y su importancia como factores de interpretación de sus análogos antiguos. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Tomo 49, N° 1-2, pp 19-44.
2. Boggs, Sam Jr. (2009). Dolomites in petrology of sedimentary rocks (pp. 382-407). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511626487.011
3. Dockal, James A. (1988). Thermodynamic and kinetic description of dolomitization of calcite and calcitization of dolomite (Dedolomitization). Carbonates and evaporites, vol. 3, pp 125-141.
4. García, Carmona Jonás; Correa, López María de Jesús; Rojas, Figueroa Romeo Antonio; Martínez, Ibarra Ricardo (2016). Porosidad asociada a dolomitización en yacimiento del Kimmeridgiano del activo de producción Ku Maloob Zaap. Ingeniería Petrolera, vol. 56, N° 3, pp 141-152.
5. García T. Javier; Querol A. Enrique; Montes V. J. María (2007). Termodinámica aplicada a los recursos minerales. Madrid. Red DESIR. ISBN 84-95063-40-9
6. Guangwei Wang; Pingping Li; Fang Hao; Huayao Zou; Xinya Yu (2015). Dolomitization process and implications for porosity development in dolostone: A case study from the lower Triassic Feixianguan Formation, Jiannan area, Eastern Sichuan Basin, China. Journal of Petroleum Science and Engineering, vol 131, pp 184–199. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.04.011
7. Huang Sijing; Huang Keke; Lü Jie; Lan Yefang (2014). The relationship between dolomite textures and their formation temperature: a case study from the Permian-Triassic of the Sichuan Basin and the Lower Paleozoic of the Tarim Basin. Petroleum Science, vol 11, pp 39–51. https://doi.org/10.1007/s12182-014-0316-7
8. Land, Lynton S. (1982). Dolomitization. American association of petroleum geologist. Ed. Course Series. 24
9. Lucia, F. Jerry (2007). Carbonate Reservoir Characterization an integrated approach. Springer Berlin Heidelberg New York. 2da edition. Pag. 217-230.
10. Machel, Hans G.; Mountjoy, Eric W. (1986). Chemistry and environments of dolomitization. Earth Sience Reviews, 23, 175-222. Marzo 2020, De Elsevier Science Publishers Base de datos.
11. Martín, Martín José Manuel. (1980). Las Dolomías De Las Cordilleras Béticas. Tesis doctoral. Granada-España: Universidad de Granada.
12. Ordoñez, Juan J. (2011). Aguas subterráneas-Acuíferos. Cartilla técnica. Lima-Perú. Sociedad Geográfica de Lima.
13. Pimentel, Guerra Carlos. (2017). Síntesis y reactividad de minerales del grupo de la dolomita y fases análogas. Tesis doctoral. Madrid-España: Universidad Complutense de Madrid.
14. Sibley, Duncan F.; Gregg, Jay M. (1987). Classification of dolomite rock textures. Sedimentary petrology, vol. 57 núm. 6, pp. 967-975
15. Tolson, Gustavo (2002). La termodinámica y su relación con la composición química y mineralógica de rocas cristalinas. GEOS, Unión Geofísica Mexicana, Vol. 22, 18-36.
16. Tucker, Maurice E.; Wright, V. Paul. (1990). Carbonate Sedimentology (pp. 365-400). Oxford: UK: Blackwell Science Ltd.
17. White, M. William. (1997). Geochemistry. Cornell University. John Hopkins University Press.

Capítulo 12

Isótopos, fraccionamiento isotópico y termodinámica

Rosalía Guerrero Arenas
Eduardo Jiménez Hidalgo

Sumario

12.1 Introducción
12.2 Fundamentos de Química
12.3 Termodinámica y fraccionamiento isotópico
12.4 Aplicaciones en las Ciencias de la Tierra
12.5 Conclusiones
12.6 Autoevaluación
12.7 Referencias bibliográficas

12.1 Introducción

Uno de los avances más importantes en la Química fue el descubrimiento de los isótopos y las diversas aplicaciones que tienen en ciencias, como la Física, la Geología, la Medicina, la Ingeniería o la Biología, por nombrar algunas. El término "isótopo" fue acuñado por Frederick Soddy, y proviene de los vocablos latinos *isos* (igual) y *topos* (lugar o posición), así que isótopo etimológicamente significa "en la misma posición", en referencia al lugar que ocupan en la tabla periódica de los elementos (Meier-Augenstein, 2018).

El objetivo de este capítulo es describir las generalidades de los isótopos, sus tipos y algunas de sus aplicaciones, especialmente en las disciplinas ligadas a las Ciencias de la Tierra. Asimismo, abordaremos la relación de los isótopos con algunos aspectos de la Termodinámica.

12.2 Fundamentos de Química

Antes de abordar las generalidades y particularidades de los procesos en los que los isótopos intervienen, es pertinente repasar conceptos básicos, como los átomos, sus componentes, isótopos, isótonos e isóbaros. Igualmente, serán revisadas las bases del funcionamiento de la espectrometría de masas.

12.2.1 Átomos

Los átomos son unidades compuestas por un núcleo y por electrones que giran a su alrededor. En el núcleo de cualquier elemento existen dos tipos de partícula, los **neutrones** y los **protones**. Un neutrón es ligeramente más pesado que un protón; así, la masa del primero es de $m_n = 1.67495 \times 10^{-27}$ [kg], comparado con $m_p = 1.67265 \times 10^{-27}$ [kg] del segundo. Aunque tienen masa similar, sus cargas son distintas, ya que el protón tiene carga positiva (+ *e*) y el neutrón, como su nombre lo indica, es eléctricamente neutro. El número de protones (Z) corresponde al **número atómico** y la suma del número de neutrones (N) más protones (Z), corresponde al **número de masa** (Allègre, 2008). La **masa total** de un átomo es prácticamente la suma de sus protones y neutrones, debido a que los electrones tienen una masa insignificante.

12.2.2 Isótopos, isótonos e isóbaros

Para un número atómico Z determinado, existen átomos con diferente número de masa (A), por lo que sus núcleos difieren en el número de neutrones que contienen. A estas variantes de los elementos se les conoce como **isótopos**. Así, por ejemplo, existe una forma de hidrógeno con un núcleo con un solo protón y otra forma (deuterio) con un núcleo conformado por un protón y un neutrón (Allègre, 2008). Los isótopos son átomos de cualquier elemento que se caracterizan por tener el mismo número de protones, pero diferente número de neutrones. Hay elementos con un solo isótopo (como el flúor) o varios (como el carbono o el plomo).

Existen dos tipos de isótopos: **inestables** y **estables**. Del total de elementos que existen, aproximadamente hay 1200 inestables y 300 isótopos estables (Hoefs, 2009).

Los **isótopos inestables** (también son conocidos como **radioactivos**) se desintegran espontáneamente a un ritmo predecible. El isótopo "padre" (o radioactivo) se convierte en el isótopo "hijo" (o radiogénico) mediante diferentes mecanismos de **decaimiento radioactivo** (Hernández-Bernal et al. 2000) (ver sección 12.4.2). En este tipo de desintegración, el átomo expulsa una partícula conocida como "alfa", la cual consiste en dos protones y dos neutrones unidos. El número de masa disminuye en cuatro y el número atómico en dos. Un ejemplo es el decaimiento del isótopo uranio-238 (con 92 protones y 146 protones) a torio-234 (con 90 protones y 144 neutrones).

La medida para el ritmo de desintegración es la vida media (o semivida), que es el tiempo en el que la mitad de los átomos de un isótopo radioactivo tarda en desintegrarse.

Los isótopos **estables** son aquellos que no tienen una desintegración aparente y pueden permanecer en el mismo estado por mucho tiempo; no son radioactivos. Ejemplo son el carbono-12 y el carbono-13. Sin embargo, hay que aclarar que el término estable es relativo, dependiendo de los límites de detección de los tiempos de decaimiento radioactivo (Hoefs, 2009).

Algunos isótopos estables pueden ser productos o reactivos de reacciones nucleares provocadas por radioactividad natural o por radiaciones cósmicas (Gat et al. 2001).

La abundancia natural de los isótopos estables en la Tierra no ha cambiado desde su origen. En la Naturaleza existen procesos de fraccionamiento provocados por cambios físicos y químicos que generan variación en las proporciones de estos isótopos. El grado de fraccionamiento es proporcional a la diferencia de las masas de los isótopos de un mismo elemento que interviene en alguno de estos procesos (Hernández-Bernal et al. 2000).

La variación en el número de neutrones y protones también da lugar a los **átomos isótonos** y a los **átomos isóbaros**. Los **isótonos** son átomos con el mismo número de neutrones, pero con un número distinto de protones, mientras que los **isóbaros** son átomos con el mismo número de masa, pero difieren ligeramente en el número de protones. Por ejemplo, los isobaros del rubidio y el estroncio (Allègre, 2008), ya que en ambos el número de masa es 87, por lo que son átomos de diferente elemento, pero con el mismo número de masa (Hernández-Bernal et al. 2000). Los isóbaros pueden "interferir" uno con otro, y provocar error en las abundancias de los isótopos cuando se miden con un espectrómetro de masas.

El **espectómetro de masas,** diseñado por Alfred Nier en 1936, es el instrumento con el cual se miden los isótopos estables. Para analizar las muestras de nuestro interés (en estado sólido, gaseoso o acuoso) es necesario convertirlas a su forma gaseosa por medio de la combustión. Posteriormente, las muestras ionizadas son introducidas al espectómetro y las moléculas se separan por su carga. La proporción de isótopos pesados a livianos da la proporción masa/carga, las cuales son convertidas a valores delta en partes por mil. Los valores en cuestión son comparados con estándares internacionales, de acuerdo con el isótopo de interés (Santiago et al. 2005). Por ejemplo, en el caso del carbono, el estándar internacional usado por mucho tiempo es un belemnite de la Formación Peedee, del Cretácico Tardío, en Carolina del Sur, Estados Unidos; el estándar es denominado PDB (Pee Dee Belemnite, por sus siglas en inglés). El espectrómetro ha resultado clave para esclarecer que, en la naturaleza, las proporciones de los isótopos no se distribuyen equitativamente (Clark, 1999).

12.3 Termodinámica y fraccionamiento isotópico

Ciertas propiedades termodinámicas de las moléculas dependen de las masas de los átomos que las componen; estas pequeñas diferencias de masa producen el fraccionamiento isotópico (Arizabalo, 1996). La partición de isótopos entre dos sustancias o dos fases de la misma sustancia con proporciones isotópicas diferentes es conocida como **fraccionamiento isotópico** (Hoefs, 2009). Esta partición se da entre isótopos pesados y ligeros, entre dos fases coexistentes en un sistema natural (Tiwari et al. 2015), como $^{2}H/^{1}H$ u $^{18}O/^{16}O$. La partición se da por la diferencia en proporción en la que dos isótopos de la misma molécula pueden reaccionar termodinámicamente. El resultado es una concentración desproporcionada o el fraccionamiento de un isótopo sobre otro en los reservorios de los reactivos y de los productos (Clark, 1999).

La notación empleada para reportar los resultados isotópicos se llama valor δ el cual se define como:

$$\delta_{(x)} = (R_x/R_{std} - 1)\ 10^3$$

en donde R_x es la razón isotópica de la muestra (como D/H, $^{13}C/^{12}C$, $^{18}O/^{16}O$…) y R_{std} es la razón correspondiente de un estándar. El valor δ es la diferencia relativa en la razón isotópica (expresada como el isótopo pesado contra el ligero) entre la muestra y el estándar en partes por mil. El valor δ depende de la razón isotópica del estándar y puede ser positivo (cuando $R_x > R_{std}$) o negativo (cuando $R_x < R_{std}$) (Arizabalo, 1999).

Los principales fenómenos que producen el fraccionamiento isotópico son, en primer lugar, los procesos cinéticos que dependen principalmente de diferencias en las tasas de reacciones de las moléculas isotópicas y, en segundo, las reacciones de intercambio isotópico (la redistribución de los isótopos en condiciones de equilibrio) (Hoefs, 2009).

La finalidad del fraccionamiento entre isótopos es minimizar la energía del sistema mediante su redistribución, debido a que algunas propiedades termodinámicas de los materiales dependen de la masa de los átomos de los cuales están compuestos (Arias Arellano, 2017).

Existen dos tipos de fraccionamiento isotópico: el **fraccionamiento cinético** y el **fraccionamiento de equilibrio**. El **fraccionamiento cinético** resulta de procesos químicos o físicos irreversibles como la absorción y difusión de gases, el decaimiento bacteriano de plantas o una rápida precipitación de calcita, por lo que son procesos con un único sentido. Los efectos de este tipo de fraccionamiento están principalmente asociados con la energía de enlace de los componentes originales. En procesos físicos, las moléculas isotópicamente más ligeras tendrán velocidades mayores que las moléculas más pesadas; en procesos químicos, las moléculas más ligeras reaccionarán más rápido que las más pesadas. Sin embargo, en algunos casos puede ocurrir lo opuesto. A dicho efecto se le conoce como el **efecto isotópico cinético inverso** (Gat et al. 2001).

A los procesos de fraccionamiento que no son puramente cinéticos (es decir, con un solo sentido) se les denomina **fraccionamiento fuera de equilibrio**. Ejemplos son la evaporación de agua oceánica o de cuerpos con agua dulce; en este caso, la evaporación no es un proceso de una dirección ni tampoco un proceso de equilibrio (Ibid, 2001).

El fraccionamiento derivado de los efectos isotópicos cinéticos excede el producido a partir de los procesos en equilibrio. El compuesto derivado de un proceso cinético puede resultar empobrecido en el isótopo menos abundante, mientras que en el proceso de equilibrio equivalente se enriquecería (Ibidem, 2001). Las reacciones cinéticas, al ser irreversibles, no pueden tratarse usando los métodos de la termodinámica clásica (Sharp, 2017)

El segundo tipo de fraccionamiento es el **fraccionamiento de equilibrio** (o **fraccionamiento termodinámico**), el cual consiste en el efecto isotópico de una reacción de equilibrio (Gat et al. 2001). En este caso, el fraccionamiento asociado con procesos de equilibrio reversibles sí puede modelarse por la termodinámica de equilibrio clásica, ya que son fenómenos cercanos al equilibrio. En estas reacciones se da la redistribución de isótopos de un elemento entre varias especies o compuestos y, en sentido estricto, sólo se produce en sistemas cerrados, uniformes y equilibrados químicamente. Un ejemplo clásico es el que se produce entre dos fases minerales (Reyes, 2004).

De los factores que puedan incidir en el fraccionamiento isotópico, la temperatura afecta la velocidad de movimiento de los isótopos como a su vibración. Conforme la temperatura aumenta, la energía de vibración se incrementa, así como la velocidad de las partículas del sistema hasta el punto en que los dos isótopos llegan a tener el mismo comportamiento y no hay fraccionamiento (Arias Arellano, 2017).

12.4 Aplicaciones en las Ciencias de la Tierra

12.4.1 Sistemas isotópicos y la formación de rocas

Los isótopos brindan información fidedigna para fechar el origen de los materiales pétreos de nuestro interés. A continuación, algunas consideraciones fundamentales con relación al uso de los isótopos y su interpretación.

El estudio de los isótopos en los **meteoritos**, especialmente en las condritas, ofrece información fehaciente sobre el origen de nuestro sistema solar. Las condritas representan a la materia primordial del sistema solar y preservan sus relaciones isotópicas ya que provienen de líquidos silicatados similares a los de las rocas ígneas terrestres primitivas. La mayoría de las condritas que se han fechado se formaron hace (4.5 ± 0.1) Ga (Hernández-Bernal et al. 2010). Para el sistema isotópico de Sm-Nd (Samario-Neodimio), ambos pertenecientes al grupo de las tierras raras, se asume que la composición isotópica inicial de la Tierra de Nd es comparable a la de los meteoritos, dado que ambos se formaron a partir del mismo material. Entonces, una vez que el manto primitivo se formó, evolucionó como un sistema cerrado a lo largo de una línea con pendiente proporcional a su relación $^{147}Sm/^{143}Nd$. De manera semejante, para el sistema isotópico Rb-Sr (Rubidio-Estroncio) se asume que el manto primitivo evolucionó como un sistema cerrado a lo largo de una línea con pendiente proporcional a su relación $^{87}Rb/^{86}Sr$ (Arias Arellano, 2017).

En el caso de las **rocas ígneas**, la relación de los isótopos difiere dependiendo de la ubicación de estas rocas. Por ejemplo, al referirnos a la corteza continental, tiene valores más altos de $^{87}Sr/^{86}Sr$ que el manto; de igual manera, la corteza tiene valores más bajos de $^{143}Nd/^{144}Nd$ ya que la corteza está enriquecida en Rb y Nd en relación al Sr y Sm (Hernández-Bernal et al. 2000). El rubidio es extraído del manto y reside en

los líquidos corticales; su concentración promedio es mayor en la corteza superior que la del manto primitivo. Por ello, la corteza continental está enriquecida en ^{87}Sr en comparación con el manto. Mientras más antigua sea la roca, su relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ será mayor (Hernández-Bernal, 2015).

En el caso de las **rocas sedimentarias detríticas**, la composición isotópica de los detritos no dependerá únicamente del decaimiento de un elemento desde el momento de su depositación, sino también de las edades de las partículas que los componen (Hernández-Bernal et al. 2010). Así, podemos estimar la edad máxima de un depósito sedimentario, tomando en cuenta el pico con menor edad de los circones; si en una muestra tenemos circones con edades de 100 Ma, 50 Ma, 30 Ma, 25 Ma, la edad máxima de depósito sedimentario será 25 Ma.

12.4.2 Fechamiento de rocas

El decaimiento radioactivo de los isótopos inestables los ha convertido en una herramienta muy útil para fechar o datar rocas, ya que los elementos radioactivos emiten partículas y energía a una tasa relativamente constante, por lo que, con el paso del tiempo, se convertirán en otros elementos que son estables. Así, tenemos que hay **isótopos parentales** e **isótopos hijos**. Por ello, los elementos radioactivos pueden ser utilizados como relojes naturales para calcular hace cuántos años se formó una roca, debido a que, además de ser relativamente constante, su tasa de decaimiento no se ve afectada por factores externos (Pojeta y Springer, 2001). El decaimiento de los isótopos es un proceso de una sola dirección o irreversible, en el que el paso del estado final (los isótopos hijos) al estado inicial (los isótopos parentales) es imposible.

Los isótopos inestables tienen una vida media, esto es, la cantidad de tiempo que le toma exactamente a la mitad (50 %) de los átomos del isótopo parental convertirse en átomos del isótopo hijo (Figura 12.1).

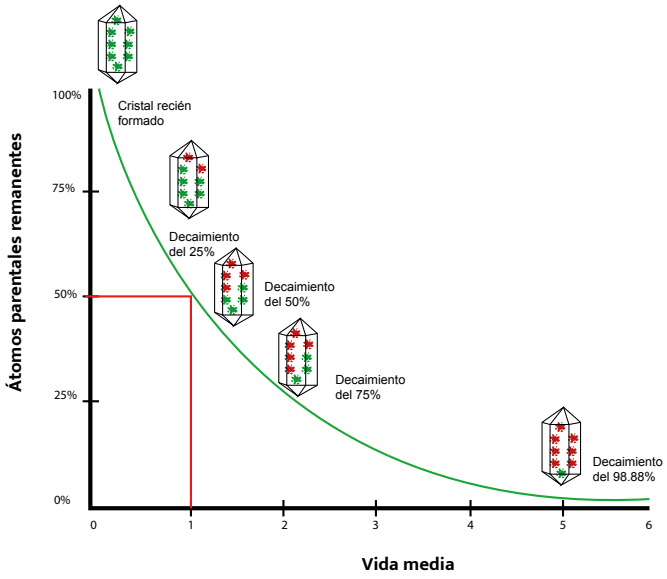


Figura 12.1. Representación gráfica del decaimiento radioactivo de un isótopo. La línea roja vertical corresponde a una vida media (Modificado de Pojeta y Springer, 2001).

Dependiendo del isótopo radioactivo en cuestión, esta vida media puede ser de miles o millones de años. Ello permite fechar rocas con una amplia variedad de edades (Tabla 12.1). La medición del tiempo mediante potasio-argón solamente funciona con las rocas ígneas. Solo las rocas ígneas tienen elementos radioactivos, mientras que las rocas sedimentarias carecen de ellas.

Método	Isótopo parental e hijo	Vida media (en años)	Material que se puede datar	Intervalo posible de datación
Carbono [C] Nitrógeno [N]	C-14/N-14	5,730 años	Conchas, calizas, materiales orgánicos	100-50,000 años
Potasio [K] / Argón [Ar]	K-40/Ar-40	1,300 millones de años	Biotita, roca volcánica total	100,000 - 4,500 millones de años
Rubidio [Rb] / Estroncio [Sr]	Rb-87/Sr-87	47 mil millones de años	Micas	10 millones-más de 4,500 millones de años
Uranio [U] / Plomo [Pb]	U-238/Pb-206	4,500 millones de años	Circones	10 millones-más de 4,500 millones de años
Uranio [U] / Plomo [Pb]	U-235/Pb-207	710 millones de años	Circones	10 millones-más de 4,500 millones de años

Tabla 12.1. Isótopos comúnmente utilizados en las dataciones radiométricas.

12.4.3 Estudios paleoecológicos de especies fósiles

12.4.3.1 Análisis de dietas de mamíferos fósiles

La bioapatita de los huesos y dientes constituye aproximadamente 75 % del peso de los huesos y el 97 % del peso de los dientes; su función es resistir la compresión y proveer rigidez. En el depósito de bioapatita es necesaria la unión de iones de calcio, fosfato y pequeñas cantidades de carbonato a la matriz orgánica (principalmente colágeno) de huesos y dientes (Hedges, et al. 2006), por lo que estos se incorporan a los tejidos desde el exterior en la dieta.

La composición isotópica de los dientes refleja las preferencias de dieta de los mamíferos, ya que no se ve alterada la digestión, la excreción o la síntesis de nuevos tejidos o por su renovación y de manera indirecta refleja también el hábitat donde vivieron (Ibid, 2006).

En los mamíferos herbívoros los valores de $\delta^{13}C$ del esmalte dental están relacionados con los valores de $\delta^{13}C$ de la vegetación de la que se alimentaron (Domingo, et al. 2020).

Los valores isotópicos de las plantas varían dependiendo del tipo de ciclo fotosintético que utilizan. Las plantas C4 con ciclo Hatch-Slack tienen, en su mayoría, un intervalo de -10 ‰ a -15‰; las plantas C3 con ciclo de Calvin tienen un intervalo de -22‰ a -35‰ y las plantas con ciclo Ácido Crasuláceo (CAM) tienen valores entre -10‰ y -20‰ (Patnaik, et al. 2019).

Las vías metabólicas de los animales incrementan los valores de $\delta^{13}C$ en la apatita del esmalte dental con respecto a los valores originales de las plantas de las cuales los organismos se alimentaron y los tipos de sistemas digestivos de los herbívoros (rumiante, como la vaca o no rumiante, como el caballo), también influyen. Así, se ha observado un enriquecimiento de 12‰ a 14‰ en el $\delta^{13}C$ de la apatita de los dientes con respecto al de las plantas ingeridas (Passey, et al. 2005). Recientemente, se determinó que otro factor que influye en el enriquecimiento es la masa corporal de los mamíferos: los de mayor masa corporal tienen un mayor enriquecimiento respecto a los de menor masa corporal (Tejada-Lara, et al. 2018).

De manera general, se ha considerado que con un enriquecimiento promedio de -14‰, un intervalo de -17‰ a -10‰ refleja una dieta de plantas C3 y los valores entre -2‰ a +4‰ indican una dieta de plantas C4 (Figura 12.2); los organismos ramoneadores (los cuales se alimentan en más del 90 % de hojas de árboles y arbustos, como las jirafas) tienen valores más negativos que -7.9‰, mientras que valores más positivos que -2‰ indican organismos pacedores (que se alimentan en más del 90% con pastos, como los bisontes). Los valores intermedios representan herbívoros con hábitos mixtos (esto es, que se alimentan tanto con hojas de árboles, como pastos) (Nunes, et al. 2010).

Con respecto al hábitat, se considera que valores más negativos que -14‰ sugieren bosques cerrados, valores de entre -8‰ y -10‰ representan hábitats mixtos con plantas C3 y C4 y valores mayores a -3‰ zonas con plantas C4 como los pastizales o praderas (Lopes, et al. 2013).

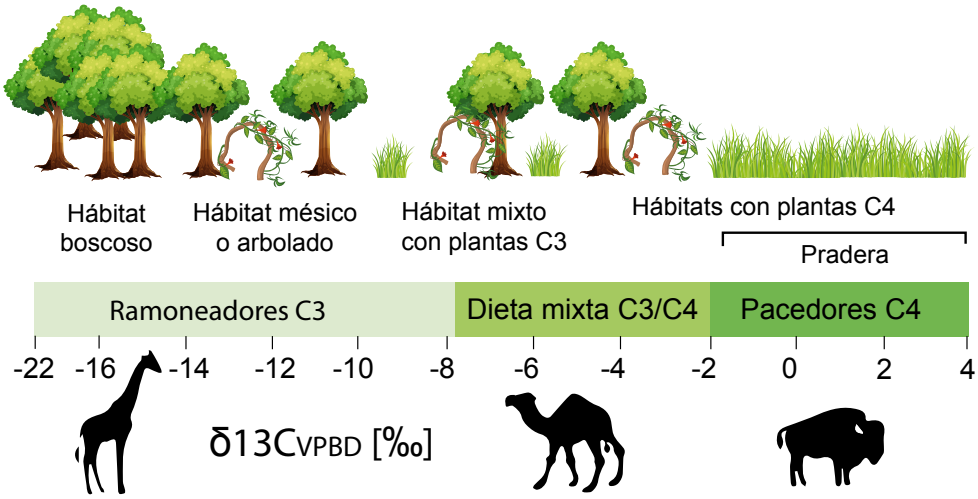


Figura 12.2 Representación de los intervalos de valores de $\delta^{13}C$ con respecto a los hábitos dietarios de mamíferos herbívoros y el tipo de vegetación predominante (Modificado de Jiménez-Hidalgo, 2017).

Los análisis de carbono en dientes de mamíferos fósiles permiten conocer si las especies herbívoras fueron generalistas (se alimentaban de una variedad de plantas C3 y C4) o especialistas (se alimentaban de un tipo particular de plantas) a lo largo del tiempo geológico; también permiten establecer cómo se repartían los recursos alimentarios las especies contemporáneas de un área en particular. Por ejemplo, el tipo de vegetación que consumían los caballos, camellos y mamutes de la Mixteca alta de Oaxaca durante el Pleistoceno tardío (hace 30,000 años). Igualmente, permiten determinar cómo han cambiado los hábitats a lo largo del tiempo geológico en un área particular. Verbigracia, si hace ocho millones de años la señal isotópica de los mamíferos fósiles de un área es predominantemente de plantas C3 y los herbívoros son predominantemente ramoneadores, se puede asumir que en ese lugar existió un bosque, y si hace tres millones de años los mamíferos de esa misma área fueron predominantemente pacedores y su señal isotópica es principalmente de plantas C4, podemos decir que en ese lugar predominaban los pastos y zonas abiertas, con ello podremos conocer que en esa área existió primero una zona boscosa que con el paso del tiempo cambió a un hábitat de tipo abierto como una pradera.

12.4.3.2. Análisis de movilidad con isótopos de estroncio en mamíferos fósiles

La proporción de $^{87}Sr/^{86}Sr$ en las rocas depende principalmente de su edad y del contenido original de rubidio, por lo que las rocas más jóvenes tienen una mayor contribución de ^{87}Sr que las rocas más antiguas (Slovak y Paytan, 2011).

Como sabemos, a lo largo del tiempo las rocas se convertirán en suelo, y debido a que los procesos que forman el suelo no alteran sustancialmente la señal isotópica, los suelos tendrán aproximadamente los mismos valores de estroncio que las rocas parentales. Asimismo, las plantas conservan los valores de isótopos de estroncio del suelo (Beard y Johnson, 2000).

Finalmente, estos isótopos no se fraccionan durante la ingestión de alimentos o durante la biomineralización, por lo que la proporción isotópica de $^{87}Sr/^{86}Sr$ en los dientes y huesos es idéntica a la fuente de estroncio que consumieron (ya sea plantas o carne) (Hedges, et al. 2006).

El que la composición isotópica del estroncio de los huesos y dientes sea igual a las del suelo, plantas y la roca, permite reconocer patrones de movilidad en mamíferos recientes y fósiles del Pleistoceno (incluyendo a los humanos), dado que la concentración de isótopos varía con el tipo de roca y la región geográfica (Hedges, et al. 2006). De esta manera, los valores de estroncio serán más semejantes a los de las rocas o plantas de la región de residencia de los ejemplares estudiados, con respecto al área a donde migraron. Para poder realizar estos estudios de movilidad, es necesario contar con los datos isotópicos de estroncio de las zonas donde se esté trabajando, o determinar los valores a partir de las plantas que ahí habitan (Pérez-Crespo et al., 2016).

Por otra parte, debido al auge de los estudios con isótopos estables para establecer la procedencia de individuos, dietas, y tipo de hábitats, ahora existe una gran cantidad de datos disponibles, los cuales son

susceptibles de ser curados y analizados mediante la minería de datos. Un método que fue desarrollado en 2019 por Göhring y colaboradores, permite la jerarquización de los rasgos de sistemas isotópicos basado en una medida llamada "**entropía basada en distancia**" (distance-based entropy). En este sentido, la entropía se utiliza como una medida de información o selección de una variable determinada. En este método se utiliza una definición modificada de entropía, la entropía basada en distancia, H_d la cual se puede expresar como:

$$H_d = \sum_{X_i} \sum_{X_j} - D_{ij} \log_2 D_{ij}$$

con las matrices de distancia normalizadas D_{ij} entre las instancias X_i y X_j. Esta medida de entropía permite distinguir entre un conjunto de datos con agrupaciones y otro conjunto donde no haya agrupaciones o clusters de datos. De esta forma, la entropía basada en distancia se puede definir como la combinación óptima de rasgos y se utiliza para jerarquizar conjuntos de datos. Esta jerarquización permite decidir los sistemas isotópicos que deben de analizarse, por ejemplo, un conjunto de datos con $\delta^{13}C$ de colágeno, $\delta^{18}O$ de carbonatos $\delta^{15}N$ de colágeno y $\delta^{13}C$ carbonatos, contra otro conjunto de sólo tres de estos sistemas. Además, permite decidir cuál se puede omitir sin perder gran cantidad de información.

12.5 Conclusiones

El estudio de los isótopos ofrece información sobre el sistema Tierra con numerosas aplicaciones en las Ciencias de la Tierra. Los isótopos, ya sean inestables o estables, permiten la caracterización de diversos procesos naturales, por lo que su conocimiento es imperativo para cualquier interesado en el área. Su aplicación en Paleobiología, Geología y Paleoecología es una herramienta invaluable, ya que permite complementar la información de cómo se desarrollaba la vida pasada.

12.6 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. La palabra isótopos proviene de los vocablos latinos "isos" y "topos", los cuales significan:
   a) "del mismo tamaño
   b) "en la misma posición"
   c) "del mismo volumen"
   d) "del mismo peso"

2. El número atómico corresponde a:
   a) la suma del número de neutrones más protones
   b) la suma de los protones más electrones
   c) el número de protones
   d) ninguna de las anteriores

3. El número de masa corresponde a:
   a) el número de protones
   b) el número de electrones
   c) la suma del número de neutrones más protones
   d) el número atómico

4. Los isótopos son átomos de cualquier elemento que se caracterizan por que tienen:
   a) mismo número de protones pero diferente número de neutrones
   b) mismo número de protones y neutrones
   c) diferente número de protones, pero mismo número de neutrones
   d) diferente número de protones y neutrones

5. Los isótopos inestables también se conocen como isótopos:
   a) radiogénicos
   b) radiactivos
   c) radiógenos
   d) no tienen otro nombre alternativo

6. Un ejemplo de isótopos inestable es el del:
   a) carbono-14/carbono-12
   b) carbono-13/carbono-12
   c) uranio-238/torio-234
   d) uranio-234/torio-238

7. El aparato que permite medir las concentraciones de isótopos estables es:
   a) el espectómetro de masas
   b) el espectómetro lumínico
   c) el espectómetro por capilaridad
   d) el espectómetro de pesos

8. En el caso del carbono, es un estándar que se usa para comparar valores.
   a) PDB
   b) BBP
   c) PPB
   d) DPP

9. Las reacciones de intercambio isotópico, es decir, la redistribución de los isótopos en condiciones de equilibrio, es un fenómeno que:
   a) evita el fraccionamiento isotópico
   b) produce el fraccionamiento isotópico
   c) ralentiza el fraccionamiento isotópico
   d) ninguna de las anteriores

10. El decaimiento radioactivo es una herramienta útil para:
   a) conocer la composición isotópica de huesos y dientes
   b) fechar o datar rocas
   c) conocer la alimentación de organismos fósiles
   d) reconocer el tipo de fotosíntesis que tenían las plantas

11. Este método tiene un intervalo posible de datación de 100 hasta 50 mil años.
   a) Potasio/Argón
   b) Uranio/Plomo
   c) Rubidio/Estroncio
   d) Carbono/Nitrógeno

12. El método Uranio/Plomo permite fechar muestras de
   a) circones
   b) hueso fósil
   c) muestras arqueológicas
   d) conchas de invertebrados marinos

13. La composición de los dientes de algunos mamíferos están relacionados con los valores del carbono de la vegetación de la que se alimentaban. ¿Qué tipo de mamíferos son?
   a) carnívoros
   b) detritívoros
   c) vegetarianos
   d) herbívoros

14. Existen tres tipos de ciclos fotosintéticos. ¿Cuáles son?
   a) C4, C3 y CAM
   b) C4, C3 y C2
   c) C3, C2 y CAM
   d) C4, C3 y CM

15. Son los organismos que se alimentan de pastos, principalmente.
    a) ramoneadores
    b) pacedores
    c) vegetarianos
    d) ninguno de los anteriores

16. Cuando existe un valor mayor a -3‰ con plantas C4, es probable que el tipo de vegetación que le dio origen era:
    a) pastizales o praderas
    b) bosques cerrados
    c) vegetación acuática
    d) selvas altas

17. Si las especies herbívoras comían distintos tipos de plantas C3 y C4, se considera que eran:
    a) generales
    b) generalistas
    c) especialistas
    d) facultativas

18. Es un isótopo que permite reconocer patrones de movilidad en mamíferos modernos y del Pleistoceno.
    a) carbono
    b) oxígeno
    c) deuterio
    d) estroncio

19. Este tipo de rocas contiene elementos radioactivos.
    a) ígneas
    b) sedimentarias
    c) detríticas
    d) ninguna de las anteriores

20. Es el tipo de isótopos que aparentemente no tienen desintegración.
    a) inestables
    b) alfa
    c) estables
    d) ninguna de las anteriores

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Cómo se define a un isótopo?
2. ¿Por qué se menciona que la masa total de un átomo es prácticamente la suma de sus protones y neutrones?
3. ¿Cuáles son los átomos isótonos?
4. ¿Cuáles son los átomos isóbaros?
5. ¿Qué es el fraccionamiento isotópico?
6. ¿En qué consiste el decaimiento radiactivo?
7. ¿Cuál es la función de la bioapatita en huesos y dientes?
8. ¿Qué información es posible inferir a partir de los análisis de carbono en dientes de herbívoros fósiles?
9. ¿Por qué la proporción isotópica de estroncio en dientes o huesos es idéntica a la fuente (plantas o carne) que los animales consumieron?
10. ¿Por qué se asume que el estudio de los meteoritos puede aportar información sobre el origen del sistema solar?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple

1. b)	8. a)	15. b)
2. c)	9. b)	16. a)
3. c)	10. b)	17. b)
4. a)	11. d)	18. d)
5. b)	12. a)	19. a)
6. c)	13. d)	20. c)
7. a)	14. a)	

Respuestas a las preguntas de respuesta breve

1. Son variantes de un elemento con diferente número de neutrones, aunque tienen el mismo número de protones.
2. Porque los electrones tienen una masa insignificante, la cual no afecta el cálculo de la masa total del átomo.
3. Los átomos isótonos son aquellos que tienen el mismo número de neutrones, pero un número distinto de protones.
4. Los átomos isóbaros tienen el mismo número de masa, pero difieren ligeramente en el número de protones.
5. Es la partición de isótopos entre dos sustancias o dos fases de la misma sustancia, con proporciones isotópicas diferentes.

6. Es un fenómeno de los isótopos inestables (o radiactivos) en el que los elementos se transforman en otros que son estables. Estos emiten partículas y energía a una tasa relativamente constante, por lo que es posible establecer el tiempo de su transformación. Es un proceso de una sola dirección o irreversible.
7. Es resistir la compresión y proveer rigidez. Por ello, se encuentran en un porcentaje mayor en huesos (75% de su peso) y dientes (97% de su peso).
8. Por un lado, permiten conocer si las especies eran generalistas o especialistas; es decir, si se alimentaban de una variedad de plantas o solamente un tipo. También permite inferir como los animales se repartían los recursos alimentarios, así como saber el tipo de vegetación que existía en un lugar.
9. Porque los isótopos de estroncio no se fraccionan cuando los alimentos se ingieren o durante la biomineralización.
10. Porque los meteoritos, particularmente condritas, representan a la materia primordial del sistema solar y preservan sus relaciones isotópicas, por lo que es posible fechar su origen.

12.7 Referencias bibliográficas

1. Allègre, C. J. (2008). Isotope Geology. Cambridge University Press, New York.
2. Arias Arellano, L. (2017). Apuntes de Geoquímica Isotópica para el curso de Geoquímica de la Facultad de Ingeniería. Material didáctico. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. 84 p.
3. Beard, B. L. y Johnson, C. M. (2000). Strontium isotope composition of skeletal material can determine the birthplace and geography mobility of humans and animals. Journal of Forensic Science 45. 1049–61.
4. Arizabalo, R.D. (1999) Estudio de los efectos cuánticos en los procesos de fraccionamiento isotópico. Revista Mexicana de Física 42(2). 323-342.
5. Clark, I.A. (1999). Isotope fractionation. In Marshall, C.P. Fairbridge, R.W. (eds). Geochemistry. Encyclopedia of Earth Science. Springer, Dordrecht.
6. Domingo, L., Tomassini, R. L., Montalvo, C. I., Sanz-Pérez, D., y Alberdi, M. T. (2020). The Great American Biotic Interchange revisited: a new perspective from the stable isotope record of Argentine Pampas fossil mammals. Scientific Reports 10(1). 1-10.
7. Gat, J.R., Mook, W.G., y Meijer, H.A.J. (2001). Metodología isotópica. In Mook, W.G. (ed.) Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico. Disponible en http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_publication_hydroCycle_es.html
8. Göhring, A., Mauder, M., Kröger, P., y Grupe, G. (2020). Which isotopes should we choose? Entropy-based feature ranking enables evaluation of the information content of stable isotopes in archaeofaunal material. Rapid Communications in Mass Spectrometry 34:e8692. https://doi.org/10.1002/rcm.8692
9. Hedges, R. E.M., Stevens, R.E. y Koch, P.L. (2006). Isotopes in bones and teeth. In: Leng, M.J. (ed.), Isotopes in Palaeoenvironmental Reseach. Springer, Dordrecht, Holanda. 117-146.
10. Hernández-Bernal, M.S. (2015). El modelado geoquímico de rocas ígneas: una aproximación a los procesos naturales. Ciencia Nicolaita 65. 54-77.
11. Hernández-Bernal, M.S., Tolson, G. y Solís-Pichardo, G. (2000). Geoquímica de elementos traza y su relación con la petrogénesis de rocas ígneas: modelado de sistemas isotópicos parte II. Geos 107-118.

12. Jiménez-Hidalgo, E. (2017). Algunos ejemplos de estudios paleobiológicos con mamíferos terrestres del Cenozoico. In Cevallos-Ferriz, S.R.S. y Huerta Vergara, A.R. (eds). Paleobiología. Interpretando procesos de la vida pasada. UNAM. México. 297-318.
13. Lopes, R.P., Ribeiro, A.M., Dillenburg, S.R., y Schultz, C.L. (2013). Late middle to late Pleistocene paleoecology and paleoenvironments in the coastal plain of Trio Grande do Sul state, southern Brazil, from stable isotopes in fossils of *Toxodon* and *Stegomastodon*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 369. 385-394.
14. Meier-Augenstein, W. (2018). Stable Isotope Forensics, Methods and Forensic Application of stable isotopes analysis. John Wiley & Sons, Sussex, Uk.
15. Nunez, E.E., Macfadden, B.J., Mead, J.I., y Baez, A. (2010). Ancient forests and grasslands in the desert: Diet and habitat of Late Pleistocene mammals from Northcentral Sonora, Mexico. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 297(2). 391-400.
16. Patnaik, R., Singh, N.P., Paul, D., y Sukumar, R. (2019). Dietary and habitat shifts in relation to climate of Neogene-Quaternary proboscideans and associated mammals of the Indian subcontinent. Quaternary Sciences Reviews 224. 105968.
17. Passey, B.H., Robinson, T.F., Ayliffe, L.K., Cerling, T.E., Sponheimer, M., Dearing, M.D., Roeder, B.L., Ehleringer, J.R. (2005). Carbon isotope fractionation between diet, breath CO2, and bioapatite in different mammals. Journal of Archaeological Sciences 32. 1459-1470.
18. Pérez-Crespo, V. A., Schaaf, P., Solís-Pichardo, G., Arroyo-Cabrales, J., Alva-Valdivia, L. M., y Torres-Hernández, J. R. (2016). Strontium isotopes and mobility of a Columbian mammoth (*Mammuthus columbi*) population, Laguna de las Cruces, San Luis Potosí, México. Geological Magazine 153(4). 743-749.
19. Pojeta, J. y Springer, D. A. (2001). Evolution and the fossil record. The American Geological Institute y Paleontological Society of America, Virginia, USA.
20. Reyes E. Geoquímica de Isótopos estables: Fundamentos, técnicas y aplicaciones. En: Barbero L, Mata MP (editores). Seminarios de la sociedad española de mineralogía, Vol 1: Geoquímica isotópica aplicada al medioambiente. Universidad de Cádiz: Sociedad española de mineralogía. 2004. Disponible en http://www.ehu.eus/sem/seminario_pdf/SEMINARIO_SEM_1_001.pdf
21. Santiago, L.S., Silvera, K., Andrade, J.L., y Dawson, T.E. (2005). El uso de isótopos estables en biología tropical. Interciencia 30(9). 536-542.
22. Slovak, N. M. y Paytan, A. (2011). Applications of Sr in Archaeology. In Baskaran, M. (ed.). Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Advances in Isotope Geochemistry. Berlin: Springer. 743–68.
23. Tejada-Lara, J.V., MacFadden, B.J., Bermudez, L., Rojas G, Salas-Gismondi, R. y Flynn, J.J. (2018). Body mass predicts isotope enrichment in herbivorous mammals. Proceedings of the Royal Society of London Series B 285: 20181020.

Capítulo 13

Diagramas de fases de sistemas magmáticos

Laura Mori
Aldo Ramos Rosique
Laura Martínez Martínez

Sumario

13.1. Introducción
13.2. Comportamiento de los magmas durante la cristalización
13.3. Regla de las fases de Gibbs
13.4. Sistemas magmáticos de un componente
13.5. Sistemas magmáticos de dos componentes (binarios)
13.6. Sistemas magmáticos de tres componentes (ternarios)
13.7. Conclusiones
13.8. Autoevaluación
13.9. Referencias bibliográficas

13.1 Introducción

La termodinámica es una disciplina fundamental para el estudio de los sistemas ígneos, ya que permite determinar qué minerales se formarán a partir de un magma dependiendo de su composición química y de las condiciones ambientales en las que ocurre el enfriamiento. Asimismo, permite reconstruir las condiciones de generación de una roca ígnea conociendo el tipo y la composición de los minerales que la conforman (Best, 2003; Gill, 2010; Winter, 2014).

Los diagramas de fases de sistemas magmáticos son representaciones gráficas de las relaciones de equilibrio que existen entre minerales y fundidos, las cuales son gobernadas por las leyes de la termodinámica. Al ilustrar cómo cambian las fases de un sistema magmático en función de la temperatura, la presión, la composición o una combinación de estas variables, estos diagramas constituyen una herramienta fundamental para entender la dinámica de la cristalización magmática y los principales factores que la controlan (Best, 2003; Gill, 2010; Winter, 2014).

En este capítulo realizaremos un análisis termodinámico del proceso de cristalización de sistemas magmáticos simplificados como análogos de sistemas naturales más complejos. Específicamente, analizaremos las reacciones que se llevan a cabo entre fundido y minerales durante el enfriamiento de sistemas experimentales de uno, dos y tres componentes y veremos cómo, al ser transferidas al mundo real, las conclusiones extraídas de dichos experimentos nos ayudan a predecir el comportamiento y la evolución de los sistemas magmáticos naturales durante la cristalización.

13.2 Comportamiento de los magmas durante la cristalización

Entre los años 1965 y 1969, los petrólogos Wright y Okamura estudiaron el proceso de cristalización del lago de lava basáltica Makaopuhi, en Hawái (Figura 13.1). Los investigadores perforaron la delgada costra rocosa del lago de lava y tomaron muestras del magma subyacente por medio de sondas de acero inoxidable y cerámica. Considerando que el magma en el cráter del volcán se enfría desde la superficie hacia abajo, al insertar la sonda a mayor profundidad pudieron tomar muestras de magma progresivamente más caliente. También insertaron termopares en los orificios perforados para determinar el gradiente de temperatura en el magma y estimar la temperatura de cada muestra. De esta forma obtuvieron varias muestras de magma recolectadas en un rango de temperaturas conocidas.

Figura 13.1. Fotografía panorámica del cráter Makaopuhi, en Hawái, el cual, actualmente, está cubierto de rocas basálticas de color gris oscuro derivadas de la completa solidificación de un lago de lava. Imagen tomada de https://www.wikiloc.com/hiking-trails/trail-to-napau-crater-195960/photo-36412.

Una vez extraídas, las muestras de magma se enfriaron de manera extremadamente rápida, por lo que no tuvieron la posibilidad de formar cristales; más bien, las muestras se “congelaron” formando un vidrio (una fase sólida amorfa en la cual los átomos no presentan ningún ordenamiento). Los cristales que ya estaban presentes en las muestras de magma, al momento de la recolección, permanecieron englobados en el vidrio recién formado.

Las rocas ígneas derivadas de la solidificación de las diferentes muestras de magma fueron sometidas a estudios petrográficos y análisis químicos. Los resultados de la investigación (Wright y Okamura, 1977) mostraron que la cantidad de vidrio en las rocas -representativa de la cantidad de líquido magmático presente al momento de la recolección- disminuye del 100% al 0% en un rango de temperaturas entre ~1200 y ~950 [°C], paralelamente a un progresivo aumento de la cantidad de cristales; a medida que el magma se enfría, cristaliza primero el olivino, seguido por el piroxeno y finalmente por la plagioclasa. Durante el progresivo enfriamiento del magma, el olivino y el piroxeno se enriquecen en Fe, las plagioclasas se enriquecen en Na, mientras que el vidrio se empobrece en Mg y Ca.

Las situaciones en las que podemos monitorear el comportamiento de un magma natural durante la cristalización son extremadamente raras. Por esta razón, nuestra comprensión de los procesos de cristalización magmática resulta, principalmente, de experimentos de laboratorio en los cuales se funden agregados minerálicos en condiciones de temperatura y presión controladas y se enfrían progresivamente los líquidos magmáticos así obtenidos para investigar cómo procede la cristalización y cuáles son los parámetros principales que la gobiernan (Gill, 2010).

Integrando la información obtenida del análisis de sistemas ígneos naturales con los datos experimentales, se pueden hacer las siguientes observaciones generales sobre el comportamiento de los magmas durante la cristalización (Winter, 2014 y referencias incluidas):

1. El proceso de cristalización magmática ocurre en un rango de temperatura, más que a una temperatura específica.
2. Durante la cristalización, el líquido magmático experimenta continuos cambios de composición.
3. A medida que avanza el enfriamiento, diferentes tipos de minerales cristalizan en un orden secuencial, por lo general con una superposición considerable.
4. El número de minerales tiende a aumentar conforme disminuye la temperatura.
5. A medida que avanza el enfriamiento, los minerales que son soluciones sólidas (por ejemplo, olivino, piroxeno y plagioclasa) experimentan continuos cambios de composición.
6. El tipo y la composición de los minerales que cristalizan, así como la secuencia en la que se forman, dependen de la temperatura y de la composición inicial del magma.

La complejidad química de los sistemas magmáticos naturales hace que sea extremadamente difícil monitorear de manera simultánea los efectos que tienen sus numerosas variables composicionales en el proceso de cristalización. Por esta razón, los petrólogos suelen estudiar sistemas experimentales simplificados que les permiten enfocarse en componentes químicos y minerales específicos y analizar su comportamiento durante la cristalización. He aquí la importancia del análisis de algunos sistemas químicos simplificados, lo cual nos permitirá entender mejor los aspectos clave de la cristalización magmática.

13.3 Regla de las fases de Gibbs

Es fundamental el análisis de algunos sistemas magmáticos simplificados, con el objetivo de comprender la dinámica de cada uno y la contribución de cada constituyente químico en dichas dinámicas. Si logramos explicar cuál es el efecto de añadir constituyentes adicionales a un sistema magmático, podremos entender sistemas experimentales progresivamente más complejos y acercarnos más a la comprensión de los sistemas ígneos naturales. La regla de las fases de Gibbs es una ecuación sencilla que permite alcanzar este objetivo. Sin embargo, antes de enunciarla, es conveniente puntualizar algunos conceptos fundamentales:

- Un sistema es una parte del universo que pretendemos estudiar. Por ejemplo, un sistema podría ser una muestra de magma sometida a un experimento de equilibrio entre fases.
- Para estudiar un sistema es necesario definir su estado; es decir, proporcionar una descripción completa de sus propiedades (en el caso de sistemas magmáticos, las propiedades principales son la presión, la temperatura y la composición).
- Una fase es una parte de un sistema con propiedades físicas y químicas uniformes que permiten distinguirla de otras partes del sistema; puede ser líquida, como un fundido magmático, o sólida, como un mineral.
- Los componentes de un sistema son el número mínimo de especies químicas necesarias para describir la composición de todas las fases del sistema. Un mineral compuesto de una fase pura, como el cuarzo, es un sistema de un único componente (SiO_2); mientras que los minerales que son soluciones sólidas entre sustancias puras, o las rocas conformadas por diferentes tipos de minerales, son sistemas multicomponentes. Por ejemplo, dado que la plagioclasa es una solución sólida entre los minerales puros albita (Ab) y anortita (An), su composición está definida por los componentes Ab ($NaAlSi_3O_8$) y An ($CaAl_2Si_2O_8$) involucrados en la mezcla y se indica especificando las proporciones relativas de cada uno (Figura 13.2).

Figura 13.2. La plagioclasa es una solución sólida entre los minerales puros albita y anortita. Una plagioclasa de composición An_{30} está compuesta por el 30% del componente anortita y por el 70% del componente albita. Imagen tomada de https://www.flickr.com/photos/udgeology/2315101335.

La regla de las fases de Gibbs permite conocer la varianza (número de grados de libertad) de un sistema; es decir, el número mínimo de variables independientes que se deben especificar para constreñir las otras variables dependientes y así definir de manera completa el estado de un sistema en equilibrio. La regla de las fases establece que $F = C - \phi + r$, donde F es la varianza del sistema, C es el número de componentes del sistema, ϕ es el número de fases y r es el número de variables ambientales (dado que las variables ambientales más importantes son presión y temperatura, por lo general $r = 2$; sin embargo, en sistemas isobáricos la temperatura es la única variable ambiental, por lo que $r = 1$). La regla de las fases de Gibbs indica que, por cada componente que se agregue a un sistema, la varianza aumenta en uno, por lo que se debe especificar una variable adicional para constreñir de manera completa el estado del sistema. Por otra parte, por cada fase adicional, la varianza disminuye en uno, es decir, hay una variable menos por especificar. Una vez que se determine el número mínimo de variables independientes de un sistema, todas las otras variables se pueden determinar de manera automática y, entonces, el sistema está completamente definido.

13.4 Sistemas magmáticos de un componente

La Figura 13.3 ilustra el diagrama de fases presión-temperatura (P-T) para el sistema de la sílice (SiO_2) (Best, 2003; Winter, 2014). El diagrama incluye una fase líquida (SiO_2 fundida) y una serie de fases sólidas (minerales polimorfos de SiO_2) que son estables en diferentes condiciones de presión y temperatura.

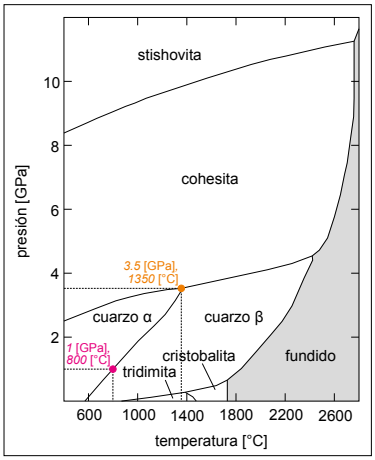


Figura 13.3. Diagrama de fases P-T de SiO_2. Imagen modificada de Winter (2014).

Los sistemas que se encuentran en el campo de estabilidad de una fase, ya sea sólida o líquida, son divariantes (C = 1, ϕ = 1 y r = 2, por lo que F = 1 - 1 + 2 = 2). Esto significa que, para definir el estado de cualquier sistema de un componente y monofásico, es necesario especificar tanto las condiciones de presión como de temperatura. En cambio, las curvas que separan los diferentes campos de estabilidad, que representan las condiciones P-T bajo las cuales dos fases coexisten en equilibrio, son univariantes (C = 1, ϕ = 2 y r = 2, por lo que F = 1 - 2 + 2 = 1). Esto significa que, para definir el estado de cualquier sistema de un componente y bifásico, es suficiente especificar solo uno de los parámetros ambientales (ya sea presión o temperatura), pues el otro se obtiene automáticamente a partir de la ubicación del sistema en la curva de equilibrio. Por ejemplo, para conocer a qué temperatura coexisten cuarzo α y cuarzo β a una presión de 1 [GPa], es suficiente proyectar el punto de la curva de equilibrio cuarzo α-cuarzo β correspondiente a la presión de 1 [GPa] sobre el eje x del diagrama y leer el valor de la temperatura (800 [°C]; Figura 13.3). Finalmente, los puntos de encuentro de las curvas univariantes, que representan las condiciones P-T bajo las cuales tres fases coexisten en equilibrio, son invariantes (C = 1, ϕ = 3 y r = 2, por lo que F = 1 - 3 + 2 = 0). Esto significa que, para definir el estado de un sistema de un componente y trifásico, no es necesario especificar ningún parámetro ambiental, pues únicamente existe un conjunto de condiciones de presión y temperatura en el cual las tres fases consideradas se encuentran en equilibrio. Verbigracia, la coexistencia en equilibrio de cuarzo α, cuarzo β y cohesita indica de manera unívoca unas condiciones de P = 3.5 [GPa] y T = 1350 [°C] (Figura 13.3).

13.5 Sistemas magmáticos de dos componentes (binarios)

Cuando se agrega un segundo componente a un sistema, este elemento añadido puede interactuar con el primero de varias maneras. Ahora, analizaremos los dos tipos más comunes de sistemas magmáticos binarios: los que involucran dos componentes completamente miscibles en el estado sólido (sistemas binarios con solución sólida) y los que involucran dos componentes inmiscibles en el estado sólido (sistemas binarios con eutéctico).

Aplicando la regla de las fases de Gibbs a un sistema binario monofásico, este resultaría trivariante (C = 2, ϕ = 1 y r = 2, así que F = 2 - 1 + 2 = 3), por lo que sería necesario especificar tres variables independientes (presión, temperatura y una variable composicional) para definir su estado. Conforme a esta consideración, los sistemas binarios deberían representarse en diagramas tridimensionales. Para evitar este tipo de representaciones relativamente complejas, el comportamiento de los sistemas magmáticos binarios suele ilustrarse en diagramas de fases temperatura-composición (T-X) construidos experimentalmente en condiciones de presión constante. Al fijar la presión, r = 1, por lo que la varianza de un sistema binario monofásico se reduciría una unidad.

13.5.1. Sistemas binarios con solución sólida

13.5.1.1. El sistema albita-anortita.

La plagioclasa es una solución sólida entre dos componentes puros completamente miscibles, $NaAlSi_3O_8$ y $CaAl_2Si_2O_8$, por lo que representa un excelente ejemplo de sistema magmático binario con solución sólida. La Figura 13.4 ilustra el diagrama de fases T-X para el sistema $NaAlSi_3O_8$-$CaAl_2Si_2O_8$, determinado a la presión constante de 0.1 [MPa] (presión atmosférica) (Best, 2003; Gill, 2010; Frost y Frost, 2014; Winter, 2014; Gill, 2015).

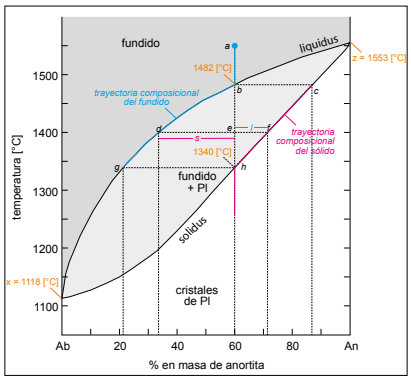


Figura 13.4. Diagrama de fases T-X para el sistema albita-anortita, construido a presión atmosférica (0.1 [MPa]). Imagen modificada de Winter (2014).

En el diagrama se reconocen tres campos: un campo de alta temperatura en correspondencia del cual la plagioclasa está completamente fundida, un campo intermedio en el cual la fase fundida coexiste con una fase sólida y un campo de baja temperatura en el cual la plagioclasa es estable como sólido cristalino. El campo de estabilidad "fundido + Pl" está delimitado por dos curvas que se encuentran en los puntos (x) (temperatura de cristalización de la albita pura) y (z) (temperatura de cristalización de la anortita pura). La curva superior, denominada liquidus, indica las condiciones de temperatura en correspondencia con las cuales fundidos de diferente composición empiezan a cristalizar. La curva inferior, denominada solidus, señala las condiciones de temperatura en correspondencia con las cuales se completa el proceso de cristalización.

En cada extremo del eje horizontal del diagrama se encuentra un sistema de un componente representado por un término puro de la solución sólida: Ab a la izquierda y An a la derecha (Figura 13.4). Cada uno de estos sistemas se comporta como un típico sistema isobárico de un componente en el cual el fundido cristaliza a una temperatura definida, en correspondencia con la cual coexiste con la fase mineral. Los puntos (x) y (z) del diagrama son invariantes ($F = C - \phi + r = 1 - 2 + 1 = 0$); es decir, en las condiciones de presión especificadas, la albita pura cristaliza a una temperatura fija de 1118 [°C], mientras que la anortita pura cristaliza a 1553 [°C].

Examinemos ahora qué efecto tiene la adición de un componente sobre el proceso de cristalización, analizando el comportamiento de un fundido de composición intermedia entre Ab y An sometido a enfriamiento. Específicamente, consideremos el proceso de enfriamiento de un fundido de composición An_{60} (fundido compuesto por el 60% de anortita) que presenta una temperatura inicial de 1550 [°C] (punto (a) de la Figura 13.4). En el punto (a) el sistema es divariante ($F = C - \phi + r = 2 - 1 + 1 = 2$). Esto significa que, para definir de manera completa el estado del sistema, es necesario especificar tanto las condiciones de temperatura (en este caso 1550 [°C]), como una variable composicional (en este caso, el porcentaje de anortita, An_{60}). Al definir la variable composicional An_{60}, la otra variable composicional del sistema binario es automáticamente determinada (la albita debe representar el restante 40% de la masa del sistema).

Si enfriamos el sistema hasta una temperatura de 1482 [°C], el fundido empieza a cristalizar (Figura 13.4), por lo que la fase líquida empieza a coexistir con una fase sólida. En el campo de estabilidad "fundido + Pl" el sistema es univariante ($C = 2$, $\phi = 2$ y $r = 1$, por lo que $F = 2 - 2 + 1 = 1$); es decir, solo se necesita especificar una variable (ya sea T o la composición de una de las dos fases coexistentes) para determinar automáticamente las otras y así definir el estado del sistema. Si especificamos la variable temperatura (T = 1482 [°C]), podemos trazar en el diagrama una línea horizontal correspondiente a dicho valor de temperatura, la cual intersecta el liquidus y el solidus en los puntos (b) y (c), respectivamente (Figura 13.4). El segmento b-c es denominado "línea de enlace", ya que une o "enlaza" la composición de dos fases coexistentes. Proyectando los puntos (b) y (c) sobre el eje composicional del diagrama, se puede conocer la composición del fundido (punto (b), An_{60}) y del sólido cristalino (punto (c), An_{87}) que coexisten en equilibrio a la temperatura considerada.

La regla de las fases de Gibbs nos permite inferir, entonces, que cuando en un sistema binario isobárico coexisten dos fases, la composición de ambas es una función de la temperatura y puede ser determinada a partir de las curvas de liquidus y de solidus trazando una línea de enlace. Esto también implica que, durante el enfriamiento (conforme disminuye la temperatura), tanto el fundido como la plagioclasa coexistente experimentan continuos cambios composicionales. De hecho, si seguimos enfriando el sistema, podemos observar que la composición del fundido se desplaza a lo largo del liquidus desde (b) hacia el punto (g), mientras que la composición de la plagioclasa se desplaza a lo largo del solidus desde (c) hacia el punto (h) (Figura 13.4). El cambio de composición de las dos fases ocurre a través de la reacción $\text{fundido}_1 + \text{plagioclasa}_1 = \text{fundido}_2 + \text{plagioclasa}_2$, por medio de la cual el sólido y el líquido intercambian componentes. Durante el enfriamiento, tanto el fundido como la plagioclasa se enriquecen progresivamente en el componente sódico (Ab); sin embargo, el mineral contiene siempre un mayor porcentaje de componente cálcico (An) respecto al líquido coexistente, debido a que Ca es más refractario que Na y se concentra preferentemente en la fase sólida.

Además de determinar la composición de las dos fases que coexisten a cierta temperatura, las líneas de enlace permiten calcular también sus proporciones relativas. Por ejemplo, a una temperatura de 1400 [°C], la línea de enlace d-f conecta un líquido (d) de composición An_{34} con un sólido (f) de composición An_{71}; el punto (e) indica la composición global del sistema (An_{60}; Figura 13.4). El porcentaje de líquido y de sólido que coexisten a la temperatura considerada se calcula geométricamente a partir de la regla de la palanca,

según la cual las cantidades relativas de cada fase ((d) y (f)) deben equilibrarse en el fulcro, representado por el punto (e) (Figuras 13.4 y 13.5): % fundido = 100 * l / (l + s); % cristales = 100 - % fundido. Considerando que s = e - d = 60 - 34 = 26, y l = f - e = 71 - 60 = 11 (Figuras 13.4 y 13.5), resulta que, a una temperatura de 1400 [°C], el sistema está conformado por el ~30% de fundido y el ~70% de cristales.

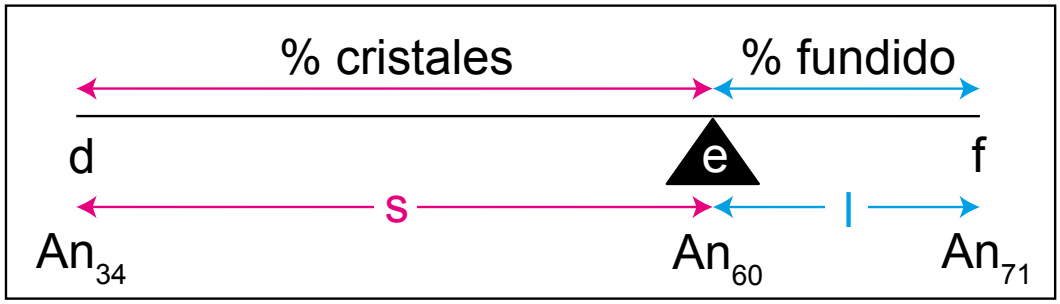


Figura 13.5. La regla de la palanca permite determinar el porcentaje de las fases (d) y (f) de un sistema de composición global (e), que coexisten en equilibrio a 1400 [°C].

A medida que el sistema se sigue enfriando, la cantidad de sólido aumenta progresivamente a expensas de la cantidad de fundido. Cuando la temperatura del sistema alcanza los 1340 [°C] la cristalización es prácticamente completa (Figura 13.4); la plagioclasa (h), de composición análoga a la composición global del sistema (An_{60}), coexiste con una última fracción de fundido (g) de composición An_{21}. Justo por debajo de los 1340 [°C] la fase fundida desaparece, así que la única fase estable es un sólido representado por una plagioclasa de composición An_{60}. En el campo de estabilidad de la plagioclasa el sistema es divariante ($F = C - \phi + r = 2 - 1 + 1 = 2$), por lo que se debe especificar tanto la temperatura como una variable composicional (An_{60}) para definir su estado.

13.5.1.2. El sistema fayalita-forsterita

El olivino es otro ejemplo de sistema binario con características y comportamiento análogo al de la plagioclasa. El olivino es una solución sólida entre dos componentes puros completamente miscibles, Fe_2SiO_4 y Mg_2SiO_4, correspondientes a los minerales fayalita (Fa) y forsterita (Fo) (Figura 13.6). La Figura 13.7 ilustra el diagrama de fases T-X para el sistema Fe_2SiO_4-Mg_2SiO_4, determinado a la presión constante de 0.1 [MPa] (Gill, 2010; Frost y Frost, 2014; Sen, 2014; Winter, 2014; Gill, 2015).

Un fundido de composición Fo_{55} y con una temperatura inicial de 1800 [°C] (punto (a) del diagrama) empezará a cristalizar a 1700 [°C] (punto (b)), produciendo un primer mineral de composición (c) (Fo_{83}) y cristalizará por completo a 1470 [°C] (punto (e)), una vez consumida la última fracción de líquido de composición (d) (Fo_{22}). Durante el progresivo enfriamiento, tanto el fundido como el olivino se enriquecen en el componente Fa; sin embargo, el mineral contiene siempre un mayor porcentaje del componente magnesiano (Fo) respecto al líquido coexistente debido a que, por su menor tamaño, Mg logra formar un enlace más fuerte en la fase sólida y se concentra preferentemente en ella.

Figura 13.6. El olivino es una solución sólida entre los minerales puros fayalita (Fe_2SiO_4) y forsterita (Mg_2SiO_4). Imagen tomada de http://www.geologypage.com/wp-content/uploads/2014/03/Forsterite3.jpg.

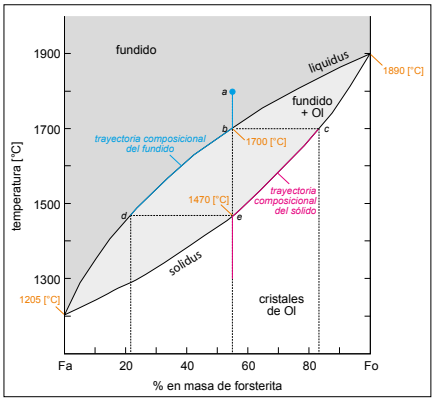


Figura 13.7. Diagrama de fases T-X para el sistema fayalita-forsterita, construido a presión atmosférica (0.1 [MPa]). Imagen modificada de Sen (2014) y Winter (2014).

13.5.2. Sistemas binarios con eutéctico (sistema diópsido-anortita)

En algunos sistemas magmáticos binarios los dos componentes no presentan una solución sólida. Como ejemplo de un sistema binario sin solución sólida analizaremos el sistema diópsido-anortita (Di-An, $CaMgSi_2O_6$-$CaAl_2Si_2O_8$), el cual representa un análogo simplificado de un sistema basáltico/gabroico natural conformado por piroxeno (grupo al que pertenece el diópsido) y plagioclasa (Figura 13.8).

Figura 13.8. El gabro es una roca ígnea compuesta de piroxeno (cristales negros) y plagioclasa (cristales blancos). Imagen tomada de https://www.sandatlas.org/gabbro/.

El sistema es ilustrado en Figura 13.9, en un diagrama de fases T-X construido a presión atmosférica (Best, 2003; Gill, 2010; Frost y Frost, 2014; Sen, 2014; Winter, 2014; Gill, 2015).

En el diagrama pueden ser reconocidos cuatro campos: un campo de alta temperatura en el cual es estable una fase líquida (diópsido y anortita son completamente miscibles en el estado fundido), dos campos intermedios en correspondencia con los cuales la fase fundida coexiste con una fase sólida (puede ser diópsido o anortita, dependiendo de la composición del sistema) y un campo de baja temperatura en el cual es estable una asociación de diópsido y anortita cristalinos. La curva que separa el campo de estabilidad de la fase fundida de los campos "fundido + Di" y "fundido + An" representa el liquidus; mientras que la recta que separa los campos "fundido + Di" y "fundido + An" del campo "cristales de Di + An" es el solidus. El liquidus y el solidus se encuentran en el punto (f), denominado eutéctico.

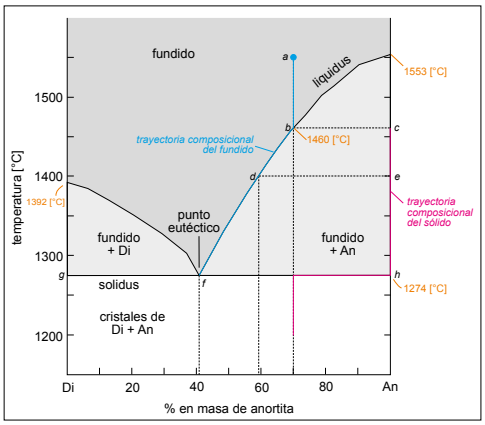


Figura 13.9. Diagrama de fases T-X para el sistema diópsido-anortita, construido a presión atmosférica (0.1 [MPa]). Imagen modificada de Sen (2014) y Winter (2014).

Analicemos el proceso de enfriamiento de un fundido magmático de composición An_{70} (mezcla conformada por el 70% de anortita y el 30% de diópsido) que presenta una temperatura inicial de 1550 [°C] (punto (a) de la Figura 13.9). En el punto (a) el sistema es divariante ($F = C - \phi + r = 2 - 1 + 1 = 2$), por lo que es necesario especificar tanto la temperatura (en este caso 1550 [°C]) como una variable composicional (por ejemplo, el porcentaje de An que contiene, An_{70}) para definir su estado.

Cuando alcanza una temperatura de ~1460 [°C], el sistema empieza a cristalizar (Figura 13.9), por lo que la fase fundida (b) empieza a coexistir con anortita pura (c). En el campo de estabilidad "fundido + An" el sistema es univariante ($F = C - \phi + r = 2 - 2 + 1 = 1$), es decir, se necesita especificar una sola variable para determinar automáticamente las otras. Por ejemplo, si fijamos la variable temperatura a 1400 [°C], trazamos en el diagrama la línea de enlace correspondiente (d-e) y proyectamos el punto (d) del liquidus sobre el eje composicional del diagrama, obtenemos la composición del fundido (d) que coexiste con la anortita (e) a la temperatura considerada: An_{59} (Figura 13.9).

Conforme el sistema se sigue enfriando, la anortita continúa cristalizando, mientras que la composición del fundido se desplaza progresivamente a lo largo del liquidus hacia el punto (f) (la continua cristalización de anortita empobrece el líquido en el componente An, enriqueciéndolo en Di; Figura 13.9). El cambio de composición de la fase líquida ocurre a través de la reacción $fundido_1$ = anortita + $fundido_2$.

En este caso también se puede aplicar la regla de la palanca para determinar las proporciones relativas de anortita y líquido que coexisten a las diferentes temperaturas, usando la composición global del sistema como fulcro. Lógicamente, la proporción entre sólido y líquido aumenta de manera continua conforme procede la cristalización.

Cuando el sistema alcanza la temperatura de 1274 [°C], denominada temperatura eutéctica, el diópsido (g) empieza a cristalizar junto con la anortita (h), por lo que la fase líquida (f), que en estas condiciones presenta la composición eutéctica An_{41}, coexiste en equilibrio con dos fases sólidas (Figura 13.9). En el punto eutéctico el sistema es invariante ($F = C - \phi + r = 2 - 3 + 1 = 0$); de hecho, solo existe una temperatura (1274 [°C]) en correspondencia con la cual las tres fases del sistema pueden coexistir en equilibrio. En correspondencia con esta temperatura, la composición de las tres fases también es fija (puntos (f), (g) y

(h)). Estas consideraciones implican que la reacción fundido = diópsido + anortita ocurre a una temperatura constante (la temperatura eutéctica) hasta que el fundido es consumido por completo. Asimismo, la composición del fundido permanece constante hasta que culmina la cristalización ya que los dos minerales están cristalizando en proporciones análogas a las que definen la composición del fundido eutéctico (41% de anortita y 59% de diópsido; Figura 13.9).

Una vez completada la cristalización, la desaparición de la fase fundida determina un aumento de F de 0 a 1 ($F = C - \phi + r = 2 - 2 + 1 = 1$), por lo que la temperatura del sistema, ahora conformado por una asociación de diópsido y anortita en proporciones análogas a las que conformaban el fundido inicial (70% An y 30% Di), puede seguir disminuyendo (Figura 13.9).

Los sistemas cuya composición se grafica a la izquierda de la composición eutéctica presentan un comportamiento de cristalización similar al del sistema analizado; sin embargo, en este caso el primer mineral que cristaliza es el diópsido, mientras que la anortita empieza a cristalizar junto con el diópsido cuando la fase líquida coexistente alcanza la composición eutéctica. Esto implica que, independientemente de la composición de la mezcla fundida de Di y An, la última fracción de fundido en cristalizar tendrá una composición eutéctica y la cristalización se completará en correspondencia con la temperatura eutéctica.

13.6 Sistemas magmáticos de tres componentes (ternarios)

Los sistemas magmáticos ternarios son representados en diagramas de fases isobáricos T-X-X (tridimensionales), en los cuales la base tiene forma de un triángulo equilátero, mientras que el eje de la temperatura es perpendicular al plano del triángulo. Para graficar la composición de estos sistemas se puede seguir usando un diagrama bidimensional (la base triangular) debido a que, como la suma de los porcentajes de cada componente debe dar 100% ($C_1 + C_2 + C_3 = 100\%$), es suficiente especificar la concentración de dos componentes (por ejemplo, C_1 y C_2) para obtener automáticamente la del tercero ($C_3 = 100\% - C_1 - C_2$).

13.6.1 Sistemas ternarios con eutéctico (sistema diópsido-anortita-forsterita)

Los sistemas ternarios más simples son los que están conformados por componentes inmiscibles en estado sólido. El sistema que analizaremos como ejemplo se construye a partir del sistema binario Di-An descrito previamente, agregando la forsterita como tercer componente. Debido a que el olivino es un mineral muy común en los basaltos y gabros (Figura 13.10), el sistema Di-An-Fo es un modelo basáltico/gabroico más completo y realista respecto al sistema binario Di-An. En los sistemas basálticos naturales, tanto Di como An y Fo suelen mezclarse con otros términos puros para formar soluciones sólidas (piroxenos, plagioclasas y olivinos). Sin embargo, el tratamiento de sistemas con un número tan alto de componentes trasciende los objetivos de este capítulo, por lo que omitiremos dichas mezclas y nos enfocaremos en el sistema de tres componentes puros.

Figura 13.10. Roca ígnea gabroica compuesta de olivino (cristales anaranjados por efecto de una oxidación), piroxeno (cristales negros) y plagioclasa (cristales más claros). Imagen tomada de https://www.sandatlas.org/gabbro/.

La Figura 13.11 ilustra el diagrama de fases T-X-X para el sistema $MgFeSi_2O_6$-$CaAl_2Si_2O_8$-Mg_2SiO_4, determinado a la presión constante de 0.1 [MPa] (Winter, 2014). La variación composicional de este sistema está representada en un diagrama triangular en el cual cada componente puro ocupa un vértice. Al agregar la variable temperatura, el diagrama de fases adquiere la forma de un prisma triangular cuyas caras laterales son sistemas binarios con eutéctico (Di-An, An-Fo y Di-Fo). El liquidus, que en cada sistema binario está representado por una línea curva, se convierte ahora en una superficie compleja, conformada por tres "colinas" cuyas cumbres están definidas por las temperaturas de cristalización de Di, An y Fo. Las colinas están separadas por unos "valles térmicos", denominados curvas cotécticas, los cuales convergen hacia el mínimo térmico de la superficie de liquidus, denominado punto eutéctico ternario.

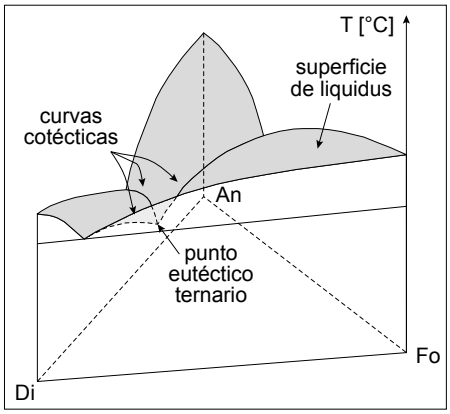


Figura 13.11. Diagrama de fases T-X-X para el sistema diópsido-anortita-forsterita, construido a presión atmosférica (0.1 [MPa]). Imagen modificada de Winter (2014).

Para simplificar su visualización, el diagrama Di-An-Fo suele ser representado de manera bidimensional, como un "mapa" en el cual la superficie de liquidus está definida por curvas isotermas (Figura 13.12) (Winter, 2014). Las curvas cotécticas dividen el diagrama en tres campos, en cada uno de los cuales la fase fundida coexiste con una fase mineral.

Examinemos el comportamiento de un sistema de composición $Di_{36}An_{10}Fo_{54}$ (punto (a) de la Figura 13.12) sometido a un enfriamiento. Cuando el sistema se encuentra a una temperatura superior a 1700 [°C], solo está presente una fase líquida (el fundido). En estas condiciones el sistema es trivariante ($F = C - \phi + r = 3 - 1 + 1 = 3$), por lo que hay que especificar la temperatura y dos variables composicionales (por ejemplo, el porcentaje de Di y An en el fundido) para definir de manera completa el sistema (al conocer que el fundido está compuesto por el 36% de Di y el 10% de An, la tercera variable composicional es automáticamente determinada: % de Fo = 100 - 36 - 10 = 54).

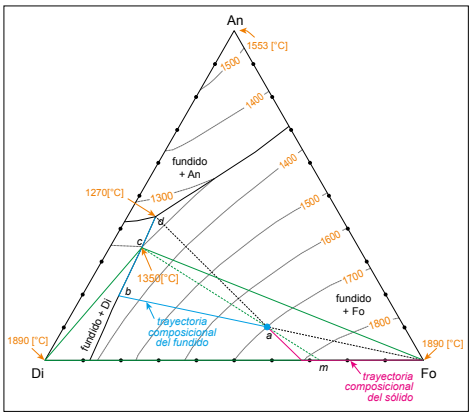


Figura 13.12. Representación bidimensional del diagrama Di-An-Fo construido a presión atmosférica (P = 0.1 [MPa]); las isotermas definen la forma de la superficie de liquidus. Imagen modificada de Winter (2014).

Cuando alcanza la temperatura de 1700 [°C], el sistema encuentra la superficie de liquidus en el campo "fundido + Fo" (Figura 13.12), por lo que la forsterita comienza a cristalizar en equilibrio con el fundido. En

estas condiciones el sistema es divariante (F = C - ϕ + r = 3 - 2 + 1 = 2), es decir, se tienen que especificar dos variables (por ejemplo, T y la composición del líquido) para definir el estado del sistema.

Durante el progresivo enfriamiento, la continua cristalización de forsterita empobrece el líquido en el componente Fo y lo enriquece en Di y An, por lo que la composición del fundido se desplaza del punto (a) al punto (b) a través de la reacción $fundido_1$ = forsterita + $fundido_2$. La representación gráfica de la variación composicional del fundido del punto (a) al punto (b) se obtiene trazando una recta desde el vértice Fo del diagrama hasta el punto (a) y prolongándola hacia la curva cotéctica que separa los campos "fundido + Fo" y "fundido + Di" (Figura 13.12). Con los puntos que representan la composición del líquido y del sólido que coexisten a cierta temperatura y usando el punto (a) como fulcro, se podría aplicar la regla de la palanca para determinar las proporciones de las dos fases a la temperatura considerada.

Cuando el sistema alcanza la temperatura de ~1350 [°C] (Figura 13.12) el diópsido empieza a cristalizar junto con la forsterita, por lo que el líquido de composición (b) coexiste con dos fases sólidas. En estas condiciones, el sistema es univariante (F = C - ϕ + r = 3 - 3 + 1 = 1), por lo que es suficiente especificar una variable para definir su estado de manera completa. Por ejemplo, al definir la temperatura (~1350 [°C]), la composición del líquido que coexiste con Di y Fo a esa temperatura se obtiene a partir del punto en la curva cotéctica correspondiente a la temperatura considerada (punto (b): $Di_{71}An_{20}Fo_9$).

Conforme el sistema se sigue enfriando, la continua cristalización de Di y Fo a través de la reacción $fundido_1$ → $fundido_2$ + diópsido + forsterita enriquece el fundido en el componente An. Dado que la curva cotéctica es un "valle térmico", la composición del fundido migra necesariamente a lo largo de dicha curva hacia el mínimo térmico (cambios composicionales en cualquier otra dirección implicarían un aumento de temperatura).

También en este caso es posible determinar las cantidades relativas de Di, Fo y líquido que coexisten en equilibrio a cierta temperatura. Consideremos por ejemplo las fases (c), Di y Fo que coexisten a la temperatura de 1300 [°C] y construyamos un triángulo que tenga en sus vértices la composición de dichas fases (Figuras 13.12 y 13.13). Según la regla de la palanca, las cantidades relativas de las tres fases deberían equilibrarse en un fulcro, representado por la composición global del sistema (punto (a)). Para determinar el porcentaje relativo de líquido y sólido coexistentes, se debe trazar una recta que conecte el punto (c) con el lado opuesto del triángulo, pasando por el fulcro (Figuras 13.12 y 13.13). Dicha recta encuentra el lado Di-Fo en el punto (m), el cual representa la masa cristalina total (diópsido + forsterita) que coexiste con el líquido (c) a la temperatura considerada. Aplicando la regla de la palanca [% fundido = 100 * l / (l + s); % cristales = 100 - % fundido] resulta que, a una temperatura de 1300 [°C], el sistema está conformado por el ~27% de fundido y el ~73% de cristales de Di y Fo. De la misma manera, aplicando la regla de la palanca al lado Di-Fo del triángulo y usando el punto (m) como fulcro, se pueden calcular las proporciones de Di y Fo que conforman la masa cristalina total a la temperatura considerada: % diópsido = 100 * y / (x + y) = 27%; % forsterita = 100 - % diópsido = 73% (Figuras 13.12 y 13.13).

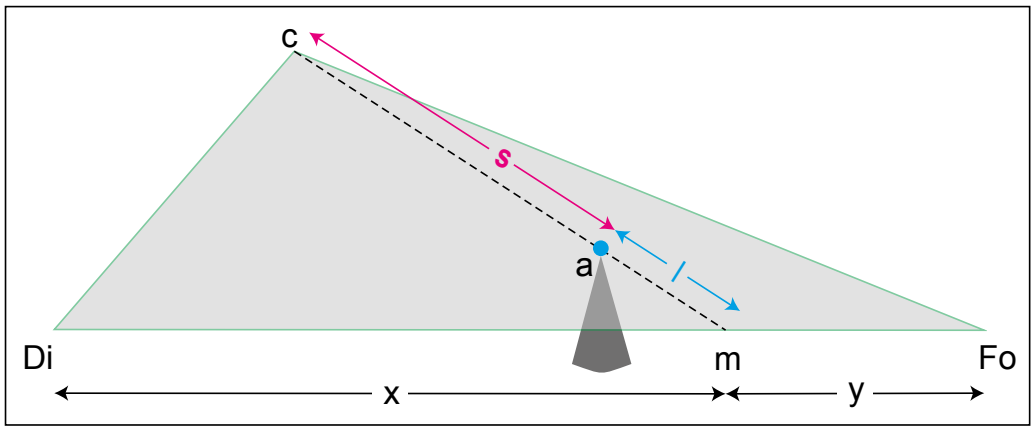


Figura 13.13. El diagrama ilustra cómo son obtenidas las proporciones relativas de tres fases de un sistema de composición global (a), las cuales coexisten en equilibrio a cierta temperatura. Imagen modificada de Winter (2014).

Cuando el sistema alcanza la temperatura de 1270 [°C] (Figura 13.12), la anortita comienza a cristalizar junto con la forsterita y el diópsido. En esta condición, los tres sólidos coexisten en equilibrio con un fundido magmático de composición (d) (composición eutéctica: $Di_{50}An_{43}Fo_7$). En el punto eutéctico, el sistema es invariante ($F = C - \phi + r = 3 - 4 + 1 = 0$). De hecho, solo existe una temperatura en correspondencia con la cual las cuatro fases del sistema pueden coexistir en equilibrio y, en correspondencia con tal temperatura, la composición de las cuatro fases también es fija (Di, An, Fo y (d)). El sistema permanece a la temperatura eutéctica hasta que la reacción fundido = diópsido + anortita + forsterita lleva a la completa desaparición de la fase líquida.

Una vez completada la cristalización, la desaparición de la fase fundida determina un aumento de F de 0 a 1 ($F = C - \phi + r = 3 - 3 + 1 = 1$), por lo que la temperatura del sistema, ahora conformado por una asociación de forsterita, diópsido y anortita en proporciones análogas a las que conformaban el fundido inicial (36% Di,10% An y 54% Fo), puede seguir disminuyendo. Debido a que la presión es constante y la composición de las tres fases es fija, solo hay que especificar la temperatura para definir de manera completa el estado del sistema.

Los sistemas cuya composición se grafica en los otros campos del diagrama presentan un comportamiento de cristalización similar al del sistema analizado. De hecho, aunque la composición del fundido ternario afecta el orden de cristalización de las diferentes fases minerales, la última fracción de fundido en cristalizar tendrá siempre una composición eutéctica y la cristalización se completará en correspondencia de la temperatura eutéctica.

13.7 Conclusiones

Los experimentos de equilibrio de fases en sistemas ígneos simplificados y el análisis de los diagramas de fases derivados de dichos experimentos arrojan luz sobre los mecanismos responsables del comportamiento de cristalización observado en los fundidos magmáticos naturales y permiten extraer algunas conclusiones generales sobre el proceso de cristalización magmática:

- A diferencia de los sistemas de un componente, que en condiciones de presión definidas cristalizan a una temperatura específica, los sistemas de dos o más componentes (y por ende todos los magmas, que por su naturaleza son multicomponentes) cristalizan en un rango de temperaturas. Los sistemas binarios con solución sólida, como la plagioclasa (Ab-An) o el olivino (Fa-Fo), terminan de cristalizar a una temperatura que depende de la composición inicial del magma y cuyo valor está comprendido entre las temperaturas de cristalización de los componentes puros. Por otra parte, cualquier fundido basáltico conformado por componentes inmiscibles, como Di-An o Di-An-Fo, termina de cristalizar a la temperatura eutéctica, que es más baja respecto a la temperatura de cristalización de los componentes puros.
- El proceso de cristalización induce continuos cambios composicionales en la fase fundida. En sistemas binarios con solución sólida, el líquido magmático es enriquecido progresivamente en el componente menos refractario y la composición de la última fracción de líquido varía en función de la composición inicial del sistema. En cambio, en sistemas eutécticos, el líquido evoluciona siempre hacia la composición eutéctica, independientemente de la composición inicial del magma.
- Los sistemas eutécticos permiten entender el proceso de cristalización secuencial de distintos minerales durante el enfriamiento magmático y muestran cómo el orden de cristalización está determinado por la composición inicial del sistema. Si la composición de un fundido basáltico se encuentra en correspondencia con el campo “fundido + An” en el diagrama de fases Di-An-Fo, a partir de dicho fundido cristalizará primero la anortita, posteriormente una asociación de anortita y forsterita y, finalmente, un agregado de anortita, forsterita y diópsido en proporciones análogas a las del sistema inicial.
- La mayoría de los minerales ígneos son soluciones sólidas que sufren continuos cambios composicionales durante la cristalización. Los diagramas de fases de la plagioclasa y del olivino muestras que el primer cristal que se forma a partir de un fundido de dos componentes miscibles está más enriquecido en el componente refractario respecto al fundido inicial y que, durante el enfriamiento, la fase sólida se enriquece progresivamente en el componente menos refractario, hasta alcanzar la composición inicial del sistema al terminar la cristalización.

13.8 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. _____ es una parte del universo que pretendemos estudiar.
   a) Una fase
   b) Un sistema
   d) El estado de un sistema
   c) El entorno

2. Las principales propiedades que necesitamos para definir el estado de un sistema magmático son _____.
   a) presión, temperatura y composición
   b) presión y temperatura
   c) temperatura y contenido de agua
   d) temperatura y contenido de sílice

3. En un sistema magmático compuesto de un mineral y un fundido, el mineral representa _____.
   a) una solución sólida
   b) una sustancia pura
   c) una fase sólida
   d) un componente

4. El cuarzo es un ejemplo de sistema _____.
   a) de un componente (SiO_2)
   b) de dos componentes (Si y O)
   c) de tres componentes (1 átomo de Si y 2 átomos de O)
   d) invariante

5. El olivino es un ejemplo de _____.
   a) sistema de un componente (Fo o Fa)
   b) sistema de dos componentes (Di-Fo o Di-Fa)
   c) sustancia pura
   d) solución sólida

6. La plagioclasa An_{40} contiene _____.
   a) únicamente el componente anortita
   b) únicamente el componente albita
   c) el 40% de anortita y el 60% de albita
   d) el 40% de albita y el 60% de anortita

7. En la regla de las fases de Gibbs, F representa _____.
   a) el número de fases del sistema
   b) el grado de fusión del sistema
   c) el número de componentes del sistema
   d) los grados de libertad del sistema

8. Cuarzo α y cuarzo β representan _____.
   a) los dos componentes de una solución sólida (SiO_2)
   b) dos polimorfos de SiO_2
   c) dos fases sólidas de diferente composición química
   d) una fase sólida de baja T y la respectiva fase fundida de alta T

9. En un diagrama de fases P-T de un componente, los sistemas monofásicos son siempre _____.
   a) invariantes
   b) univariantes
   c) divariantes
   d) trivariantes

10. Para definir el estado de un sistema compuesto de cuarzo α y cuarzo β en equilibrio, es necesario especificar _____.
   a) la temperatura del sistema
   b) la presión del sistema
   c) la temperatura y la presión del sistema
   d) la temperatura o la presión del sistema

11. En el diagrama de fases isobárico T-X para el sistema albita-anortita, la cristalización de un fundido de composición $An_{50}Ab_{50}$ _____.
   a) lleva a la formación de cristales de anortita y albita en iguales proporciones
   b) lleva a la formación de una solución sólida de composición análoga
   c) lleva a la formación de una plagioclasa de composición variable
   d) lleva a la formación de un único componente (plagioclasa)

12. En el diagrama de fases isobárico T-X para el sistema albita-anortita, durante la cristalización de una plagioclasa _____.
    a) tanto el fundido como la fase sólida se enriquecen progresivamente en albita
    b) tanto el fundido como la fase sólida se enriquecen progresivamente en anortita
    c) el fundido se enriquece en albita, mientras que el sólido se enriquece en anortita
    d) el fundido se enriquece en anortita, mientras que el sólido se enriquece en albita

13. En el diagrama de fases isobárico T-X para el sistema fayalita-forsterita, cualquier olivino que coexista en equilibrio con un fundido _____.
    a) será más enriquecido en fayalita respecto al fundido
    b) será más enriquecido en forsterita respecto al fundido
    c) tendrá una composición análoga a la del fundido coexistente
    d) tendrá una composición constante, definida por la composición inicial del sistema

14. En el diagrama de fases isobárico T-X para el sistema fayalita-forsterita, cualquier sistema bifásico es _____.
    a) invariante
    b) univariante
    c) divariante
    d) trivariante

15. En el diagrama de fases isobárico T-X para el sistema diópsido-anortita, cualquier sistema compuesto de dos fases sólidas es _____.
    a) invariante
    b) univariante
    c) divariante
    d) trivariante

16. En el diagrama de fases isobárico T-X para el sistema diópsido-anortita, la cristalización de un fundido de composición $Di_{50}An_{50}$ _____.
    a) lleva a la formación de cristales de diópsido y anortita en iguales proporciones
    b) lleva a la formación de cristales de diópsido y anortita en proporciones eutécticas
    c) lleva a la formación de una solución sólida de composición análoga
    d) lleva a la formación de una solución sólida de composición eutéctica

17. En el diagrama de fases isobárico T-X para el sistema diópsido-anortita, la cristalización de cualquier fundido binario _____.
    a) termina a la temperatura eutéctica
    b) termina a una temperatura que se puede determinar a partir de la composición del mismo fundido
    c) ocurre a una temperatura constante, correspondiente a la temperatura eutéctica
    d) ocurre a una temperatura constante, que se puede determinar a partir de la composición del mismo fundido

18. En el diagrama de fases isobárico bidimensional Di-An-Fo, cualquier sistema monofásico _____.
    a) es invariante
    b) es univariante
    c) es divariante
    d) es trivariant

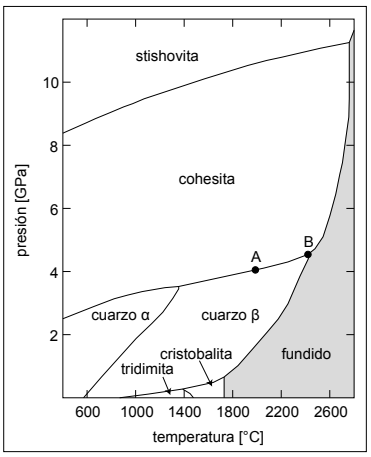
19. En el diagrama de fases isobárico bidimensional Di-An-Fo, a lo largo de las curvas cotécticas _____.
    a) hay equilibrio entre una fase sólida y una fase líquida
    b) hay equilibrio entre una solución sólida y una fase líquida
    c) hay equilibrio entre dos fases sólidas y una fase líquida
    d) hay equilibrio entre tres fases sólidas y una fase líquida

20. En el diagrama de fases isobárico bidimensional Di-An-Fo, el punto eutéctico representa _____.
    a) la temperatura mínima que puede alcanzar cualquier sistema Di-An-Fo
    b) la temperatura en correspondencia de la cual tres fases coexisten en equilibrio
    c) la temperatura a la que empieza la cristalización de cualquier sistema ternario Di-An-Fo
    d) la temperatura a la que termina la cristalización de cualquier sistema ternario Di-An-Fo

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

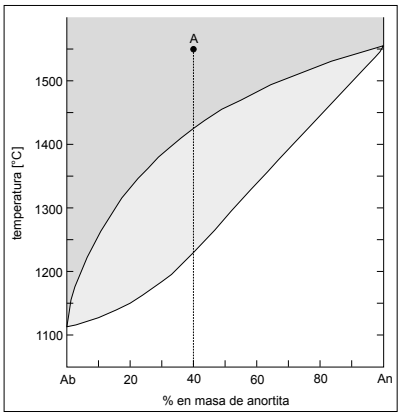
1. Considera el diagrama de fases P-T de la sílice.



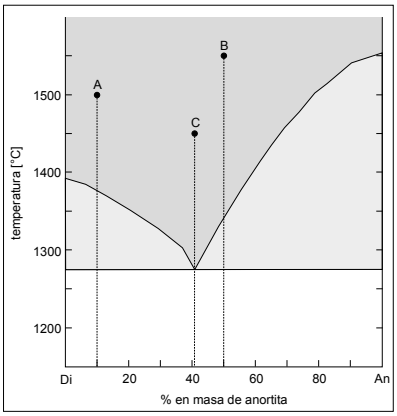
a) ¿Cuál es la variancia de un sistema ubicado en el punto A, utilizando la regla de las fases de Gibbs?

b) ¿Qué significa que el sistema ubicado en el punto B es invariante?

2. En el diagrama de fases isobárico albita-anortita se representa un sistema A de composición An_{40} sometido a un progresivo enfriamiento. ¿Qué fases estarán presentes en el sistema a las temperaturas de 1500, 1300, 1200 y 1100 [°C]?



3. En el diagrama de fases isobárico fayalita-forsterita se representa un fundido A de composición Fo_{25} sometido a un enfriamiento.



a) ¿En qué rango de temperaturas se llevará a cabo el proceso de cristalización de A?

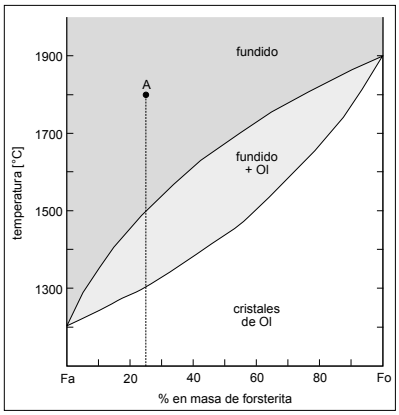
b) ¿Cuál es la trayectoria evolutiva que sigue el líquido magmático durante el progresivo enfriamiento del sistema?

c) ¿Qué composición tendrá el primer olivino derivado de la cristalización del fundido A?

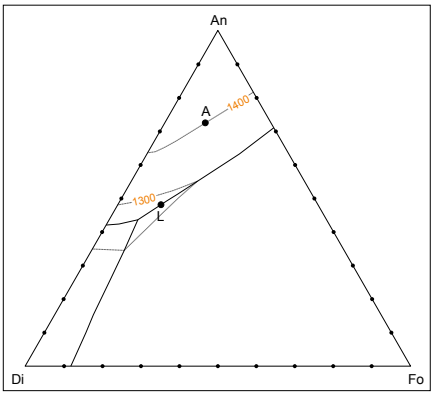
d) ¿A qué temperatura la fase fundida y la sólida coexistirán en proporciones análogas?

e) ¿Qué composición tendrá el olivino derivado de la completa cristalización de A?

4. En el diagrama de fases isobárico diópsido-anortita se representa un sistema A de composición An_{10} sometido a un progresivo enfriamiento. ¿Qué fases estarán presentes en el sistema a las temperaturas de 1400, 1350 y 1200 [°C]? ¿Qué composición tendrán?



5. En el diagrama diópsido-anortita, considera ahora el proceso de enfriamiento de un fundido B de composición An_{50}.
   a) ¿Cuál es el primer mineral que cristalizará a partir del fundido B?
   b) ¿Cuál es el porcentaje relativo de líquido magmático y de cristales que coexistirán a la temperatura de 1300 [°C] según la regla de la palanca? ¿Cuál es la composición de cada fase?
   c) ¿Cuál es la trayectoria evolutiva del sólido durante el progresivo enfriamiento de B?
6. En el diagrama de fases diópsido-anortita, considera el proceso de enfriamiento de un fundido C de composición eutéctica. Cuando el líquido C alcanza la temperatura eutéctica, ¿con cuántas fases se encuentra en equilibrio? ¿A qué temperatura se lleva a cabo la cristalización de C?
7. En el diagrama de fases isobárico diópsido-anortita-forsterita, considera el proceso de cristalización de un fundido A sometido a un enfriamiento.



   a) ¿Cuál es la trayectoria evolutiva del líquido magmático durante el enfriamiento?
   b) ¿En qué orden cristalizan los diferentes minerales y a qué temperatura aparece cada uno?
   c) ¿Dónde se ubica el sólido S que coexiste en equilibrio con el líquido L? ¿Cuál es la proporción relativa de cada uno, aplicando la regla de la palanca? ¿Cuáles son las proporciones de anortita y forsterita en el sólido S?

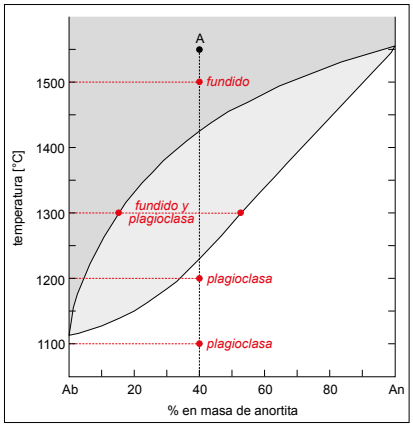
8. ¿A qué temperatura terminan de cristalizar los sistemas de dos o más componentes?
9. ¿Cómo cambia la composición de una fase fundida durante el proceso de cristalización?
10. ¿Qué cambios composicionales sufren los minerales ígneos que son soluciones sólidas durante la cristalización?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

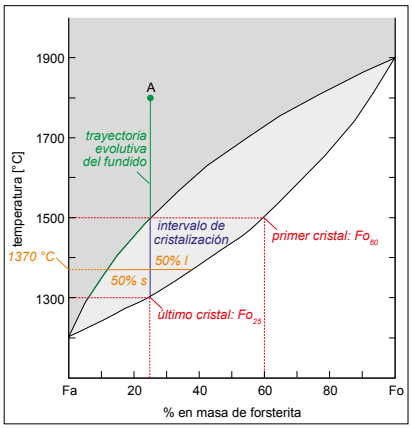
1. b)	8. b)	15. c)
2. a)	9. c)	16. a)
3. c)	10. d)	17. a)
4. a)	11. b)	18. d)
5. d)	12. a)	19. c)
6. c)	13. b)	20. d)
7. d)	14. b)	

Respuestas a las preguntas abiertas.

1. a) F = C - ϕ + r = 1 (SiO_2) - 2 (cohesita y cuarzo β) + 2 (P y T) = 1. b) Significa que para definir su estado no es necesario especificar ningún parámetro ambiental, pues la coexistencia en equilibrio de fundido, cohesita y cuarzo β solo se da en las condiciones de presión y temperatura correspondientes al punto B.
2. Las fases que estarán presentes en el sistema a las temperaturas consideradas son: fundido (1500 [°C]); fundido y plagioclasa (1300 [°C]); plagioclasa (1200 y 1100 [°C]).

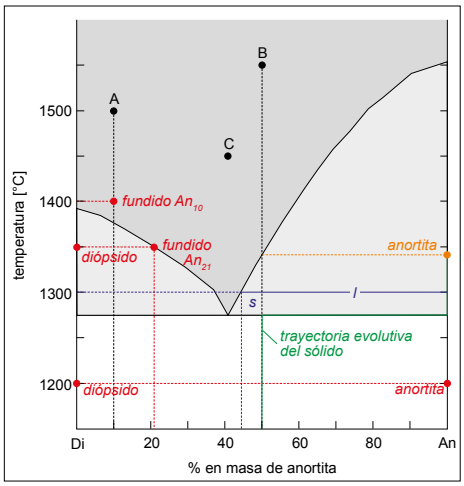


3. a) La cristalización del fundido A se llevará a cabo entre 1500 y 1300 [°C]. b) La trayectoria evolutiva del líquido magmático se indica en la figura. c) El primer olivino derivado de la cristalización de A tendrá composición Fo_{60}. d) El líquido magmático y la fase sólida coexistirán en las mismas proporciones a una temperatura de 1370 [°C]. e) El olivino



derivado de la completa cristalización de A tendrá composición Fo_{25}.

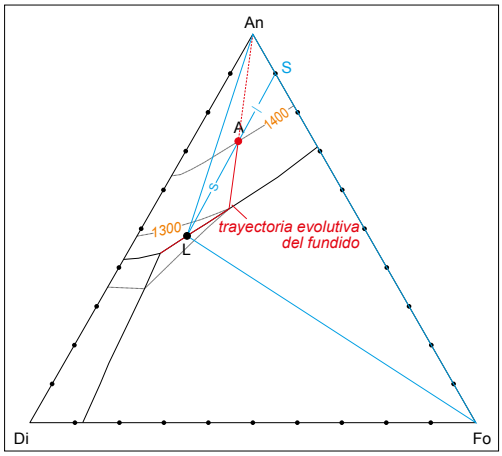
4. Las fases que estarán presentes en el sistema A a las temperaturas consideradas son: fundido de composición An_{10} (1400 [°C]); fundido de composición An_{21} y diópsido (1350 [°C]); diópsido y anortita (1200 [°C]).



5. a) El primer mineral que cristalizará a partir del fundido B será la anortita. b) Por la regla de la palanca, % fundido = 100 * l / (l + s) y % cristales = 100 - % fundido. Considerando que s = 50 - 44 = 6 y l = 100 - 50 = 50, se obtiene que, a 1300 [°C], el sistema está conformado por el ~89% de un fundido de composición An_{44} y el ~11% de cristales de anortita. c) La trayectoria evolutiva del sólido durante el enfriamiento se indica en la figura.

6. Cuando el líquido C alcanza la temperatura eutéctica, se encuentra en equilibrio con dos fases sólidas. La cristalización de C se lleva a cabo a la temperatura eutéctica.

7. a) La trayectoria evolutiva del líquido magmático se indica en la figura. b) Durante el progresivo enfriamiento de A se formará primero la anortita, que empezará a cristalizar a 1400 [°C]; a 1300 [°C] la forsterita empezará a cristalizar en asociación con la anortita; mientras que, a la temperatura eutéctica, el diópsido empezará a cristalizar con los otros dos minerales. c) Se construye un triángulo cuyos vértices están representados por las tres fases coexistentes (líquido L, An y Fo) y se traza la recta L-S que conecta el punto L con el lado opuesto del triángulo, pasando por A. El punto S en el lato An-Fo representa la masa cristalina total (anortita + forsterita) que coexiste en equilibrio con el líquido L.



Aplicando la regla de la palanca [% fundido = 100 * l / (l + s); % cristales = 100 - % fundido] se obtiene que, a la temperatura considerada, el sistema está conformado por el ~42% de fundido y el ~58% de cristales de An y Fo. De la misma manera, aplicando la regla de la palanca al lado An-Fo y usando el punto S como fulcro, se pueden calcular las proporciones relativas de An y Fo en el sólido S: % anortita = 100 * S-Fo / (An-S + S-Fo) = 90%; % forsterita = 100 - % anortita = 10%.

8. Los sistemas binarios con solución sólida terminan de cristalizar a una temperatura que depende de la composición inicial del magma y cuyo valor está comprendido entre las temperaturas de cristalización de los componentes puros. En cambio, cualquier fundido conformado por componentes inmiscibles termina de cristalizar a la temperatura eutéctica, que es más baja respecto a la temperatura de cristalización de los componentes puros.

9. En sistemas binarios con solución sólida, el líquido magmático se enriquece progresivamente en el componente menos refractario y la composición de la última fracción de líquido varía en función de la composición inicial del sistema. En cambio, en sistemas eutécticos, el líquido evoluciona siempre hacia la composición eutéctica.

10. El primer cristal que se forma a partir de un fundido de dos componentes miscibles está más enriquecido en el componente refractario respecto al fundido inicial. La fase sólida se enriquece progresivamente en el componente menos refractario, hasta alcanzar la composición inicial del sistema al terminar la cristalización.

13.9. Referencias bibliográficas

1. Best, M. G., 2003. Igneous and Metamorphic Petrology (Second Edition). Blackwell Science Ltd.
2. Frost, B. R. y Frost, C. D., 2014. Essentials of Igneous and Metamorphic Petrology. Cambridge University Press.
3. Gill, R., 2010. Igneous Rocks and Processes. A Practical Guide. John Wiley & Sons, Ltd.
4. Gill, R., 2015. Chemical Fundamentals of Geology and Environmental Geoscience (Third Edition). John Wiley & Sons, Ltd.
5. Sen, G., 2014. Petrology. Principles and Practice. Springer.
6. Winter, J. D., 2014. Principles of Igneous and Metamorphic Petrology (Second Edition). Pearson Education Limited.
7. Wright, T. L. y Okamura, R. T., 1977. Cooling and Crystallization of Tholeiitic Basalt, 1965 Makaopuhi Lava Lake, Hawaii. United States Geological Survey Professional Paper 1004.

Capítulo 14

Procesos metamórficos y la termodinámica

Arcos Hernández José Luis
Victoria Morales Alfredo
Santillán Piña Noé

Sumario

14.1 Introducción
14.2 El origen de las rocas
14.3 Tectónica global y metamorfismo
14.4 Fundamentos del Metamorfismo
14.5 Las asociaciones minerales en las rocas metamórficas
14.6 Las facies metamórficas
14.7 Aplicación del estudio de las rocas metamórficas
14.8 Conclusiones
14.9 Autoevaluación
14.10 Referencias bibliográficas

14.1 Introducción

El presente trabajo intenta destacar la importancia que tienen las propiedades termodinámicas que intervienen en un sistema metamórfico. Las rocas metamórficas son producto de la deformación y del calor que produce la Tierra y que incide sobre rocas preexistentes, son propiamente el efecto de la variación del calor y la presión del sitio de la Tierra donde se encuentren o sean llevadas rocas ya formadas. Así entonces, cualquier roca se puede transformar en roca metamórfica por lo que tendremos rocas metamórficas de diferente composición, dependiendo de la roca original o protolito. La presión y la temperatura no están distribuidas uniformemente en la Tierra, es por esto, que las combinaciones de estas dos propiedades darán lugar a rocas metamórficas más afectadas por la presión y menos por la temperatura o donde la temperatura domina por sobre la presión, o más aún presiones muy intensas y temperaturas muy altas. Lo anterior conduce a conocer en dónde o en qué lugares de la Tierra se tienen estos sitios con las combinaciones específicas y que me generen un tipo particular de roca metamórfica característica de un rango de temperatura y presión particular y con una composición química definida.

El estudio de las propiedades físicas de la Tierra se encuentra en el campo de la teoría de la Tectónica Global, la cual aporta conocimiento de la física de los materiales que componen el interior de la Tierra y su superficie, tales como el campo magnético, el análisis de la temperatura de los cuerpos de material fundido que produce vulcanismo, los sismos, la variación de la presión con respecto a la profundidad o los sistemas de esfuerzos que interactúan sobre los materiales que cubren la superficie de la Tierra o en su interior, su densidad, etc.

14.2 El origen de las rocas

Una roca es una asociación de minerales, a su vez un mineral es un sólido inorgánico, de origen natural, con una estructura interna ordenada, una composición definida, que se genera en condiciones naturales y son la unidad base de las rocas.

Las rocas, a su vez, se dividen según sus condiciones de formación en tres grandes grupos: rocas ígneas, rocas sedimentarias y rocas metamórficas. El proceso de interacción entre los diferentes tipos de rocas desde su formación hasta su destrucción y basando por su transformación en otras se le llama ciclo de las rocas (14.1).

Figura 14.1. El ciclo de las rocas simplificado indica los diferentes procesos por los cuales pasa un tipo de roca desde su creación hasta su destrucción. Así, rocas preexistentes dan lugar a sedimentos por erosión, al ser transportadas y depositadas en una cuenca, generan rocas sedimentarias, que a su vez puede transformarse por acción de los esfuerzos y el aumento en la temperatura en una roca metamórfica o ir más allá y fundirse en un magma, que al enfriarse formará una roca ígnea, como se puede analizar, la combinación de procesos y de rocas pueden ser complejos y muy variados (fotografías por José Luis Arcos y Noé Santillán).

La clasificación genética de las rocas indica que hay tres tipos de rocas y son las sedimentarias, las ígneas y las metamórficas.

Las rocas metamórficas son aquellas que se han formado como producto de la transformación de rocas prexistentes de cualquier tipo y han sido sometidas a condiciones termodinámicas diferentes a las de su formación (figura 14.2).

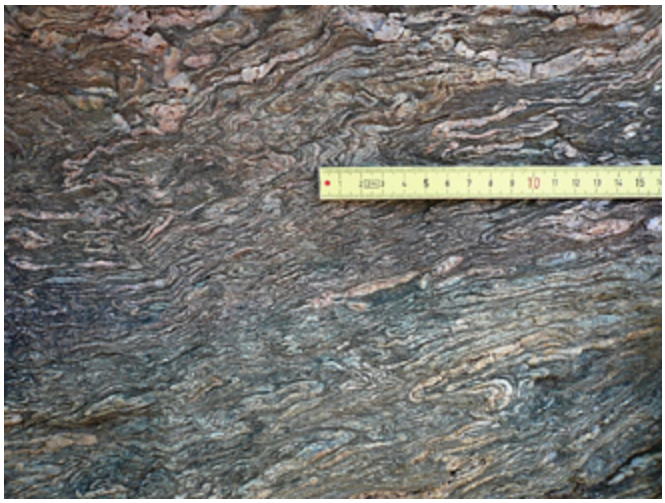


Figura 14.2. Roca metamórfica de la Formación Acatlán en el Cerro Gallo, al norte del poblado de Santo Domingo Tianguistengo, Oaxaca. Obsérvese la intensa deformación de los elementos que componen a la roca, sometida a presión y temperaturas elevadas (fotografía tomada por Noé Santillán).

14.3 Tectónica global y metamorfismo

El conocimiento de la estructura interna de la Tierra se ha obtenido principalmente del estudio de las ondas sísmicas generadas por los terremotos, las cuales siguen diferentes trayectorias al viajar en el interior de la Tierra y se estudia al conocer el tiempo de arribo o llegada de las ondas a diferentes sucesiones de rocas alrededor del mundo, se puede determinar la configuración interna de capas estratificadas a escala global y al mismo tiempo sus propiedades físicas. Las capas más someras se han determinado con arreglos locales para registrar las señales de las ondas sísmicas, mientras que las capas más profundas se configuran mediante el uso de redes globales.

La geofísica ha podido mostrar propiedades físicas de los materiales que constituyen el interior de la Tierra, con las cuales se han hecho inferencias y comparaciones con las rocas que se tienen en la superficie y podido determinar de manera indirecta el tipo de rocas que se encuentran en el subsuelo.

Por medios indirectos se sabe que la Tierra está dividida en esferoides concéntricos con diferentes propiedades físicas, que al realizan una sección se puede interpretar como se muestra en la figura 14.3, en diferentes capas, del centro de la Tierra hacia afuera, el esferoide más denso y cercano al centro se le denomina Núcleo Interno y tiene un radio de 1221 kilómetros, se comporta reológicamente como un sólido, el siguiente cuerpo hacia afuera del centro de la Tierra y envolviendo al Núcleo Interno es el Núcleo Externo, el cual presenta propiedades físicas similares a los fluidos y tiene un espesor de 2259 kilómetros. La siguiente capa que envuelve al Núcleo Externo es el Manto Inferior su espesor se estima en unos 2231 kilómetros y por su comportamiento reológico se le conoce como Mesosfera. Cubriendo al Manto inferior se tiene una zona que comienza a una profundidad de 410 kilómetros y termina a los 660 kilómetros y se le conoce como zona de transición, en donde se interpreta que más que cambio de materiales representa un cambio en las fases mineralógicas que la componen. Posteriormente sobre la zona de transición le sobreyace el manto superior estas dos capas, presentan el mismo comportamiento reológico y definen una sola capa denominada Astenosfera y es la capa que representa el sitio donde el manto se funde, sin embargo, no toda se encuentra fundida, pero si es muy probable que una cierta parte se encuentre en estado de fusión. La profundidad a la que se encuentra la astenosfera depende del gradiente geotérmico y del punto de fusión de los diferentes materiales que componen al manto (Le Pichon et al., 1973 en Kearey et al., 2009). Finalmente, sobre la superficie de la Tierra se tiene la litósfera, desde el punto de vista

reológico, mientras que composicionalmente tenemos la corteza. La litósfera es la capa mecánicamente más competente y la más externa de la Tierra y se comporta mecánicamente como un material que se deforma elásticamente. Incluye a la corteza y al manto superior, también llamado manto litosférico, la litósfera se encuentra sobre la astenosfera que es menos competente o más débil y su respuesta al esfuerzo es similar a un fluido. La litósfera se divide en placas cuya composición es de dos tipos, de tipo granítica en los continentes y composición basáltica en el piso oceánico. Es importante mencionar que el movimiento relativo de estas placas se realiza sobre la astenosfera.

La estructura interna de la Tierra es un sistema termodinámico activo, que interactúa con la capa superficial o corteza generando una serie de procesos que producen el movimiento de dicha corteza dividida en placas y su estudio ha llevado a la creación de la teoría de la Tectónica Global.

La teoría de la Tectónica global o nueva tectónica global explica el movimiento e interacción de la corteza dividida en placas, sus límites y las estructuras que generan los límites y sus interacciones, así como los ambientes geológicos específicos de las diferentes zonas creadas por estas interacciones formando ambientes geotectónicos. Esta teoría proporciona importante información acerca del origen y distribución tanto de la presión, así como del calor que está presente en la Tierra y los procesos que de estas propiedades termodinámicas se generan.

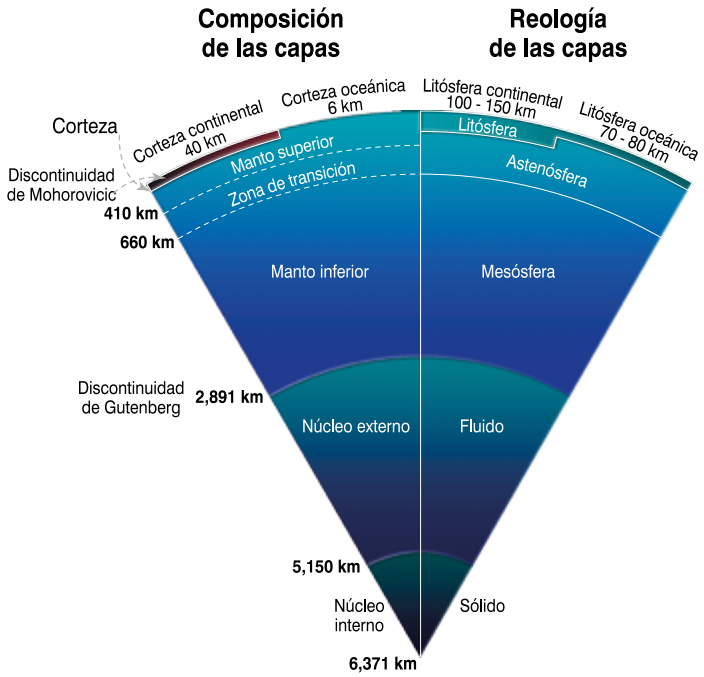


Figura 14.3. Todos los cuerpos celestes que constituyen el sistema solar se formaron debido a que el material interestelar primitivo se condensó, concentró y acrecionó generando a la nebulosa solar. La energía gravitacional que se liberó durante la acreción junto con el decaimiento de los elementos radiactivos de vida media corta condujo al calentamiento de la Tierra primitiva y con esto a su diferenciación en un cuerpo radialmente simétrico compuesto de una serie de esferoides concéntricos produciendo capas cuya densidad se incrementó hacia su centro (Modificada de Kearey et al., 2009).

Los sistemas metamórficos se generan en zonas específicas de la corteza y manto litosférico de la Tierra donde las condiciones termodinámicas presentes en el ambiente geotectónico definen el tipo de asociaciones mineralógicas específicas que formarán rocas metamórficas particulares.

14.4 Fundamentos del Metamorfismo.

El metamorfismo es el cambio mineralógico o textural que se produce en una roca en el estado sólido como resultado del incremento de temperatura y/o presión del ambiente geológico donde ésta se encuentra, aunque es conveniente pensar que estos cambios son producto de estados de equilibrio mineralógico al

inicio y al final del proceso. Las principales variables físicas que intervienen en la formación de las rocas metamórficas son la presión y la temperatura, dependientes una de la otra en el interior de la Tierra.

Aunque podemos calcular la temperatura y presión en cualquier punto del interior de la Tierra mediante el gradiente geotérmico promedio y el gradiente de esfuerzo promedio, existen lugares donde hay temperaturas y presiones anómalamente altas dependiendo del ambiente tectónico. Otros factores que también intervienen son la presión parcial de agua o fugacidad y el dióxido de carbono. La termodinámica de la cristalización de las sustancias químicas a altas presiones y temperaturas se explican a continuación.

La composición química y las condiciones termodinámicas son factores importantes para la generación de cristales. A continuación, se analiza el efecto que tiene el aumento de la presión y de la temperatura en los cristales que forman las diferentes sustancias químicas que constituyen a las rocas metamórficas.

Se sabe que la energía libre de Gibbs está dada por

$$G = VP - ST$$

De donde:

$$dG = VdP - SdT$$

Si se deriva con respecto a P manteniendo constante la Temperatura resulta:

$$\frac{\partial G}{\partial P} = V$$

Y si se deriva con respecto a T si se mantiene constante la P se obtiene:

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$$

Si analizamos estas ecuaciones en un sistema de referencia en tres dimensiones, donde las variables independientes son P y T, mientras que la variable dependiente sería G, es decir, G = f (P, T), se tendría una superficie como en la figura 14.4.

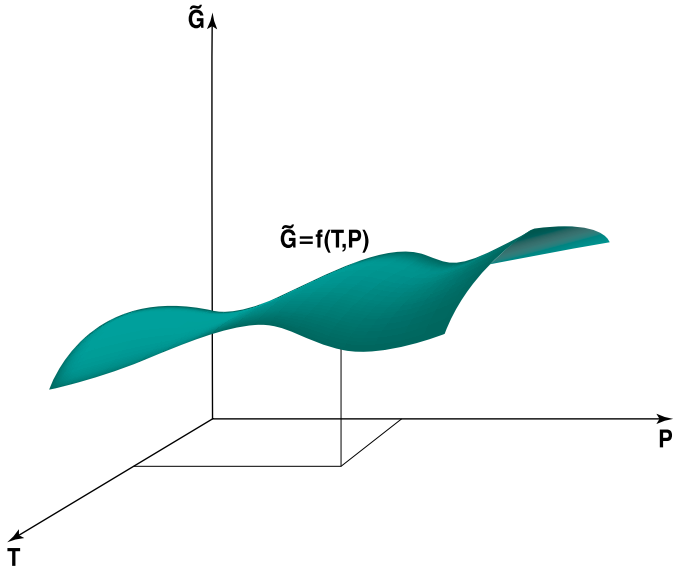


FIGURA 14.4. Superficie esquemática f (T, P) conformada por los puntos que son función de la Temperatura y la Presión como variables independientes, es decir, $\tilde{G}$ molar.

La $\frac{\partial G}{\partial P} = V$ para condiciones isotérmicas significa que se analiza la curva C de intersección entre la superficie que representa al comportamiento de la energía libre de Gibbs (G) y un plano vertical paralelo al plano G-P para T igual a una constante k. Asimismo $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$, si se mantiene constante la presión se analiza la curva en el plano G-T para P igual a una constante C.

De las derivadas parciales se observa que S y V son positivas, entonces la pendiente de la tangente en cualquier punto de la curva en el plano P = C, siempre será negativa, mientras que para la curva contenida en el plano T=k, la pendiente será positiva. El estudio de las segundas derivadas proporciona la concavidad de las curvas, por lo que para la segunda derivada de G con respecto a P a Temperatura constante se tiene que

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \frac{\partial V}{\partial P}$$

En donde el signo de la derivada parcial de V con respecto a P es negativo por la relación inversa entre P y V.

Mientras que, para la segunda derivada parcial de G con respecto a T a presión constante, da como resultado la derivada parcial de S con respecto a T con signo negativo, el cual siempre será negativo por la relación directa entre T y S.

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T}$$

En la figura 14.5 se observa la proyección sobre el plano P-T de las curvas de intersección de las superficies de energía en función de P y T. El diagrama de fases para un solo componente químico se define por las curvas de intersección entre las diferentes superficies. Dichas curvas representan puntos en el plano P-T donde la energía libre de Gibbs de las fases es la misma. Debido al hecho de que la naturaleza tiende a minimizar su energía, la formación de la fase de menor energía libre es favorecida a partir de la otra fase, o de las otras fases.

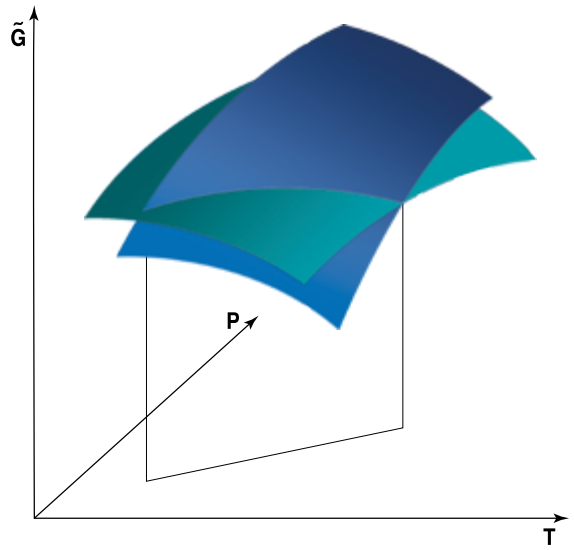


Figura 14.5. La recta en el plano P-T es la proyección de la curva de intersección entre las dos superficies de energía libre de Gibbs en el espacio. Esto nos define dos fases mineralógicas con el mismo componente químico.

Cuando se tienen más superficies como en la figura 14.6 se tienen tres fases mineralógicas con el mismo componente químico, cuya área se encuentra definida por las rectas que son resultado de la proyección

de las curvas de intersección entre las diferentes superficies de energía libre de Gibbs, las áreas definidas por las rectas producto de la proyección de las curvas de intersección definen las zonas de estabilidad para cada especie mineralógica, dada la presión y la temperatura.

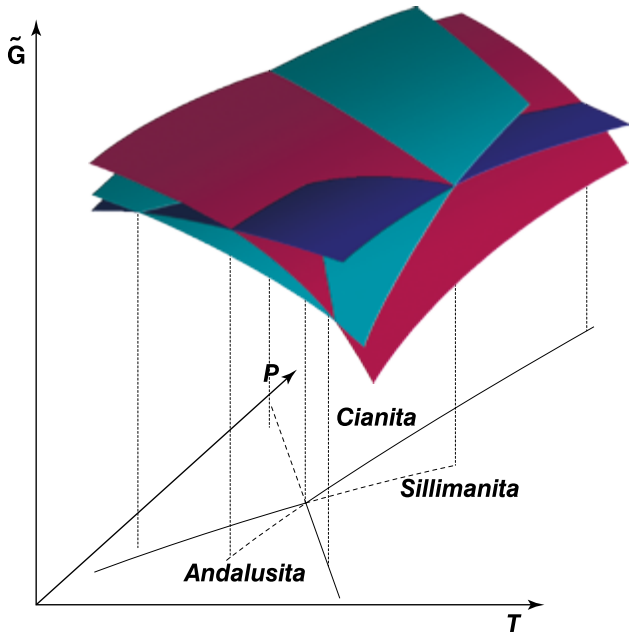


Figura 14.6. Las especies mineralógicas resultado de las diferentes condiciones de presión y temperatura para el componente químico Al_2SiO_5, en el diagrama se aprecia que la andalusita es la especie mineralógica de menor presión, mientras que la sillimanita es la de mayor temperatura, resultado de la proyección de las curvas de intersección entre las superficies que representan el comportamiento de la energía libre de Gibbs (Modificada de Tolson, 2002).

En el plano de proyección, es decir, el plano P-T, se aprecian las áreas de estabilidad del Al_2SiO_5 y sus especies mineralógicas en función de la presión y la temperatura, teniendo a la andalusita como la especie de menor presión, la cianita de mayor presión y la sillimanita la especie de mayor temperatura (figura 14.7).

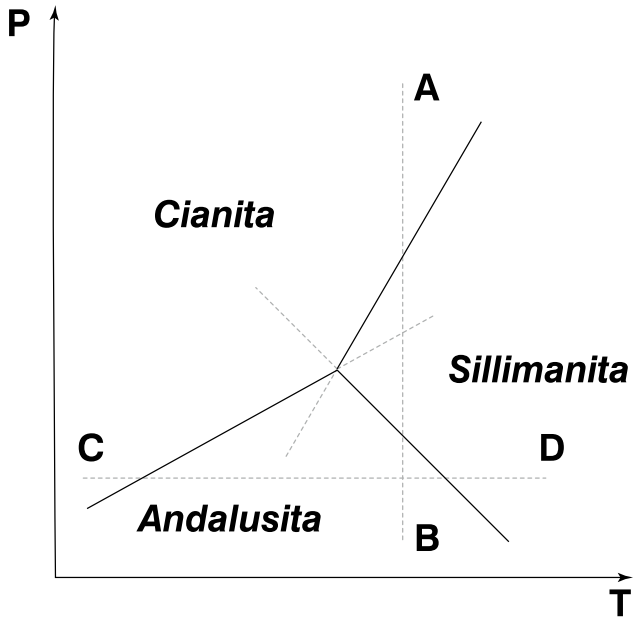


Figura 14.7. La recta AB muestra el comportamiento de las fases mineralógicas a temperatura constante, mientras que a presión contante lo muestra la trayectoria CD, para los polimorfos del silicato de aluminio (Modificada de Tolson, 2002).

Si se analiza el plano P-T de proyección, viendo al eje G de punta, se tiene un sistema de referencia, en donde el eje horizontal tiene a la Temperatura, mientras que en el eje vertical a la Presión. Si se analiza la energía libre de Gibbs molar de las fases presentes a una temperatura constante, es decir, a lo largo de la recta AB, se obtiene la figura 14.8 que muestra el comportamiento de la energía y la estabilidad de las fases y sus intervalos de variación de la presión para cada fase o especie mineralógica, donde la energía libre de Gibbs molar es mínima en el sitio donde las flechas indican y eso corresponde a la fase estable en ese rango de presión.

La variación del volumen molar como función de la Presión, y el cambio de fase de andalusita a sillimanita a medida que aumenta la presión está asociado a una discontinuidad o un cambio abrupto en el volumen ΔV para un valor de presión específico y es debido a la respuesta del material al aumento de presión debido al arreglo estructural cristalino (figura 14.9).

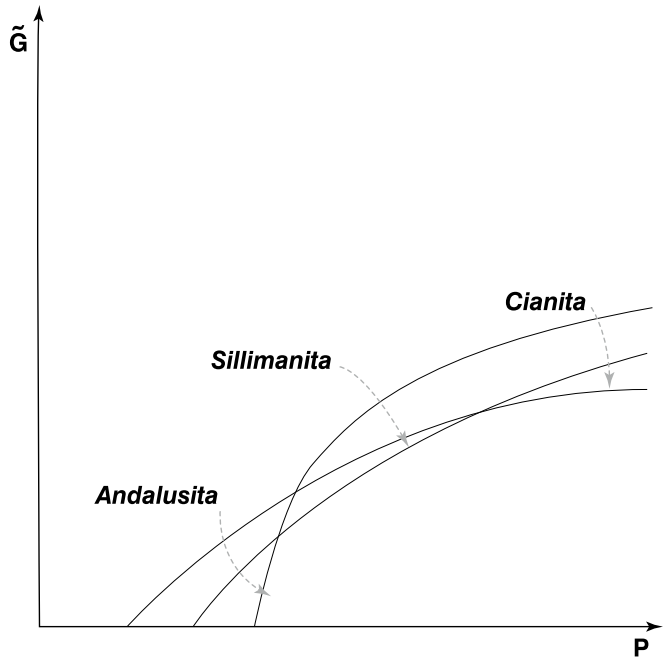


Figura 14.8. La figura muestra la energía libre de Gibbs molar para los polimorfos del silicato de aluminio, en función de la presión, las flechas en las curvas señalan las fases estables en cada rango de presión.

La cristalografía de los polimorfos del silicato de aluminio Al_2SiO_5 indica que los tres acomodan el silicio en coordinación tetraédrica y uno de los cationes de Al^{3+} en octaédrica. Sin embargo, lo que distingue a cada uno es el otro catión de Al^{3+}, que para la sillimanita ocupa un sitio de coordinación cuatro, para la andalusita cinco y para la cianita seis.

Al pertenecer al sistema ortorrómbico u ortoclínico la andalucita y la sillimanita comparten características, mientras que para la cianita esto ya no es posible ya que pertenece al sistema triclínico.

La estructura de la sillimanita está constituida de cadenas alargadas de octaedros paralelas a la dirección [001], los octaedros comparten una arista y solamente la mitad de los cationes Al^{3+} ocupan estos sitios; la otra mitad de los cationes de aluminio ocupan tetraedros que comparten tres de sus cuatro oxígenos con tertraedros de $(SiO_4)^{4+}$.

La estructura de la andalusita está constituida de cadenas de octaedros paralelas al eje c, los octaedros comparten una arista y solamente la mitad de los cationes Al^{3+} ocupan estos sitios; mientras que la otra mitad ocupa sitios bipiramidales trigonales irregulares en coordinación cinco.

La estructura de la cianita se forman mallas bidimensionales de octaedros que comparten aristas y que acomodan todos los iones de aluminio, y como consecuencia forman una estructura más compacta.

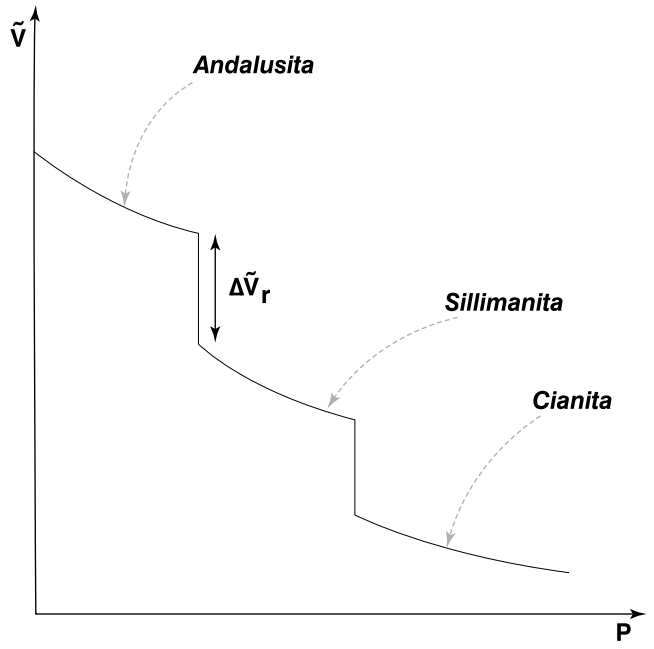


Figura 14.9. Variación del volumen molar con respecto a la presión, los saltos en la continuidad de la curva son la respuesta de la fase mineralógica al aumento de la presión.

El efecto de la presión es un aumento en la densidad de las mallas atómicas en la progresión andalusita-sillimanita-cianita.

Los cambios que experimentan las fases cristalinas debido al aumento en la temperatura provocan aumentos en la simetría.

Para analizar estos cambios en simetría se puede observar a los polimorfos microclina de baja temperatura y sanidino de alta temperatura del grupo de los feldespatos potásicos ($KAlSiO_3O_8$). La microclina es de simetría triclínica con grupo puntual $\bar{1}$, mientras que el sanidino es monoclínico con grupo puntual $\frac{2}{m}$. Este aumento en la simetría se relaciona con el incremento en la entropía molar (ΔS_r) debido al cambio de fase. El grado de ordenamiento de los átomos en la malla cristalina se relaciona con los cambios de entropía molar $\tilde{S}$.

En la estructura del sanidino se observan dos sitios tetragonales que son simétricamente diferentes, T1 y T2, si la temperatura del sanidino disminuye, el aluminio se aloja en los sitios T1 de tal manera que se pierden el plano de simetría y también el eje de orden dos. La posición más estricta del aluminio en la malla cristalográfica representa más orden en el sistema, que implica menor entropía molar (Tolson, 2002).

El *límite inferior* del metamorfismo está determinado por el incremento de la temperatura debido al sepultamiento, es la variable termodinámica más importante de los cambios mineralógicos metamórficos de bajo grado, en este punto la presión incrementada tiene poco efecto, excepto texturalmente. Excepto por la expulsión de los fluidos en los poros y los componentes químicos en solución que transportan, la composición química total de la roca permanece sin cambio, lo que ocurre químicamente es una redistribución de los componentes entre los minerales más reactivos, incluyendo los precipitados como los cementos. Así entonces el metamorfismo comienza con la aparición de un mineral que normalmente no se presenta como detrítico o diagenético, por ejemplo, clorita o epidota en rocas máficas; muscovita en rocas de grano fino como limo y arcilla. Otros minerales que se han usado como indicadores del comienzo del metamorfismo son la laumontita, lawsonita, albita, zeolitas, algunos tectosilicatos y filosilicatos que son transición entre minerales arcillosos y micas. La formación de todos estos minerales requiere de una temperatura de al menos 150° a 200 [°C], que corresponde a una presión litostática de unos 1500 bares, equivalente a unos 5 [km] a condiciones geotérmicas normales.

El *límite superior* se establece cuando aparece la anatexis o fusión de las rocas. Sin embargo, no es tan simple, para rocas sedimentarias de grano fino la fusión puede llegar con temperaturas bajas como 650 [°C], mientras que muchas rocas máficas y algunas rocas cuarzo-feldespáticas aluminosas continúan efectuando reacciones en el estado sólido sin fundirse hasta 800 [°C] o más. El metamorfismo de estado sólido clásico se observa en la peridotita del manto superior a una temperatura de 1000 [°C]. Aunque la definición estricta del metamorfismo como un proceso que se lleva a cabo en el estado sólido no considera a los fundidos silicatados, no evita la participación de fluidos acuosos o carbónicos, los cuales tienen gran importancia como medio de transporte para mover agua y dióxido de carbono de los sitios de reacción y también como agentes para transportar otros componentes químicos, especialmente sílice y álcalis. Todos estos elementos transportados modifican la composición química total convirtiendo el proceso en *metasomatismo*.

El metamorfismo puede ser diferenciado en varios tipos. Cuando una sucesión de rocas sedimentarias es sepultada ya sea por subsidencia o relleno de la cuenca o por fallas que producen cabalgamiento de bloques de la corteza, su temperatura aumenta, debido en parte al gradiente geotérmico y por otra parte a la cobertura de la sucesión por rocas corticales, las cuales normalmente contienen altas concentraciones de elementos radiactivos que producen calor. El metamorfismo que se produce por el sepultamiento y calentamiento se asocia con límites de placa convergentes y se lleva a cabo a escala regional, por lo que se le denomina *metamorfismo regional*. Comúnmente acompañado por tectonismo, que genera deformación, las rocas metamórficas producidas presentan fábricas foliadas, lo que significa orientación preferente de algunos minerales constituyentes, como las micas, por ejemplo. Algunos ejemplos de rocas producidas por metamorfismo regional son la pizarra, el esquisto y el gneis.

El calor también puede ser llevado al interior de la corteza por cuerpos de magma, los cuales, al enfriarse, liberan su contenido de calor y aporta el calor latente de cristalización para la formación de cristales. El metamorfismo producido por este calor se encuentra alrededor de intrusiones ígneas y se le denomina *metamorfismo de contacto* y produce rocas metamórficas con fabricas sin foliación.

Cuando el ambiente geológico es el esquema para la clasificación del metamorfismo se tienen el metamorfismo de contacto, de impacto, cataclástico y regional (Spear, 1995).

El metamorfismo de impacto es un metamorfismo local causado por el impacto de algún cuerpo extraterrestre. Existen procesos de fusión parcial y vaporización de la roca en el lugar. El metamorfismo cataclástico es el asociado a zonas de fallas o zonas de cizalla, es causado por la acción de un alto esfuerzo mecánico.

Los diferentes tipos de rocas metamórficas se clasifican con base en características mineralógicas y texturales asociadas a rocas metamórficas de diferente composición química total y se dividen en tres grandes grupos, el de rocas sedimentarias clásticas aluminosas, incluyendo las pelitas y las areniscas aluminosas como las grauvacas y arcosas; el de las rocas calcáreas, como calizas, dolomías y margas y el tercer grupo lo constituyen las rocas volcánicas máficas o intermedias o rocas piroclásticas, se incluyen también los basaltos, las andesitas y dacitas y algunas rocas ultramáficas, a continuación se muestra en la tabla 1, las características de las rocas metamórficas producidas por metamorfismo regional cuyo protolito o roca pre-metamórfica es una roca sedimentaria de grano muy fino o pelita.

Características de las rocas producto del metamorfismo regional progresivo de pelitas				
Grado	Nombre	Tamaño de grano	Minerales índices	Texturas notables
Pre-metamórfica	**Pelita**	Muy fino; partículas tamaño de la arcilla	Arcillas, cuarzo	Lutitas laminadas físiles o de textura masiva
Muy bajo	**Pizarra**	Muy fino; partículas recristalizadas	Arcillas, clorita, cuarzo, óxidos de Fe	Estratificación, clivaje pizarrozo
Bajo	**Filita**	Fino	Micas, clorita, cuarzo, óxidos de Fe	Estratificación, foliación filítica
Moderado	**Esquisto**	Fino a moderado, con cristales grandes aislados aleatorios	Micas, clorita, cuarzo, plagioclasa, granate, estaurolita, cianita, óxidos de Fe y Ti	Esquistosa, porfidoblastos, estratificación rara
Alto	**Esquisto/Gneis**	Moderado a grueso	Micas (principalmente biotita), cuarzo, plagioclasa, granate, cordierita, sillimanita, óxidos de Fe y Ti	Esquistosa o gneisosa con bandas o lentes de segregación, porfidoblastos
Muy alto	**Gneis**	Moderado a grueso	Biotita, cuarzo, plagioclasa, ortoclasa, sillimanita, granate, cordierita, óxidos de Fe y Ti	Gneisosa, bandas de segregación, porfidoblastos, bandeamiento migmatítico

Tabla1. Características de las rocas producto del metamorfismo regional progresivo de pelitas. En la tabla se muestran los diferentes tipos de rocas metamórficas que son producto del metamorfismo regional, aún que el protolito sea el mismo, el grado se refiere al aumento de las condiciones termodinámicas a las que se somete al protolito, así, se tiene que la pizarra es producto de condiciones de temperatura y presión bajas y el gneis de presión y temperatura altas.

Otro tipo de rocas son las rocas cataclásticas, se encuentran asociadas a bandas de intensa deformación, o metamorfismo cataclástico. Suelen dividirse en dos grupos, foliadas (milonitas) o no foliadas (cataclasitas y brecha de falla).

Para llevar a cabo este proceso de cambio en las rocas es necesario considerar a las variables termodinámicas del metamorfismo. Las variables más importantes son la temperatura y la presión, los cambios en estas variables junto con el esfuerzo desviador y la migración de fluidos generan cambios en la mineralogía, la química mineral y en algunos casos la química de la roca total, estos factores son los agentes externos. Otro factor no menos importante para considerar es la composición química total del protolito. Cabe indicar que los mismos condiciones termodinámicas con una roca de composición química diferente dará lugar a una roca metamórfica diferente.

La *temperatura* es la variable más importante en los procesos metamórficos debido al hecho de que la mayoría de las reacciones metamórficas se inician por cambios en la temperatura. Para generar cambios en la temperatura es necesario proporcionar calor a la roca. Las fuentes de calor en el interior de la Tierra están representadas por los cuerpos intrusivos provenientes de cámaras magmáticas más profundas o incluso calor del manto. Cabe agregar que el decaimiento de los elementos radiactivos ha contribuido de manera importante a la estructura térmica de la Tierra (Spear, 1995).

La *presión litostática* es la segunda variable más importante para la formación de las rocas metamórficas ya que se sabe que muchas de las reacciones hasta cierto punto sensibles a los cambios de presión. La presión litostática es la presión que produce una columna de rocas en su base y depende evidentemente

de su altura y de su densidad. Este factor es de gran importancia en los análisis de la evolución tectónica de una región. Para calcular la presión de una columna de roca se puede proceder de la manera siguiente:

Se calcula el peso de la columna de altura h y de densidad ρ, con la segunda ley de Newton

$$\bar{F} = m\bar{a}$$

Y utilizando solamente la norma de los vectores, se tiene

$$F = ma$$

Y se hace la fuerza igual a peso, *F* = *w* y además la aceleración *a* por la aceleración de la gravedad *g*, se tiene

$$w = mg$$

Como la densidad *ρ*, está dada por la masa entre volumen

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Se tiene que la masa es volumen por la densidad

$$m = V\rho$$

Sustituyendo en:

$$w = mg$$

Se tiene:

$$w = V\rho g$$

Ahora si el esfuerzo está dado por la fuerza *F* entre el área *A*,

$$\bar{\sigma} = \frac{\bar{F}}{A} = \frac{1}{A}\bar{F}$$

Considerando la norma del vector solamente, ya que en todos los casos la dirección es de un punto de la superficie de la Tierra hacia su centro, es posible omitir y sustituyendo *F* por *w*, se llega a:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{w}{A} = \frac{V\rho g}{A}$$

Como el volumen *V* es igual al área *A* por la altura *h*

Sustituyendo:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{w}{A} = \frac{Ah\rho g}{A} = h\rho g$$

Si se considera que la norma del vector esfuerzo $\bar{\sigma}$ es la presión *P*, se obtiene la expresión con la que se puede calcular la presión en la base de una columna de roca de altura h y de densidad ρ, utilizando la aceleración de la gravedad g, cuyo valor se establece que es 9.81 $[\frac{m}{s^2}]$.

El esfuerzo promedio en una corteza granítica de densidad de 2.7 $[\frac{g}{cm^3}]$, se puede calcular para una columna de 1000 [m].

$$\sigma = \rho g h$$

Ajustando unidades

$$\rho = 2.7\left[\frac{g}{cm^3}\right] = 2700\,[\frac{kg}{m^3}]$$

Sustituyendo en la ecuación

$$\sigma = \left(2700\,[\frac{kg}{m^3}]\right)\left(9.81\,[\frac{m}{s^2}]\right)(1000\,[m]) = 26\,487\,000\ Pascales$$

$$\sigma = 26.487\ [MPa]$$

Se puede concluir entonces que para una corteza granítica el gradiente de presión es de 26.5 [MPa] por cada kilómetro. Si calcula para una corteza basáltica de densidad de 3.0 $[\frac{g}{cm^3}]$, el gradiente es de

$$\sigma = 29.4\,[\frac{MPa}{km}]$$

La presión también se expresa en bares y sus múltiplos. Un bar es equivalente a 10^5 [Pa] o a 0.1 [MPa]. Un kilobar es equivalente a 0.1 [GPa].

El gradiente de esfuerzo o presión para una corteza granítica es de 264.87 bares por cada kilómetro y para la basáltica es de 294 bares por kilómetro.

El intervalo de variación de la presión es de 1 en la superficie hasta 500 bares al fondo de la mayoría de las cuencas oceánicas (5 [km]) y después hasta 1 [kbar] al fondo de las trincheras oceánicas más profundas (10 [km]). El espesor de la corteza oceánica es de 5 a 10 [km], el cual corresponde a una presión entre 1.5 a 3 [kbares], mientras que el espesor para el cratón continental estable va de 35 a 40 [km] y presiones de alrededor de 10 [kbares]. En franjas orogénicas activas como los Himalayas el espesor se puede duplicar y llegar hasta los 80 km mientras que la presión puede llegar a más de 20 [kbares] en la base de la corteza. En rocas metamórficas de ultra alta presión se han registrado presiones de 25 hasta 30 [kbares]. En los diferentes ambientes tectónicos como zonas de subducción y en regiones de rápido cabalgamiento de masas continentales se tienen presión alta y baja temperatura; cuando hay flujo de calor alto como en las dorsales oceánicas, arcos de islas, cuencas distensivas y aureolas de contacto, se presenta metamorfismo de baja presión y alta temperatura; el metamorfismo de presión y temperatura medias se presenta en las franjas orogénicas de colisión continental.

La presión litostática o esfuerzo litostático es hidrostático, es decir, que tiene la misma magnitud en todas direcciones, su elipsoide de deformación es una esfera, pero existe una componente que no es igual en todas direcciones denominada *esfuerzo desviador*, la magnitud de este componente es no es muy grande, varía de 5 a 10 [bares] hasta 100 [bares], esto es debido a que las rocas no pueden mantener esfuerzos diferenciales (σ_1-σ_3) mayores en condiciones de tasas de deformación lentas. Estas magnitudes tan pequeñas no afectan el equilibrio de las fases de las rocas metamórficas, aunque se cree que a la cinética de las reacciones sí. Pero es de gran importancia en el metamorfismo porque el esfuerzo desviador genera pliegues, foliación, lineación mineral, rotación de porfidoblastos, es decir, genera la fábrica orientada en la roca, cuyo análisis es fundamental para entender la paragénesis mineral y la evolución estructural regional (Spear, 1995).

Otro factor importante en el metamorfismo son los fluidos, la mayoría de las rocas metamórficas contienen especies químicas como H_2O, CO_2, O_2, H_2, CH_4 y S, formando minerales, en forma líquida o gaseosa en las inclusiones dentro de los cristales. La importancia de los fluidos radica en que el equilibrio de las fases de las rocas metamórficas depende en primer orden de la presión parcial de las especies fluidas; los fluidos en movimiento pueden transportar calor; los fluidos pueden actuar como agentes de transferencia de masa y pueden alterar la composición química de roca total y su composición isotópica; el fluido transporta minerales económicos; los fluidos atrapados en las inclusiones proporcionan información de las condiciones de formación de la roca metamórfica. Un aspecto más a considerar es la presión de fluido.

La presión de fluido es simplemente la presión de un fluido metamórfico, si se trata de una especie pura, como el H_2O, entonces la presión de fluido es igual a la presión del agua, por lo que $P_{fluido} = P_{H2O}$, pero si se trata de un fluido multicomponente, entonces las presiones parciales se suman. Se cree que las presiones de fluido son iguales a la presión litostática en recristalización intensa, pero no siempre es así, si la presión de fluido es menor que la presión litostática total, es una característica de la zona frágil en la corteza superior. Si se trata de la presión de fluido mayor que la presión litostática, se tiene el caso conocido como sobrepresión de fluido y es importante porque se considera el detonante del fallamiento en las rocas.

Finalmente, el factor de la composición química global o composición química de roca total. Este aspecto es importante porque la manera en cómo una roca responde a los cambios en presión y temperatura es directamente proporcional a la composición química de la roca total. A continuación, se mencionan composiciones químicas de roca total encontradas comúnmente en los terrenos metamórficos.

Cuarcita. Compuesta por 100% de cuarzo, como una orto-cuarcita, pedernal.

Gneis o esquisto cuarzo feldespático. Compuesta de SiO_2-Al_2O_3-CaO-K_2O-Na_2O-H_2O, de areniscas, grauvacas o granito o granodioritas.

Pelita. Compuesta de SiO_2-Al_2O_3-FeO-MgO-K_2O- Na_2O- H_2O, con algunas cantidades de MnO, CaO, Fe_2O_3. Rocas clásticas de grano muy fino, como lutitas.

Pelita calcárea, calco-esquisto o marga. Similares a las pelitas, pero con cantidades de CaO presentando silicatos de Ca como zoisita, lawsonita o margarita.

Metacarbonato. Compuesta de $CaCO_3$, caliza que forma mármol, o dolomita CaO-MgO-CO_2, que forma mármol dolomítico.

Dolomitas silíceas y calco-silicatos. La dolomita silícea es similar al mármol dolomítico, pero con SiO_2, probablemente como cuarzo detrítico. Compuesta de SiO_2-CaO-MgO-CO_2-H_2O. Los calco-silicatos se utiliza como un nombre genérico para denominar a rocas metamórficas ricas en Ca, que contienen silicatos y carbonatos a menudo con micas y feldespatos debido a la adición de Al_2O_3, K_2O y Na_2O.

Rocas metabásicas. Compuestas por SiO_2-Al_2O_3-FeO-MgO-CaO- Na_2O- H_2O- CO_2 con cantidades menores de MnO, TiO_2, Fe_2O_3, K_2O. Provenientes de rocas volcánicas intermedia a máficas.

Rocas de cordierita-antofilita. Son rocas clasificadas por su paragénesis cordierita + antofilita, aunque pueden estar presentes clorita, cummingtonita, estaurolita, cianita, sillimanita, granate, plagioclasa y cuarzo. Presentan la misma composición global de las rocas meta básicas, pero con menos CaO y más Mg/Fe y Al_2O_3.

Rocas ultramáficas. Compuestas de SiO_2-MgO-CaO-FeO-H_2O±CO_2± Al_2O_3, el protolito es una peridotita o alguna roca ultramáfica.

Iron formations. Compuestas de SiO_2-FeO-Fe_2O_3-H_2O± Al_2O_3±CaO± Na_2O, por algún tipo de formación de Fe sedimentario.

14.5 Las asociaciones minerales en las rocas metamórficas

Una roca metamórfica puede definirse como un sistema químico siempre y cuando represente a un solo protolito. Una roca como sistema consiste en al menos un componente químico, pero puede componerse de más y dependerá del tipo de roca. Cualquier roca puede ser expresada mediante grupos de óxidos simples, como óxidos mayores o principales y menores. Estos óxidos se encuentran en diferentes proporciones distribuidos en las rocas como fases, es decir, minerales, las cuales están determinadas por las relaciones termodinámicas vigentes del sistema. Una asociación mineral en el sentido termodinámico es un grupo estable de fases minerales en un estado de equilibrio químico en una roca metamórfica. El equilibrio o equilibrio estable es el estado de un sistema en el cual no hay cambio espontáneo perceptible. Es importante notar que el equilibrio no significa que todo se mantenga estático, los átomos pueden fluir de una fase a otra, pero ese flujo se compensa con otro en sentido contrario que logre mantener el balance y mantener las fases sin cambio total. Cuando un sistema se encuentra en equilibrio metaestable se dice que pierde su estabilidad con la adición de una cierta cantidad de energía, conocida como energía de activación.

Para poder comprender las asociaciones minerales metamórficas con varias fases químicas y las relaciones con la energía libre, se ha visto que es de utilidad hacer análisis de manera gráfica, mediante diagramas de fases o espacios composicionales (figura 14.10).

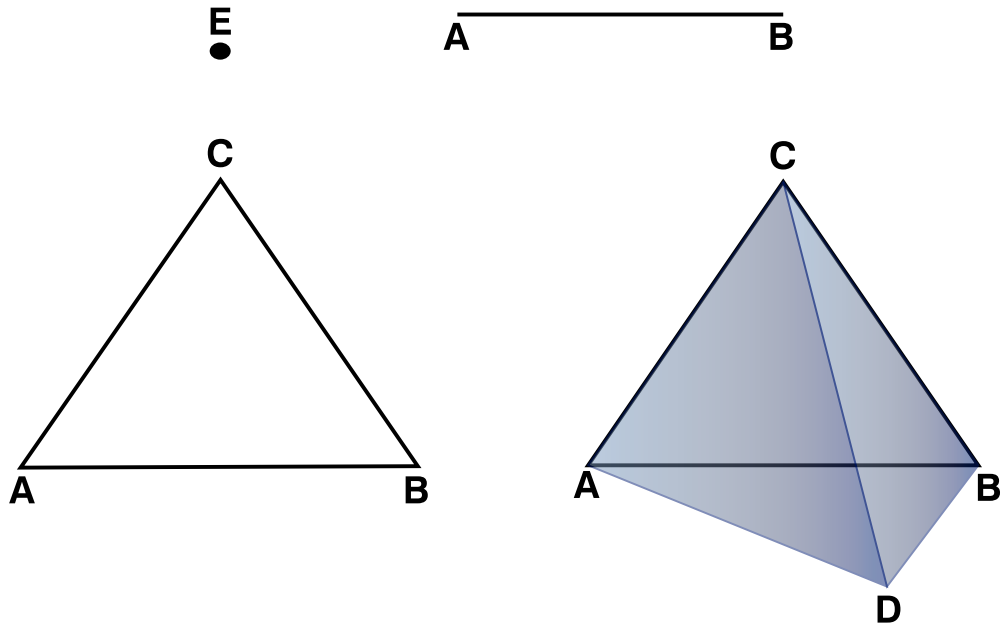


Figura 14.10. Sistemas de referencia para representar cuantitativamente una fase química. El punto es la representación de una componente A. El segmento de recta representa a las fases A y B. En el extremo A se tiene el 100 % de ese componente y disminuye hacia B, cuando llega a B hay 0 % del componente A y 100 % del componente B. Este mismo razonamiento se puede extrapolar al plano y tener un triángulo cuyos lados sean tres rectas con tres componentes en cada uno de sus vértices y finalmente la representación geométrica de cuatro fases se puede hacer mediante un tetraedro en cuyos vértices se tengan el 100 % de cada una de las fases. Las cantidades se expresan generalmente en fracciones molares o fracciones atómicas.

Los espacios composicionales se pueden representar mediante los elementos geométricos de la figura 14.10, en donde se representan las cantidades en moles o número de átomos de una fase química o más. En cada recta se representa la relación cuantitativa de dos fases, ya sea la recta sola en donde se tendrán dos fases o en cualquiera de los tres lados de un triángulo o en las aristas de un tetraedro. El vértice contiene el 100 % de la fase química y conforme se aleja hacia el otro extremo de la recta va disminuyendo, pero aumentando la cantidad de la fase que se encuentra en el otro extremo. Para ejemplificar esto, se tiene una fase química como el silicato de aluminio Al_2SiO_5 y puede representarse con un punto, que tiene el 100 % de fracción molar o atómica del silicato de aluminio (figura 14.11).

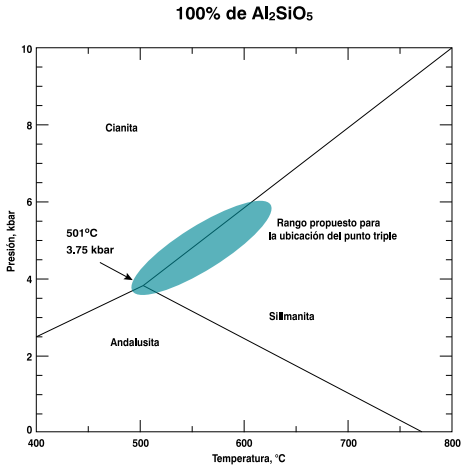


Figura 14.11. La figura muestra una fase química el Al_2SiO_5, que puede ser representado en un espacio composicional de un punto. Los polimorfos de la misma fase química en función de los cambios de la temperatura y la presión (Holdaway, 1971 en Blatt y Tracy, 1996, figura modificada de Blatt, 1996).

Para cuando se quieren analizar dos fases químicas el espacio composicional lo representa una recta (figura 14.12), en cada extremo se encuentran las dos fases en cantidades en fracción molar, en el inciso a) de la figura se muestra a la izquierda de la recta el 100 % de MgO y a la derecha el 100 % de SiO_2. Además, en el mismo espacio se muestran fases minerales que se forman por proporciones distintas de los dos componentes, como la forsterita y enstatita.

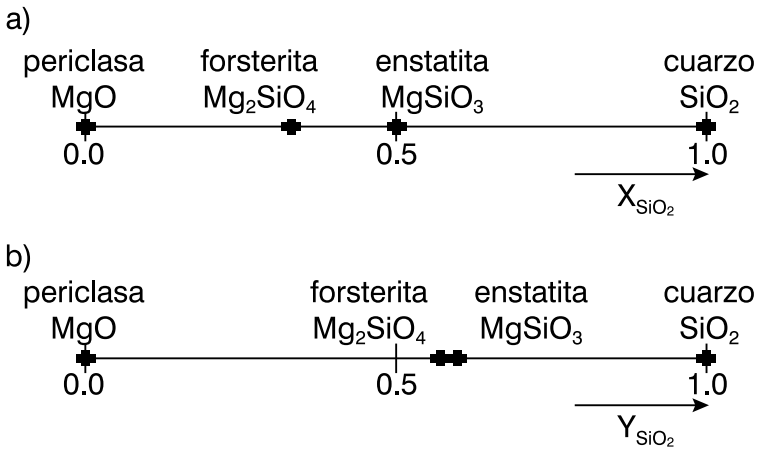


Figura 14.12. Espacio composicional para dos fases químicas representado por una recta. En cada extremo se tiene el 100% de MgO y de SiO_2. La diferencia de posición en a) y b) se debe a que en a) se usaron fracciones molares de SiO_2, mientras que en b) se utilizaron fracciones atómicas (figura tomada de Tolson, 2002).

Si el análisis involucra tres componentes químicos se tiene un triángulo en el plano como el triángulo azul de la figura 14.13, para el caso en el que se quieran analizar cuatro componentes químicas las fases mineralógicas que se forman por las proporciones químicas se multiplican, pero se pueden representar en un tetraedro a) cuyos vértices son MgO-FeO-CaO-SiO_2, el triángulo gris inscrito en el tetraedro nos muestra un espacio composicional donde se muestra uno de los importantes grupos mineralógicos, para la geología, el grupo de los piroxenos. Los ortopiroxenos y los clinopiroxenos se distinguen entre sí, aparte de sus proporciones químicas por sus rangos de P y T.

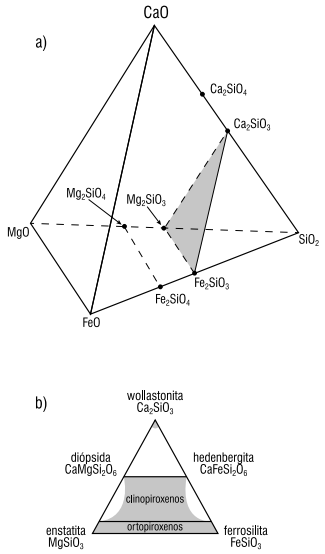


Figura 14.13. El triángulo azul representa el espacio composicional de tres fases químicas MgO-FeO-CaO. Para cuatro fases químicas del plano se traslada al espacio de tres dimensiones y se crea un tetraedro a), en cuyos vértices se tienen cada uno de los cuatro componentes químicos, MgO-FeO-CaO-SiO_2. El triángulo gris b), inscrito dentro del tetraedro representa a las fases mineralógicas mostradas por las proporciones químicas de las cuatro componentes, pero sus rangos de estabilidad son dictados por la P y T (figura tomada de Tolson, 2002).

Diagramas ACF y AKF

La composición química de la mayoría de las rocas se puede representar mediante el grupo de óxidos principales o también conocidos como óxidos mayores, como el SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, H_2O y CO_2. Es claro que no todos se pueden representar gráficamente en un solo diagrama, por lo que se debe restringir el número de componentes a tres, para que se puedan representar en diagramas triangulares. Estos diagramas para graficar asociaciones minerales pueden simplificarse significativamente si el rango composicional de las rocas se restringe, estos diagramas son los ACF y AKF.

Los diagramas ACF combinan algunos óxidos dependiendo de la composición de la roca a analizar.

El parámetro A está compuesto de A = Al_2O_3+ Fe_2O_3-(Na_2O+ K_2O), el C = CaO mientras que el F = FeO + MgO +MnO.

Para representar una roca que contiene cuarzo se elabora el tetraedro ACF- SiO_2 (figura 14.14).

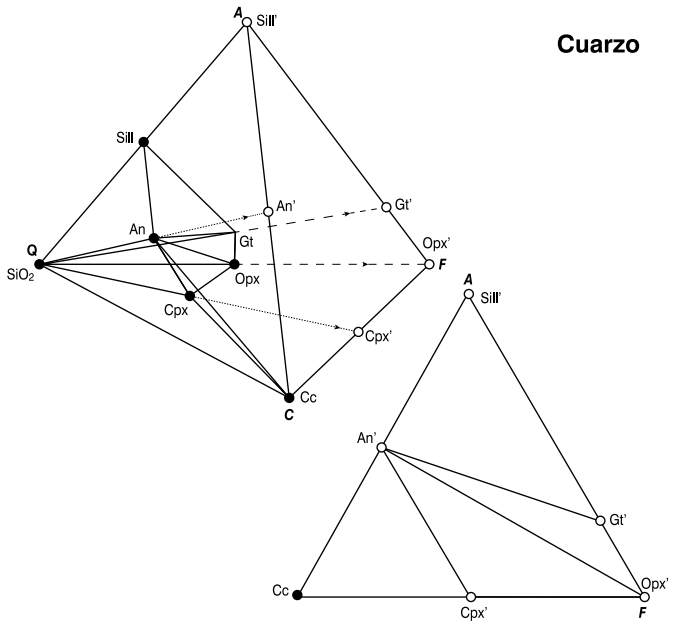


Figura 14.14. Diagrama ACF para rocas que contienen SiO_2. Para cada vértice del tetraedro en (a) se tiene A, C, F y SiO_2. Si proyectamos el vértice SiO_2 sobre el triángulo ACF tendremos el triángulo (b) elementos con prima representan las composiciones proyectadas.

De manera similar se usa el diagrama AKF, solo que se usa para rocas con exceso de alúmina y sílice, las cuales tienen muscovita, cuarzo y plagioclasas. El cuarzo y las plagioclasas no se grafican, en vez de eso el contenido de alúmina es reducido por la cantidad que aportaría el feldespato.

Los componentes de A son A = Al_2O_3 - (CaO + Na_2O + K_2O), K = K_2O y F = FeO + MgO +MnO.

14.6 Las facies metamórficas

Una facies metamórfica es un conjunto de asociaciones minerales asociadas en el espacio y el tiempo, de modo que existe una relación constante y, por tanto, predecible entre la mineralogía y la composición química global de una roca (Turner, 1981).

Por un lado, es una herramienta descriptiva, relacionando la composición de la roca con su mineralogía, mientras que, también puede ser usada como interpretativa, ya que coadyuva a conocer el rango de temperaturas y presión que caracterizan a cada facies (figura 14.15).

En un principio Eskola, petrólogo finlandés propuso cinco facies a las que, después, agregaría otras tres. Posteriormente, a principios de la década de los 60's, ya se hablaban de 10 facies. Yardley en 1989 propone 11 facies diferentes.

Facies de Ceolitas, Facies de Prehnita-pumpellyita, Facies de esquistos azules, Facies de eclogitas, Facies de esquistos verdes, Facies de anfibolitas, Facies de granulitas, Facies de corneanas con albita – epidota, Facies de corneanas anfibólicas, Facies de corneanas piroxénicas, Facies de sanidinitas.

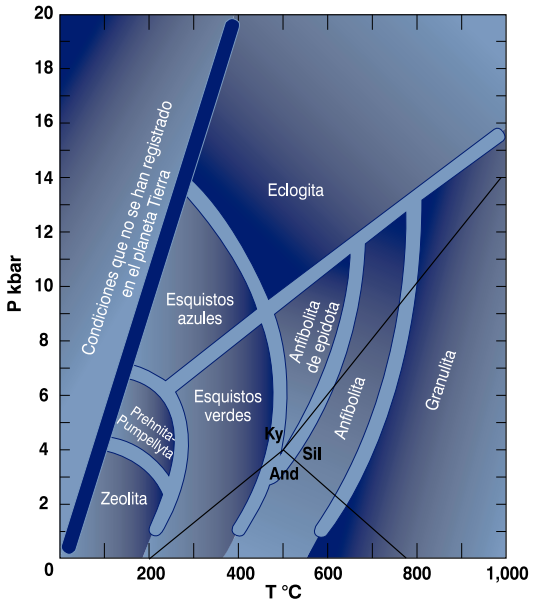


Figura 14.15. Distribución de las diferentes facies en un diagrama de P-T, también se muestran los campos de estabilidad de los aluminosilicatos (modificada de Spear, 1995).

14.7 Aplicación del estudio de las rocas metamórficas

Trayectorias Presión, Temperatura, tiempo.

El análisis de la cinética química de las reacciones metamórficas depende del incremento o disminución de la temperatura. Se denominan reacciones prógradas si aumenta y retrógradas si disminuye. La tasa a la que progresa una reacción metamórfica depende tanto de factores termodinámicos como cinéticos. El potencial termodinámico debe ser lo suficientemente grande para superar los factores cinéticos, también la presencia de fluidos es importante para la reacción y la deformación también puede afectar la tasa de reacción. El factor más importante para que se lleve a cabo una reacción metamórfica es la disminución de la energía libre de la reacción, para que una reacción se efectúe de manera espontánea, es necesario que ΔG tenga signo negativo.

La gran mayoría de reacciones metamórficas tienen tasas de velocidad de reacción como la función de tipo Arrhenius

$$\frac{d\xi}{dt} = Ae^{-E/RT}$$

Donde A es la constante de la reacción, E es la energía de activación, R la constante del gas y T la temperatura absoluta. La energía de activación es la barrera energética que tiene que se tienen que superar para que la reacción evolucione. Si aumenta la temperatura un número mayor de átomos intervienen en la reacción superando dicha barrera. La temperatura afecta a la energía libre de una reacción y su cinética en distinta forma. En una reacción prógrada, si la temperatura aumenta hasta superar la temperatura de equilibrio, la ΔG de la reacción crece de manera negativa y la tasa de reacción se incrementa. Por el

contrario, si la temperatura disminuye por debajo de la temperatura de equilibrio de una reacción retrógrada, la ΔG de la reacción crece de manera negativa pero la tasa de reacción disminuye. Debido a la variación exponencial de las tasas de reacción con la temperatura, pequeños decrementos en la temperatura son suficientes para desacelerar dramáticamente una reacción retrógrada y si la temperatura continúa bajando seguramente se detendrá. Debido a la marcada diferencia entre la cinética de las reacciones prógradas y retrógradas, la mayoría de las rocas metamórficas conservan las asociaciones minerales formadas a las condiciones metamórficas máximas, es decir, preservan las asociaciones de más alta temperatura o de más alta entropía formadas a lo largo de las trayectorias P-T-t.

Una trayectoria posible que una roca meta-sedimentaria puede seguir durante su historia se muestra en la figura 14.16. La erosión y transporte de las rocas pre-existentes producen sedimentos que son acumulados en una cuenca sedimentaria, su sepultamiento conduce al proceso de diagénesis y los sedimentos se convierten en roca sedimentaria. El engrosamiento de la corteza durante la orogénesis incrementa el sepultamiento y el aumento de la presión. Esto viene acompañado de flujo de calor por el gradiente geotérmico, por cámaras magmáticas y la presencia de elementos radiactivos en los minerales contenidos en la columna de sedimentos, por lo que la temperatura se incrementa. Para esta etapa la roca sedimentaria experimenta un conjunto de reacciones metamórficas progresivas, pero solo algunos porfidoblastos zoneados de ciertos minerales y texturas relictas preservan cualquier evidencia de estas condiciones de presión y temperatura. En algún momento posterior la roca alcanza su máxima temperatura, pero para este tiempo ya está comenzando su regreso a la superficie debido a los procesos de levantamiento isostático producto de la erosión de los orógenos sobreyacentes. Con el levantamiento continuo la temperatura comienza a disminuir y las tasas de reacción disminuyen exponencialmente y como resultado la mayoría de las reacciones se detienen. Durante el levantamiento algunas inclusiones fluidas pueden quedar atrapadas, pero el tiempo de entrampamiento es difícil de precisar. Finalmente, las asociaciones minerales de alta temperatura contenidas en la roca llegan a la superficie de la Tierra sin cambios sustanciales (Phillpots, 1990).

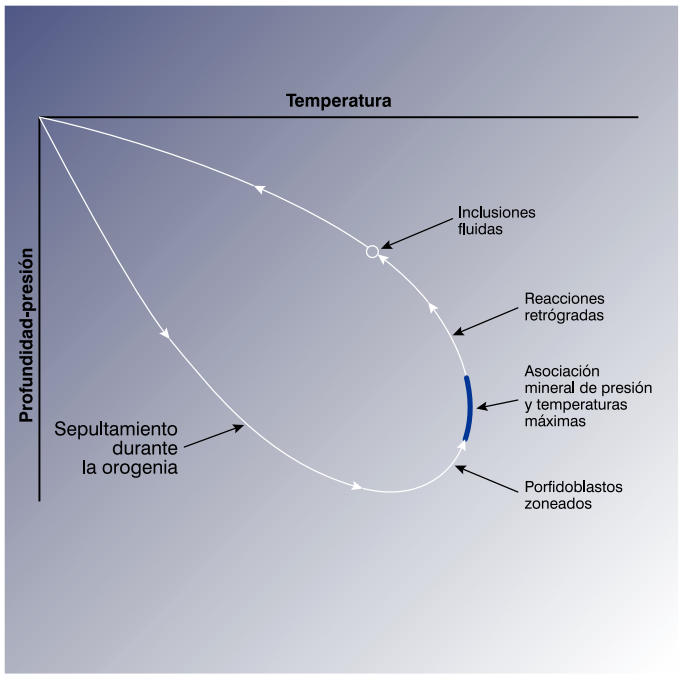


Figura 14.16. El camino hipotético que sigue una roca sedimentaria resultado de un proceso de sepultamiento debido a una orogenia, seguido de metamorfismo y su posterior regreso a la superficie por levantamiento debido a los procesos exógenos. La asociación de minerales preservada está cerca de su máxima temperatura. Minerales zoneados pueden exhibir registro de las condiciones cerca de las condiciones máximas y minerales de reacciones retrógradas se pueden formar como anillos sobre los minerales de alta temperatura durante el enfriamiento. Durante el levantamiento pueden ser atrapadas inclusiones fluidas en fracturas selladas (modificada de Phillpotts, 1990).

Los estudios realizados muestran un poco más complejidad en la naturaleza. Algunos de ellos solo ofrecen un segmento muy corto de la trayectoria preservado en las rocas. Algunos de estos estudios además de las asociaciones minerales de rango de presión y temperatura conocidos, incluyen geotermómetros y geobarómetros basados en reacciones de intercambio, porfidoblastos zoneados, reacciones retrógradas e inclusiones fluidas. En la figura 14.17 se muestran algunas trayectorias identificadas y su significado tectónico. El engrosamiento cortical que viene con la colisión de placas genera aumento en la presión, pero sin incremento significativo en la temperatura, en esta etapa un grupo de rocas llegan al campo de estabilidad de la facies esquistos azules, pero solo se preservan si una de las placas es oceánica. Ernst, 1988 en Philpotts 1990, reconoce dos tipos generales de trayectorias P, T y t para estas rocas, la primera que permanece en el campo de los esquistos azules durante el levantamiento (trayectoria A) y la otra que llega hasta los esquistos verdes o anfibolita (trayectoria B) indicado por las reacciones retrógradas que produce minerales en los bordes de los minerales de las rocas en facies de esquistos azules. La placa oceánica fría que subduce de manera continua al continente produce enfriamiento constante de las rocas arriba de la placa y con esto tasa más altas de P-T de manera progresiva, con eclogitas formadas a más grandes profundidades que luego iniciarán su trayectoria a la superficie. Las asociaciones minerales de alta presión de los esquistos azules tienen densidades más bajas que las rocas del manto dentro del cual se van hundiendo, por lo que se pueden separar del segmento litosférico descendente e iniciar su ascenso a la superficie, cambiando su trayectoria descendente en sentido a la superficie. Platt, 1986 en Philpotts, 1990, sugiere que el prisma de acreción aumenta su espesor demasiado por la acumulación adicional de la separación de material de la parte inferior de la placa subducida, y para mantener el equilibrio entre las fuerzas gravitacionales que actúan sobre la superficie del talud y el arrastre que se lleva a cabo por la placa que subduce, el crecimiento del espesor de la cuña desarrolla fallas normales lístricas que se inclinan hacia la placa oceánica y penetra a profundidades alcanzando a las rocas en facies de esquistos azules. Los cuerpos de roca fragmentados por las fallas son transportados hacia la superficie y el océano sobre las raíces de dichas fallas. La cercanía de estas rocas a la placa fría descendente, dentro de las cuales se llevan a cabo reacciones de deshidratación endotérmica, mantiene a las rocas a bajas temperaturas durante su ascenso y preserva las asociaciones minerales correspondientes a baja temperatura y alta presión. La trayectoria A en la Figura 14.17, ejemplifica a las rocas del Complejo Franciscano de California.

Si durante el fenómeno de subducción de una placa oceánica un microcontinente o un arco de islas con rocas silícicas desciende en la zona de subducción, el rápido levantamiento de dicho material se realizaría a temperatura constante o casi constante con un posterior aumento ligero debido al contenido de elementos radiactivos en los minerales de las rocas. Las rocas en facies de esquistos azules subirían al campo de estabilidad de las facies esquistos verdes o anfibolita y se desarrollarían reacciones retrógradas produciendo minerales característicos de estas últimas facies, el ejemplo de esta trayectoria está representado por la curva B y se encuentra en la región occidental de los Alpes.

En ambientes tectónicos de colisión de corteza continental, la zona engrosada puede pasar primero por la zona de facies de esquistos azules, pero con la adición de calor radiogénico pronto pasa a la zona de las facies de esquistos verdes y anfibolita. Se desarrolla entonces una secuencia Barroviana, representada por la curva C, trayectoria somera en esquistos verdes y la curva C' para una trayectoria más profunda en facies anfibolita.

La trayectoria P-T-t mejor documentada para una región producida por un evento de colisión continental es la que se encuentra en La Ventana de Tauern, en su parte occidental, en la región oriental de los Alpes (Selverstone et al., 1984; Selverstone y Spear, 1985; Blackenburg et al., 1989; en Philpotts, 1990). El geotermómetro utilizado para determinar las temperaturas de equilibrio metamórfico final fue el de granate-biotita (Ferry y Spear, 1978; Hodges y Spear, 1982; en Philpotts, 1990). La presión se determinó mediante la composición del granate y plagioclasa en coexistencia con cianita y cuarzo (Ghent et al., 1979; en Philpotts, 1990). Las condiciones P-T cerca de las temperaturas metamórficas máximas se obtuvieron de los granates zoneados por el método de Spear y Selverstone, 1983. Los pseudomorfos epidota-plagioclasa-clorita en lawsonita proporcionan evidencias texturales de una etapa temprana del metamorfismo en la subfacies lawsonita-albita-clorita de la facies esquistos azules. Finalmente, los datos proporcionados por las inclusiones fluidas ayudaron a restringir la trayectoria P-T-t durante su levantamiento. Las dos trayectorias para las rocas de la Ventana de Tauern corresponden a las siglas TWL (unidad estratigráfica inferior) y TWU (unidad superior) en la figura 14.17. Ambas trayectorias comienzan en la facies de esquistos azules, la inferior a una presión de > 1 [GPa] (35 a 40 [km]) y la superior > 0.7 [GPa] (25 a 30 [km]). Para las condiciones máximas del metamorfismo en las dos unidades son 550 [°C] y 0.7 [GPa] y 475 [°C] y 0.55

[GPa] respectivamente. Los patrones de zoneado del granate en la unidad superior, revela cuatro fases distintas de actividad tectónica, representadas por el segmento quebrado en la trayectoria de la curva TWU. Aunque las dos unidades, inicialmente estuvieron separadas por una distancia vertical de 10 [km], los datos de las inclusiones fluidas indican que esta distancia se redujo a menos de 2 [km], por el tiempo en el que la temperatura se redujo a 375 [°C], esto indica que el levantamiento no solo fue debido a la erosión, sino también a adelgazamiento tectónico. Posteriormente, después de la colisión y subducción de la placa europea bajo una placa continental al sur, la presión en las rocas se incrementó, primero como resultado de la imbricación de las unidades subducidas y después en respuesta al desarrollo de las napas austro-alpinas. El levantamiento y flexión de la unidad inferior de la Ventana de Tauer produjo deformación dúctil y adelgazamiento de las rocas sobreyacientes que al mismo tiempo fueron exhumadas por erosión (Selverstone, 1985; en Philpotts, 1990).

Las características de la trayectoria D y D', se pueden explicar con base en sus diferencias en sus tipos de deformación y la posición de las rocas con respecto a estructuras mayores, como cabalgaduras y napas. Las rocas de la zona central de Massachusetts siguen trayectorias diferentes según su posición estructural. Estas rocas fueron deformadas durante la orogenia acadiana del devónico, primero formando una serie de napas sobregiradas al oeste y posteriormente un replegamiento hacia el oriente y finalmente una etapa de formación de domos, formando el anticlinorio Bronson Hill e inmediatamente el sinclinorio Merrimack. Durante la construcción de las napas, las rocas frías cercanas a la superficie fueron sepultadas bajo grandes pliegues recumbentes, cuyas rocas sufrieron altas presiones en el campo de la cianita. Hacia la parte superior de estas mismas napas, rocas relativamente calientes fueron transportadas desde la profundidad donde estuvieron a bajas presiones en el campo de la andalusita. Posteriormente durante el replegamiento y la generación de domos, las rocas sepultadas ascendieron en la medida que se vuelven más calientes por el calor radiogénico. Al mismo tiempo, las rocas de alta T y baja P experimentaron subsidencia dentro del sinclinorio Merrimack, trazando la trayectoria D' en sentido horario.

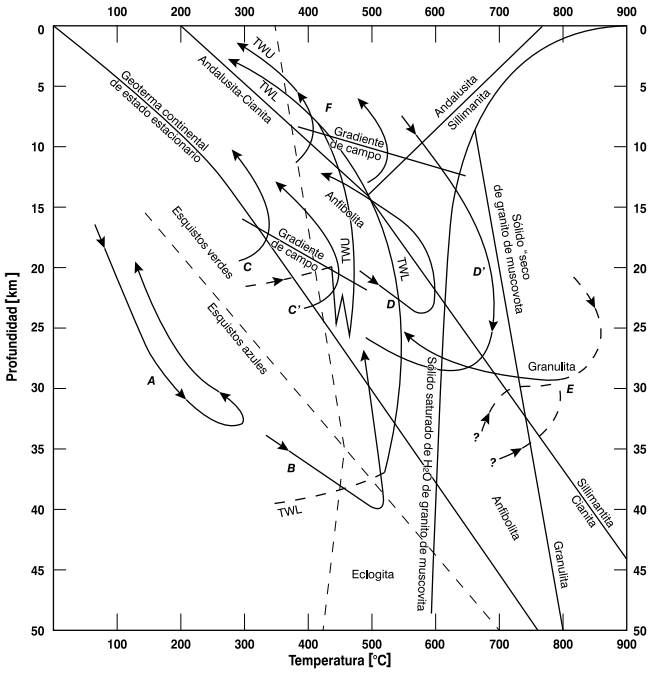


Figura 14.17. Estudios realizados y trayectorias P-T-t identificadas pertenecientes a las tres principales series de facies metamórficas. Esquistos azules del Complejo Franciscano en California (trayectoria A), y los Alpes Occidentales trayectoria B); Secuencia Barroviana Típica (C-C'); trayectorias D y D' de Massachusets Central; las granulitas de las montañas Adirondacks en el estado de Nueva York, trayectoria E; El macizo de Tres Señores en los Pirineos, trayectoria F. TWL y TWU, unidad inferior y superior de la Ventana de Tauern, en los Alpes orientales (modificada de Phillpotts, 1990).

Las rocas de edad grenviliana, de las montañas Adirondacks en la región de New York exhibe una trayectoria representada por la curva E. Las rocas en facies granulita registran las condiciones metamórficas más altas alcanzadas. Las temperaturas suben a más de 600 [°C], por lo que los

porfidoblastos son homogéneos y no hay registro de las etapas tempranas de la trayectoria se preserva. Los terrenos en facies granulita se forman en cortezas engrosadas similares a las secuencias Barrovianas, pero estas van a mayor profundidad, a presiones que alcanzan 0.7 a 0.8 [GPa] y temperaturas hasta 700 a 800 [°C]. Estos terrenos comúnmente presentan periodos de 200 a 300 [°C] de enfriamiento isobárico de las condiciones máximas del metamorfismo antes de que comience el levantamiento, por lo que la curva se aprecia con concavidad hacia arriba. Debido a que los minerales en facies granulitas se reajustan fácilmente debido a la temperatura, no son muy buenos indicadores de las condiciones de P-T. Sin embargo, si estas condiciones son válidas hay dos maneras de explicar el enfriamiento sin descarga o disminución del espesor de manera simultánea, una sería quitando las zonas de fusión parcial y la otra, descargas de fluidos ricos en CO_2.

La trayectoria representada por la curva F muestra uno de los más grandes desarrollos de rocas en condiciones de alta T y baja P, presente en los Pirineos. Wickham y Oxburg, 1985 en Philpotts, 1990, interpretaron que, aunque esta franja metamórfica ha sido interpretada como resultado de la orogenia Herciniana, carece de muchas de las características de las franjas montañosas formadas en límites de placa convergentes. No hay presencia de metamorfismo de piso oceánico, tampoco cuenta con napas de gran escala, ni cabalgaduras. Las rocas en esta cadena montañosa pertenecen a las series de alta T y baja P, es decir, no hay evidencia de altas presiones durante el metamorfismo, esto es producto de un gradiente geotérmico elevado generado durante por una zona de rift continental, como una cuenca formada por distensión cortical, o una serie de cuencas en echelón, en donde la alta T es por adelgazamiento de la corteza. La fusión a gran escala de las rocas de la corteza ocurrió a poca profundidad y ascienden a niveles superiores llevando calor hacia arriba para causar metamorfismo. En la figura 14.18 se combinan las trayectorias y las facies metamórficas en donde se pueden ver los límites y los ambientes tectónicos más estudiados.

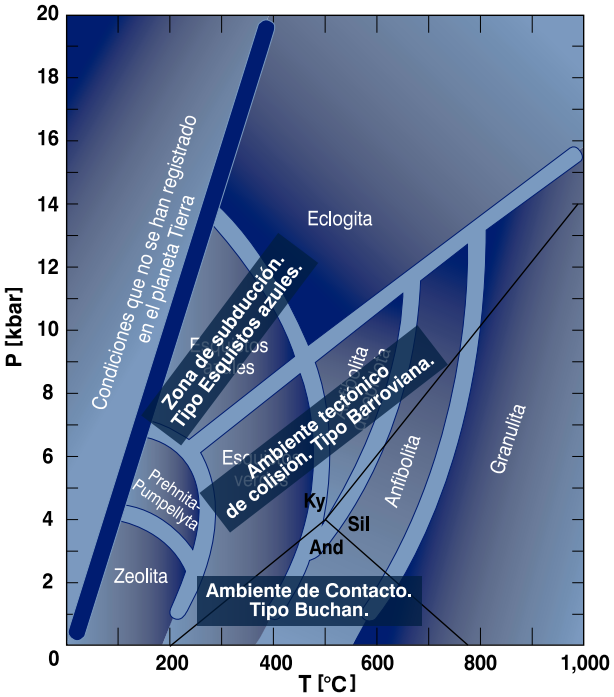


Figura 14.18. Resumen de los ambientes tectónicos y las facies metamórficas que pudieran estar asociadas a alguna trayectoria P-T-t.

Los estudios realizados en este campo actualmente proporcionan información valiosa para construir nuevas trayectorias P-T-t, las cuales aportan una gran cantidad de datos que pueden ser interpretados para ajustar los modelos tectónicos actuales.

14.8 Conclusiones

La termodinámica juega un papel muy importante en la formación o generación de rocas metamórficas. El metamorfismo es la suma de todos los cambios que se llevan a cabo en una roca (protolito) como resultado de los cambios en el ambiente tectónico en el que se encuentra o al que fue transportada, es decir, cambios en temperatura, presión y composición de los fluidos presentes. Los cambios pueden ser texturales, mineralógicos y químicos. El avance en el estudio de la petrología metamórfica ha permitido hacer estudios de evolución tectónica con ayuda de los métodos isotópicos de fechamiento, así se puede saber el inicio del metamorfismo, su progresión, el pico o las condiciones más intensas o el mayor grado al que llegó y posteriormente analizar si ha regresado a condiciones de menor grado, metamorfismo retrógrado y conocer el término del proceso.

Todo esto con los cambios en las variables termodinámicas, que son los cambios en el ambiente tectónico en el que ha viajado la roca y que han sido registrados en sus minerales, que acusan las diferentes temperaturas y presiones a las que fueron sometidos y además en el tiempo geológico del proceso.

14.9 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Cuál de las siguientes categorías no pertenece a la clasificación genética de las rocas?
   a) Ígneas
   b) Sedimentarias
   c) Metamórficas
   d) Metasomáticas

2. ¿Cuál de las siguientes no es una roca pre-metamórfica o protolito?
   a) Basalto
   b) Caliza
   c) Arena
   d) arenisca

3. ¿Cuál de los siguientes ciclos explica los procesos de formación de los tres tipos principales de rocas?
   a) El ciclo del Carbono
   b) El ciclo del agua
   c) El ciclo de las rocas
   d) El ciclo de los hidrocarburos

4. Una roca es una asociación de:
   a) Partículas
   b) Polímeros
   c) Minerales
   d) fallas

5. ¿Cuál de las siguientes no es una característica definitoria de un mineral?
   a) Gas
   b) Homogéneo
   c) composición química definida
   d) arreglo atómico ordenado

6. La categoría no pertenece a la clasificación genética de las rocas.
   a) Ígneas
   b) Sedimentarias
   c) Metamórficas
   d) Máficas

7. ¿Qué estudia la teoría de la tectónica global?
   a) Las placas tectónicas
   b) las propiedades ópticas de los minerales
   c) la distribución de los átomos en un mineral
   d) los procesos exógenos

8. ¿Qué estudios permiten inferir las divisiones del interior de la Tierra?
   a) Geofísicos
   b) Mineros
   c) Interferometría
   d) Rayos X

9. ¿Cuál de las siguientes no es una esfera concéntrica de composición del interior de la Tierra?
   a) Núcleo
   b) Manto
   c) Corteza
   d) Ionósfera

10. ¿Cuál de las siguientes no es una variable termodinámica en la formación de las rocas metamórficas?
   a) Presión
   b) Temperatura
   c) Composición química
   d) Velocidad de transmisión de las ondas sísmicas

11. ¿Cuál de las siguientes no es una característica del proceso metamórfico?
    a) Un cambio en el contenido fósil de la roca.
    b) Un cambio mineralógico.
    c) Un cambio textural.
    d) Las reacciones químicas se realizan en estado sólido

12. ¿Cuál es el límite inferior de temperatura para que ocurra metamorfismo?
    a) 150 a 200 [°C]
    b) 0° a 50 [°C]
    c) Más de 500 [°C]
    d) Ninguno

13. ¿Qué mineral es indicador del comienzo del metamorfismo?
    a) Cuarzo
    b) Clorita
    c) Berilo
    d) Diamante

14. ¿Cuál es el límite superior de temperatura durante el proceso de metamorfismo?
    a) Más de 650 [°C]
    b) 200 a 300 [°C]
    c) Más de 1500 [°C]
    d) Ninguno

15. ¿Cuál es el gradiente de presión en la Tierra para una corteza granítica?
    a) 100 [bar/km]
    b) 26.5 [bar/km]
    c) 50 [kbar/km]
    d) 26.5 [MPa/km]

16. ¿Qué mineral no podría encontrarse en un esquisto con una pelita como protolito?
    a) Clorita
    b) Granate
    c) Corindón
    d) Estaurolita

17. ¿Cuál de los siguientes es protolito de una cuarcita?
    a) Basalto
    b) Granito
    c) Coquina
    d) arenisca de cuarzo o pedernal

18. ¿Cuál de los siguientes es un espacio composicional para representar dos fases químicas?
    a) Un punto
    b) Una recta
    c) Un triángulo
    d) Un tetraedro

19. ¿Cuáles son las condiciones termodinámicas en una dorsal oceánica?
    a) Alta temperatura, baja presión
    b) Alta presión, baja temperatura
    c) Presión y temperatura intermedias
    d) Ninguna

20. ¿Cuáles son los intervalos de variación de presión y temperatura en la facies eclogita?
    a) Más de 13 [kbar] de presión y más de 600 [°C]
    b) 2 [kbar] y 200 [°C]
    c) Más de 700 [°C] y de 2 hasta 10 [kbar]
    d) 150 [°C] y 3 [kbar]

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Qué es el metamorfismo?
2. ¿Qué variables termodinámicas son las más importantes en la formación de rocas metamórficas?
3. ¿Qué es el metamorfismo regional?
4. ¿Por qué es importante la temperatura en el proceso metamórfico?
5. ¿Qué minerales se encuentran en un gneis producido por una roca sedimentaria de grano muy fino?
6. ¿Qué es un espacio composicional?
7. ¿Cómo se expresa la composición química de una roca de manera práctica y sencilla?
8. ¿Qué es un diagrama ACF?
9. ¿Qué es una facies metamórfica?

10. ¿Para qué sirve el estudio de las trayectorias P-T-t?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. d)	8. a)	15. d)
2. c)	9. d)	16. c)
3. c)	10. d)	17. d)
4. c)	11. a)	18. b)
5. a)	12. a)	19. a)
6. d)	13. b)	20. a)
7. a)	14. a)	

Respuestas a las preguntas abiertas.

1. El metamorfismo es el cambio mineralógico o textural que se produce en una roca en el estado sólido como resultado del incremento de temperatura y/o presión del ambiente geológico donde ésta se encuentra.
2. Las variables más importantes son la temperatura y la presión, los cambios en estas variables junto con el esfuerzo desviador y la migración de fluidos generan cambios en la mineralogía, la química mineral y en algunos casos la química de la roca total, estos factores son los agentes externos. Otro factor no menos importante para considerar es la composición química total del protolito.
3. El metamorfismo que se produce por el sepultamiento y calentamiento de las rocas subyacentes se asocia con límites de placa convergentes y se lleva a cabo a escala regional.
4. La temperatura es la variable más importante en los procesos metamórficos debido al hecho de que la mayoría de las reacciones metamórficas se inician por cambios en la temperatura. Para generar cambios en la temperatura es necesario proporcionar calor a la roca.
5. Biotita, cuarzo, plagioclasa, ortoclasa, sillimanita, granate, cordierita, óxidos de Fe y Ti.
6. Es un sistema de referencia en donde se grafican las cantidades en número de moles o de átomos de una fase química o más.
7. Mediante el uso de los óxidos mayores o principales y menores. Los que permiten ver en su totalidad la composición química global de una roca.
8. Un diagrama ACF es sirve para graficar asociaciones minerales que pueden simplificarse significativamente si el rango composicional de las rocas se restringe. Los diagramas ACF combinan algunos óxidos dependiendo de la composición de la roca a analizar.El parámetro A está compuesto de A = Al_2O_3+ Fe_2O_3-(Na_2O+ K_2O), el C = CaO mientras que el F = FeO + MgO +MnO.

9. Una facies metamórfica es un conjunto de asociaciones minerales asociadas en el espacio y el tiempo, de modo que existe una relación constante y, por tanto, predecible entre la mineralogía y la composición química global de una roca.
10. Las asociaciones mineralógicas presentes en las franjas orogénicas forman grupos llamados series y expresan el perfil temperatura-profundidad en el tiempo en el que ocurrió el metamorfismo. Con base en estas series de asociaciones mineralógicas se puede clasificar y denominar el tipo de metamorfismo presente.

14.10 Referencias bibliográficas

1. Best M. G. (1982). Igneous and metamorphic petrology. W. H. Freeman and Company: USA.
2. Blatt H., Tracy R. J. (1996). Petrology**.** W. H. Freeman and Company: New York, USA.
3. Kearey, P., Klepeis, K., Vine, F. (2009). Global tectonics. Wiley-Blackwell, John Wiley and Sons, Ltd., Publication, Third edition: USA.
4. Moores, E., Twiss R. (1995). Tectonics. W. H. Freeman and Company: New York, USA.
5. Philpotts, A. R. (1990). Principles of igneous and metamorphic petrology. Prentice Hall, Englewood Cliffs: New Jersey, USA.
6. Spear F. S. (1995). Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. Mineralogical Society of America, Washington D.C.: USA.
7. Turner F., Weiss L. (1963). Structural analysis of metamorphic tectonites. McGraw-Hill Book Company: USA.
8. Tolson, J. G. (2002). La termodinámica y su relación con la composición química y mineralógica de rocas cristalinas. Revista GEOS, Unión Geofísica Mexicana, A. C., V. Abril, 2002.

Capítulo 15

La termodinámica en sistemas acuáticos

Iza Canales García
Taidé Adela Rodríguez Mendoza

Sumario

15.1 Introducción
15.2 Fundamentos teóricos
15.3 Parámetros de medición
15.4 Variables termodinámicas del océano
15.5 Zonas térmicas
15.6 Temperatura de lagos
15.7 La importancia de la medición de la temperatura en estos sistemas
15.8 Conclusiones
15.9 Autoevaluación
15.10 Referencias bibliográficas

15.1 Introducción

El área total de la Tierra cubierta por agua representa alrededor del 71% de la superficie de la Tierra, la distribución del agua se presenta aproximadamente de la siguiente manera: 96.54% de esta agua se encuentra en los océanos, mares y bahías, 1.691% en rocas y suelo, 1.76% hielo, lagos, pantanos y ríos y el 0.001% en la atmósfera. La interacción de la atmósfera, la litósfera y la hidrósfera hacen posible el desarrollo de vida en estos ecosistemas, además de que contienen recursos naturales de gran relevancia para los seres humanos.

Este conjunto de cuerpos de agua conforma los sistemas o ecosistemas acuáticos en nuestro planeta y se diferencian entre sí por sus propiedades químicas y físicas, entre las cuales se incluye densidad, velocidad del sonido, capacidad calorífica, potencial químico, entre muchas otras.

De manera particular, el océano es considerado como un sistema disipativo abierto que intercambia calor, sal, entre otras sustancias con el sistema circundante de toda la Tierra. En menor medida los lagos cumplen este mismo papel, pero en un ecosistema particular. Incluir el uso de la termodinámica brinda un enfoque holístico para estudiar la estructura, funcionamiento e historia natural y geológica de cada uno de los sistemas mencionados lo cual es de suma relevancia para la comprensión de los fenómenos terrestres.

15.2 Fundamentos teóricos

Las grandes divisiones que representan a los sistemas acuáticos son: limnéticos (lagos), marinos marginales (estuarios, costas rocosas y lagunas) y marinos (océanos). Debido a la basta distribución de estos sistemas, se han desarrollado ciencias que se encargan de su estudio y éstas son la *limnología* y la *oceanografía.*

La ***limnología*** que es una ciencia perteneciente a la ecología que se encarga del estudio de las interrelaciones estructurales y funcionales de los organismos de las aguas continentales, que se ven afectados por sus entornos físicos, químicos y bióticos dinámicos y la manera cómo afecta el ambiente. Podemos decir, que las bases de la limnología son delimitación, volumen y configuración de las aguas epicontinentales; el estudio del agua y las sustancias que lleva en solución, la energía radiante y mecánica en el agua, la ocupación de las aguas continentales y la proyección geográfica y ecológica de la evolución, al igual que la organización, teoría y modelos de los ecosistemas.

Por otro lado, contempla la delimitación, tipología y productividad de los lagos y las aguas fluyentes de los ríos como sistema ecológico, la ordenación de comunidades fluviales y la contaminación del agua, además los embalses (entre los ríos y los lagos), su incidencia y los rasgos distintivos de la limnología (Colmenar, 2002).

La limnología es una ciencia relativamente reciente, sin embargo, siglos antes de que se introdujera el término, la humanidad conocía el valor del agua dulce como fuente indispensable. Se utilizaba como suministro de agua, evacuación de residuos, obtención de cosechas y medio de transporte. Los asentamientos humanos cercanos a ríos o lagos se desarrollaron exponencialmente. En conjunto todos los puntos mencionados generaron gran interés por conocer todo cuanto se refiere a ríos y lagos.

En el siglo XVII a partir de la invención del microscopio se abrió un nuevo mundo al conocimiento de la vida en el agua. Se hicieron así descripciones detalladas y se realizaron las primeras publicaciones sobre organismos acuáticos. El primer concepto limnológico se debe a Forbes en 1887, quien publicó un artículo llamado “El lago como un microcosmos”. Fue su obra *Le Léman* publicada en tres volúmenes entre 1892 y 1904 que marcaron el comienzo de la limnología como ciencia.

El primer laboratorio dedicado a estudios limnológicos es el Instituto de Limnología de Plön, hoy llamado Instituto Max Planck de Limnología, fundado en Alemania en 1891. Es un sitio que hasta nuestros días es uno de los de mayor reputación en el mundo. Años más tarde fue August Thienemann, limnólogo alemán, quien se encargó de estructurar la limnología como ciencia. La influencia germánica se extendió rápidamente por todo Europa, se crearon institutos y se comenzaron a realizar investigaciones de organismos acuáticos y sus respectivas publicaciones.

En el continente americano, la limnología tuvo su auge a inicios del siglo XX, Edward Asahel Birge junto con su discípulo Chancey Judar sentaron las bases de la limnología moderna.

A partir de la década de los noventa del siglo XX, la limnología se ha desarrollado de manera acelerada a nivel mundial, ante la preocupación por la contaminación y el agotamiento del recurso hídrico (Roldán & Ramírez, 2008).

Por otro lado, la ***oceanografía*** es una rama de las Ciencias de la Tierra que mediante procesos geológicos, físicos, químicos y biológicos estudia los procesos naturales que acontecen en el *océano*, *mares* y sus *costas*, así como la manera en que estos intervienen sobre los medios próximos, con énfasis en su carácter como medio ambiente. Dichos procesos originaron las cuatro disciplinas que se describen a continuación.

1. La *oceanografía física* se basa en las matemáticas, la mecánica de fluidos y la termodinámica para el estudio de la distribución de las propiedades físicas y su dinámica de fenómenos como el oleaje, mareas, corrientes, etc., así como la relación del océano con los fenómenos atmosféricos. Este tipo de fenómenos pueden ser monitoreados por sensores remotos reconociendo variaciones en la temperatura, clorofila, dando seguimiento a cambios en el tamaño y desplazamiento de giros ciclónicos o anticiclónicos. Se desarrollan instrumentos oceanográficos que se utilizan para describir perfiles de temperatura que incluyen la ubicación de la termoclina (capa de agua donde hay un gradiente brusco de temperatura), zonas de hipoxia, ubicación de masas de agua, etc.

2. La *oceanografía química* estudia las propiedades de los elementos del agua de mar y sus procesos químicos, así como su relación con la contaminación. *"Dentro de su estudio incluyen, el origen y distribución de nutrientes (C, N, P, Si, O, etc.), el carácter químico de las productividades primarias y secundarias, los materiales radioactivos en agua y sedimentos, tiempos de residencia de elementos químicos y masas de agua, lo que conlleva al problema crucial del control de la contaminación, especialmente en ambientes costeros"* (Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2015).

3. La *oceanografía biológica* se enfoca en el estudio de los organismos que habitan en los mares, conociendo los cambios que se producen sobre la biota por alteraciones en los parámetros físicos y químicos o en los propios organismos. También aborda la interacción del hombre con los recursos vivos del mar, por ejemplo, la pesca y su relación con la sobreexplotación de los organismos vulnerables.

4. La *oceanografía geológica* analiza cómo afectan los procesos de la dinámica de placas al fondo marino y las zonas costeras. Incluye el estudio de la morfología del fondo marino, la interacción de los sedimentos y rocas con el agua de mar y la acción que sobre ellos ejercen las olas y corrientes, el origen de las cuencas oceánicas, las formaciones geomorfológicas como montañas y colinas submarinas, dorsales, cañones y conos abisales. Esta disciplina ha comprobado teorías sobre la tectónica de placas y su comparación con otros planetas.

Dado que la oceanografía estudia tanto mares como océanos, definiremos la diferencia entre cada uno, *"un **océano** se define como un conjunto de masas de agua que se encuentran sobre la corteza oceánica y que ocupan más de 10 millones de [km^2] y una profundidad mayor de 3 [km]; a diferencia de los **mares**, los cuales se ubican en la corteza continental o basáltica, tienen una extensión menor a los 10 millones de [km^2] y su profundidad es de menos de 3 [km]"* (Gío Argáez, 1999).

El ser humano es una especie terrestre por lo que el océano es un reto de exploración e investigación, por lo que a lo largo de la historia la humanidad ha desarrollado instrumentos para estudiarlo. Como toda ciencia, desde tiempos remotos se comenzó por la observación de las corrientes, mareas y el oleaje, así como las épocas ideales para la pesca y la navegación.

La oceanografía como ciencia nació con la primera expedición oceanográfica de la historia en el buque británico *Challenge* que durante cuatro años (1872-1876) recopiló datos por los océanos de todo el mundo, tomando medidas y observando sistemáticamente la temperatura, la química marina, las corrientes, la vida oceánica y la geología del fondo. Anteriormente existieron trabajos significativos como los de Darwin (1842) con teorías sobre el origen de los atolones submarinos, y los estudios de Benjamín Franklin (1786) y Louis

Antoine de Bougainville (~1767) que observaron con atención las corrientes marinas en el Atlántico Norte y Sur, respectivamente.

Las expediciones oceánicas comenzaron a desarrollarse en otros países durante las siguientes décadas concentrándose gradualmente en ciertas regiones. Sin embargo, con la segunda guerra mundial se forzó el estudio del océano y mares hacia una diferente dirección, en acciones de defensa y de ataque. A partir de esto se descubrió la importancia del estudio del oleaje, la propagación del sonido en el mar, morfología y dinámica de las playas, entre otros. *"Por ejemplo, los pronósticos de olas de Svedrup y Munk (los padres de la Oceanografía Física) fueron claves para los desembarcos aliados en Sicilia y Normandía"* (Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2015).

A partir de 1945, junto con el Año Geofísico Internacional (AGI) de 1957, los avances en Oceanografía comenzaron a ser más significativos. El AGI estableció que el estudio del océano no podría ser en particular de un país, sino que debería ser una cooperación entre las naciones.

El territorio mexicano está conformado por un 65% de superficie oceánica y 35% terrestre. Las regiones marinas comprenden: el Pacífico mexicano que incluye los golfos de California y Tehuantepec, y zonas del Golfo de México y del Mar Caribe.

"Esta ubicación geográfica entre dos vertientes oceánicas otorga una enorme biodiversidad tanto biológica como ecosistémica que se caracteriza por una amplia gama de recursos y ecosistemas marinos" (Naturales, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos, 2018).

Las aguas internacionales constituyen todas las partes del mar u océanos no incluidas en la zona económica exclusiva, mar territorial o aguas interiores de un estado o archipiélago. También son denominadas "alta mar".

Estas no se encuentran bajo el control de ningún estado, por lo que existe libertad para navegar, pescar, sobrevolar o realizar investigaciones científicas, entre otras actividades. *"Se regulan en la Convención de las Naciones Unidas sobre el Derecho del Mar, que fue aprobada en 1982. Las aguas internacionales son consideradas patrimonio común de la humanidad y está abierta a todos los estados"* (ACNUR Comité Español, 2019).

Durante los últimos 55 años el grado de conocimiento de los océanos ha avanzado significativamente, actualmente un porcentaje representativo de la investigación oceanográfica mundial se lleva a cabo en las costas y plataforma interior debido al incremento del turismo y del comercio marítimo. La pesca, como una de las principales actividades económicas también fue responsable del avance de la investigación marina. En la actualidad todas las especialidades de la Oceanografía cumplen un rol importante en la mitigación de los cambios que se prevén en un futuro y también es esencial para la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovable y alimentos.

Dejando a un lado al océano como fuente de alimentos, las aguas oceánicas conservan recursos importantes para el ser humano como el petróleo y gas. Por otro lado, también se obtienen recursos como son las plantas transformadoras de la energía solar en proteínas, fuente de energía generada por mareas y olas, así como por las corrientes oceánicas y, en el suelo marino se encuentra un cúmulo de sedimentos y rocas que contienen grandes depósitos minerales como níquel, cobre, cobalto, magnesio, sodio, azufre, boro, entre muchos otros.

Como se observa, la limnología y la oceanografía son ciencias estrechamente relacionadas que se han desarrollado en paralelo, comparten gran parte de su historia y sus investigaciones convergen, aunque los ecosistemas pueden diferir cuantitativamente. Trabajan con un objetivo en común, el aprovechamiento del agua, ya que en la actualidad se ha vuelto prioridad buscar soluciones ante el agotamiento de este recurso y ante el incremento de la contaminación ocasionado por el aumento de la población y de la industria.

15.3 Parámetros de medición

Para la oceanografía y limnología el agua es un factor determinante en cualquiera de sus estados sólido, líquido y vapor que, mezclado con la sal marina (océanos) y con el aire de la atmósfera establecen la inercia térmica del sistema climático y la capacidad de ese sistema para redistribuir y transformar el calor, la energía y el momento.

La composición del agua en los océanos es de:

- 96.5% agua.
- 3.5% sales, incluidas las que contienen cloruro de sodio, calcio, potasio, yodo, magnesio y bromuro. Así como pequeñas cantidades de partículas entre las que se encuentra materia orgánica e inorgánica y sedimentos.

En términos de termodinámica, los cuerpos de agua como objeto de estudio, se determinan como un sistema disipativo abierto que intercambia calor y sal (en el caso de los océanos) con el sistema circundante.

El conocimiento de estas ciencias se basa en la observación y la descripción de fenómenos en los que intervienen variables temporales y espaciales. Por otro lado, el océano es un medio donde existen complejas conexiones entre los procesos físicos, químicos, biológicos y geológicos, que controlan su conducta y evolución, por lo que su estudio es interdisciplinario.

15.3.1 Parámetros físicos

Las propiedades físicas del agua son diferentes en el agua dulce que en agua salada y varían de acuerdo con la cantidad de sales. La adición de sal al agua altera las propiedades termodinámicas en varias maneras, algunas de los cuales tienen importantes efectos tanto cualitativos como cuantitativos.

Refiriéndonos a la física en el océano, la dinámica, que es la encargada del estudio de los movimientos oceánicos forma una parte importante en la física del agua. El estudio del océano es complejo debido a que éste se encuentra estratificado donde cada capa o zona se caracteriza por una dinámica en particular, teniendo una dinámica superficial y profunda completamente distintas.

A continuación, se formularán los principios físicos que controlan los procesos oceánicos, que requieren de una comprensión de la termodinámica del agua de mar.

La ***energía radiante*** o flujo de luz solar, genera circulación del *calor* en el océano y la circulación por el viento a través de la evaporación del agua en los trópicos y subtrópicos, regula la temperatura del planeta. Proviene de dos fuentes principales: i) el sol como fuente externa, esta energía radiante en los océanos llega a una determinada profundidad según sea el ángulo de incidencia de los rayos luminosos y la cantidad de materia disuelta; y ii) el decaimiento de energía radiante en el interior de la Tierra, debido al material debajo de la corteza. Esta última fuente de energía solo influye parcialmente en la temperatura del fondo marino ya que no es la fuente principal de los efectos dinámicos.

Aproximadamente la mitad de la energía radiante proveniente de la luz solar que llega a la Tierra es absorbida por los océanos y la superficie sólida, donde se almacena temporalmente en la superficie. La quinta parte de la luz solar disponible es absorbida por la atmósfera directamente. De la energía almacenada por el océano, parte es liberada hacia la atmósfera, principalmente por evaporación y radiación infrarroja. La energía radiante almacenada en el océano está disponible para regular el clima en la Tierra.

La ***temperatura*** varía según la estación del año y la latitud a la que se encuentra el cuerpo de agua, ya sea en el océano o en un lago, es decir, entre más cerca del Ecuador mayor será la temperatura debido al ángulo de incidencia de la energía radiante sobre la superficie y entre más cercano a los polos la temperatura será menor.

La temperatura varía también con la profundidad, esto implica que decrece gradualmente desde la superficie hacia el fondo, ya que la energía solar se refleja en la superficie o se absorbe rápidamente con la profundidad, lo que significa que, entre mayor profundidad menos luz solar hay ocasionando un menor calentamiento del agua (NOAA, 2018).

Este parámetro no se mide directamente, sino mediante su efecto en diversos medios utilizando básicamente termómetros de mercurio, los termómetros eléctricos y los batitermógrafos. A lo largo de la historia para medir la temperatura del océano se toman muestras de agua por barcos que cuelgan sensores o recolectores. Este método requiere mucho tiempo y solo proporcionaba muestras de lugares puntuales del océano. Posteriormente, para obtener una cobertura global se comenzó a recurrir a los satélites que miden la temperatura superficial del mar (Dahlman & Lindsey, 2020).

Para obtener una imagen más completa de la distribución de la temperatura del océano, actualmente se emplean, entre otros métodos "flotadores" robóticos que miden la temperatura en todo el mundo. Estos flotadores son sensores que se mueven a través del océano a diferentes profundidades. Constantemente se comparan los datos de satélites, flotadores y sondas para calcular una estimación del contenido de calor oceánico promedio mundial. Con el fin de conocer la distribución de la temperatura de las aguas oceánicas se construyen mapas, que han establecido las relaciones de la temperatura en diferentes áreas del océano, uniendo los puntos que presentan la misma temperatura con líneas continuas llamadas isotermas.

La temperatura depende de la energía radiante, la salinidad a su vez depende de la evaporación, precipitación y aporte de agua de los ríos y de la presión que depende de la profundidad.

La ***densidad*** está en función de la presión *p,* la temperatura *T* y la salinidad *S*, y se expresa como $\rho = \rho(p, T, S)$. La densidad y la presión tienen una relación directa. La temperatura y la densidad tienen una relación inversa debido a que, al aumentar la temperatura, aumenta el espacio entre las moléculas de agua también conocido como densidad que por lo tanto disminuye. La densidad y la salinidad tienen una relación directa.

El agua alcanza un máximo de densidad de 1000 [kg/m³] o 1 [g/m³] a los 4[°C], esto quiere decir que entre los 0° y 4[°C] el valor de la densidad aumenta con la temperatura, pero pasando los 4[°C] la densidad comenzará a disminuir, como se puede observar en la figura 15.1. Como el agua es más densa cercana al punto de congelación crea un aislante para que el agua a mayor profundidad no se congele. Es por eso por lo que las aguas de mayor densidad suelen encontrarse en regiones polares, debido a que el aire es más frío y hay hielo flotante.

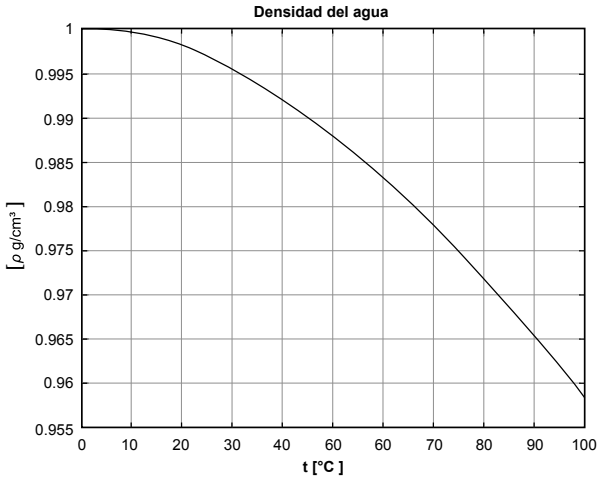


Figura 15.1. Gráfico que ilustra el comportamiento de la densidad al variar la temperatura Recuperado de http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica3/calor/vapor/vapor_1.html.

"La densidad del agua varía en un rango desde los 998 [kg/m³] del agua dulce a temperatura ambiente hasta los 1,250 [kg/m³] de ciertos lagos salados. El valor de la densidad del agua de mar se encuentra en un rango de 1020-1030 [kg/m³]. Estos valores se obtienen a partir de la temperatura del agua, la salinidad y la presión". Debido a la variación de la densidad en el océano, por razones prácticas se utiliza un parámetro denominado *sigma-t* (σ_t), que se define como $\sigma_t = \rho - 1000\ [\mathrm{kg \cdot m^{-3}}]$ (Karp-Boss, Boss, Weller, Loftrin, & Albright, 2009).

La ***presión*** es proporcional a la profundidad, a mayor profundidad la presión se incrementa. La presión en el océano o en un lago es el resultado de una fuerza (el peso) ejercida por la columna de agua y de aire a una determinada profundidad.

A la presión de fluidos en reposo se le denomina *presión hidrostática* (P_h), esta se define mediante la ecuación hidrostática $P = \rho g z$, donde ρ es la densidad media en la vertical, *g* la aceleración gravitacional y *z* la altura de la columna de agua.

"La unidad de la presión en SI es el pascal [Pa], sin embargo, los oceanógrafos normalmente registran la presión en decibares [dbar], donde: 1 [dbar] = 104 [Pa]; porque la presión en decibares es casi exactamente igual a la profundidad en metros. Esto se refiere a que 1000 [dbar] es la presión a una profundidad de unos 1000 [m]" (Stewart, 2008). *"En el océano la presión se incrementa a razón de una atmósfera (1 [atm], 105 [Pa]) por cada 10 metros de profundidad"* (Karp-Boss, Boss, Weller, Loftrin, & Albright, 2009).

"La presión se mide de manera rutinaria con diferentes tipos de instrumentos, entre los más usados en oceanografía destacan los siguientes: a) Strain Gauge es el instrumento más simple y económico, se usa ampliamente ya que mide la deformación que se ejerce sobre el dispositivo debido a una fuerza, en este caso la presión; b) Vibratron que mide de manera más precisa mediante la frecuencia natural de un cable de tungsteno vibrante estirado en un campo magnético entre diafragmas que cierran los extremos de un cilindro, que a la vez éstos diafragmas se distorsionan por la presión; c) cristal de cuarzo puede realizar mediciones muy precisas de la presión midiendo la frecuencia natural de un cristal de cuarzo cortado para una dependencia mínima de la temperatura y c) Quartz Bourdon Gauge que tiene una precisión y estabilidad comparable a los cristales de cuarzo" (Stewart, 2008).

El ***sonido*** se origina por los cambios de presión en un medio elástico, en este caso es un medio líquido. Las ondas sonoras y ultrasonoras penetran la superficie del mar alcanzando grandes profundidades y distancias, por lo que se aplica para la señalización y detección submarina, el control de torpedos, las mediciones batimétricas de precisión, el perfilado del subsuelo, la detección de plancton y el análisis de peces, así como su uso para la medición de la velocidad de la corriente aplicando el efecto Doppler.

Para su conocimiento o estudio se han desarrollado aparatos como los hidrófonos, los cuales captan sonidos del mar producidos por fenómenos físicos del agua, los organismos marinos e incluso las embarcaciones. La velocidad del sonido en el agua es de aproximadamente 1,500 [m/s] que varía en función de la salinidad, temperatura y presión. En geofísica, los hidrófonos se utilizan para la detección de energía sísmica que se manifiesta como cambios de presión durante la adquisición de sísmica marina, otras aplicaciones que se les da son en estudios biológicos subacuáticos, estudio de ruido de barcos, estudio de bombas y maquinaria.

15.3.2 Parámetros químicos

Una molécula de agua está formada por dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de oxígeno por enlaces débiles de hidrógenos, H_2O. Como se ha visto anteriormente, el aumento de la temperatura hace que las moléculas de agua se muevan. Cuanto mayor es la temperatura, más rápido se mueven ocasionando que los enlaces de hidrógeno se rompan convirtiendo el agua líquida en vapor a 100[°C]. Por el contrario, el frío disminuye el movimiento de las moléculas y el agua comienza a cristalizar a 0[°C], disminuyendo su densidad lo que hace que el hielo flote.

En los océanos existe interacción química entre las rocas de la Tierra, la atmósfera y los seres vivos. Los parámetros químicos más relevantes para el estudio de las ciencias del mar y limnología son los gases, la salinidad y clorinidad.

Los ***gases*** presentes en la atmósfera al disolverse en los lagos u océanos forman un factor importante dentro de su estudio químico. El oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono (CO_2) están presentes en el agua oceánica y continental. La vida marina depende del oxígeno y del dióxido de carbono para procesos metabólicos, por ejemplo, es utilizado por el fitoplancton para producir materia vegetal. De manera contraria, el océano también libera estos gases hacia la atmósfera.

La temperatura también es un factor que regula la disolución de los gases; sin embargo, la velocidad de disolución es diferente ya que en el agua fría se retienen mejor los gases que en el agua caliente.

En los 20 metros superiores del océano se concentra la mayor cantidad de oxígeno dando lugar a la fotosíntesis y donde se presenta la mayor diversidad de vida marina. Alrededor de los 500 metros se encuentra una capa de oxígeno mínima; sin embargo, a medida que aumenta la profundidad, el océano se vuelve a oxigenar a partir del agua fría rica en oxígeno que se ha hundido de la superficie.

Por otro lado, el dióxido de carbono es un gas del efecto invernadero que contribuye al calentamiento global, el cual comienza a tener un impacto en el planeta. Al aumentar la cantidad de CO_2 en la atmósfera el océano puede exceder su capacidad para absorberlo y procesarlo, ocasionando un desequilibrio de la química en el océano interrumpiendo procesos biológicos como las redes tróficas y la productividad de la

vida marina a gran escala, por otro lado, también se modifica la dinámica oceánica y atmosférica por el incremento de calor.

La ***salinidad*** se constituye en mayor parte por minerales en forma de iones, que son partículas cargadas eléctricamente. La sal del agua de mar se compone principalmente de cloruro de sodio con el 85% del total, el 15% restante pertenece a sulfatos, magnesio, calcio, potasio, bicarbonato, bromuro, borato, estroncio, fluoruro, entre otros componentes. La vida marina depende de esta propiedad, pocas especies pueden vivir tanto en agua dulce como en agua salada, y las que sí se caracterizan por mecanismos especiales para enfrentar las fluctuaciones de salinidad.

En el caso de la oceanografía física, conocer la salinidad junto con la temperatura en un determinado lugar permite obtener valores de densidad. Un método utilizado para medir las corrientes en el mar es el método geostrófico que consiste en medir las variaciones de la densidad en la columna de agua en diferentes puntos lo que se llama gradiente de presión que se compensa con el efecto de Coriolis (que es consecuencia de la rotación de la tierra).

"A finales del siglo XIX, los científicos descubrieron que las cantidades relativas de iones en diferentes muestras de agua de mar permanecían constantes. Por ejemplo, una muestra de agua de mar tomada del Atlántico contendrá un 55.03% de cloruro y un 30,59% de sodio como porcentaje de su salinidad total. Una muestra similar tomada del Pacífico contendrá la misma proporción de estos iones. Esta consistencia demuestra la interconexión de todos los océanos y la vida marina que contienen" (MarineBio, 2019). Posteriormente se determinó que medir la salinidad en función de la cantidad de cloro resulta más factible, originando la ***clorinidad***.

La clorinidad se define como la cantidad total de gramos de cloro contenida en un kilogramo de agua de mar, admitiendo que el yodo y el bromo han sido sustituidos por el cloro. Mediante esta definición resulta sencillo determinar por análisis químico la salinidad, incluso con mayor precisión. Las unidades en las que se expresa la salinidad son unidades de PSU (unidad práctica de salinidad), que es una unidad basada en las propiedades de la conductividad del agua de mar. La unidad PSU es equivalente a partes por mil (‰).

15.3.3 Parámetros biológicos

La distribución y abundancia del ecosistema marino está determinado por los gradientes de temperatura, presión, salinidad, oxígeno, nutrimentos, profundidad de penetración de la luz, entre otros. El estudio de los organismos es amplio, debido al tamaño y complejidad de los mares y océanos, por lo que se originaron divisiones de ambientes, definidos por las comunidades de organismos que las habitan. El ambiente pelágico, que abarca el agua de los océanos caracterizado por el plancton y necton, y el bentónico, conformado por el fondo oceánico y con presencia de la infauna béntica, donde viven organismos enterrados por sedimentos y la epifauna béntica donde viven adheridos a las rocas o a la vegetación e incluso se mueven sobre el fondo marino. Según su tipo de movimiento, se clasifican en sésiles, si viven adheridos al lecho marino; semisésiles, si son organismos que reptan y vágiles si tienen una facilidad de movimiento en la superficie del mar.

Un ejemplo de la influencia de la temperatura en la biología del mar es que en los días más cortos y con ángulos de energía radiante más bajos, limitan la tasa de crecimiento del fitoplancton, lo que a su vez limita la producción primaria y la tasa de crecimiento de los organismos más altos en la cadena alimenticia.

Las aguas cambian de azul a verde a medida que aumenta la cantidad de fitoplancton que disuelve los nutrientes inorgánicos provocando un aumento en la biomasa de clorofila. La biomasa de zooplancton también aumenta proporcionando alimento para toda una red trófica que depende de la energía que proporcionan.

15.3.4 Parámetros geológicos

El análisis geológico de océanos, mares y lagos se basa en la toma de muestras de sedimentos del fondo a diferentes profundidades según el perfil topográfico de la cuenca de estudio. Utilizando parámetros texturales, petrológicos y geoquímicos se caracterizan ambientes sedimentarios tales como ríos, dunas, playas, y en la plataforma continental arrecifes de coral, entre otros. Asimismo, se realizan análisis de procedencia a partir de estudios sedimentológicos utilizando índices químicos de alteración, elementos mayores, elementos traza y tierras raras.

La sedimentología estudia los procesos de formación, transporte, depósito del material acumulado como sedimento en ambientes continentales y marinos, así como los procesos de erosión con lo cual es posible conocer las características del ambiente en el que se produjo la sedimentación, la topografía o forma del fondo, la profundidad y la dinámica del agua, tanto en la zona de estudio como las áreas que la circundan.

Los sedimentos marinos están clasificados por tamaño de grano o su origen. De menor a mayor, los tamaños de partículas son arcilla, limo, arena y grava. Clasificados por origen son: litogénicos, biogénos, autígenos, volcanogénicos y cosmógenos.

Los ***litogénicos*** provienen de materiales derivados de zonas continentales que, debido a la erosión fueron transportados al mar y son los más abundantes. Los ***biógenos*** se derivan de los organismos marinos, como caparazones carbonatados o sílice de invertebrados. Los ***autígenos*** se componen de minerales que cristalizaron, derivados de reacciones químicas inorgánicas en el mar como calizas, evaporitas, arenas de glauconitas y nódulos de manganeso. Como su nombre lo indica, los sedimentos ***volcanogénicos*** son partículas provenientes de volcanes. Finalmente, los ***cosmogénicos***, son partículas de cuerpos originados en el espacio o extraterrestre (NOAA, Section 4. Ocean Geologic Features, 2011).

El fondo oceánico se conforma principalmente por rocas ígneas basálticas, sobre las cuales se encuentra una capa de sedimentos que pueden estar o no consolidados. Mediante la batimetría se registra la profundidad, logrando reconocer el relieve del fondo marino producto de procesos de dinámica interna generados por el movimiento de las placas tectónicas y por actividad volcánica principalmente, por lo que el relieve es muy variado teniendo, por ejemplo, los cañones submarinos, montículos aislados, abanicos, ventilas hidrotermales, fisuras, fallas, la plataforma continental, talud continental y la llanura abisal (Gómez, Lince, Luna, & Alatorre, 2018).

15.4 Variables termodinámicas del océano

En Termodinámica se utilizan un número muy reducido de variables, cuyo significado y cuantificación se han explicado ya, para este caso, las propiedades o variables más importantes a medir son la temperatura y la presión ya que éstas nos permiten describir los estados de equilibrio de los sistemas acuáticos.

15.4.1 Temperatura del océano

Como se explicó anteriormente, nuestro planeta se calienta por la luz solar o energía radiante proveniente del sol, la cual en mayor parte es absorbida por los océanos. Estas grandes cantidades de calor provocan un leve aumento de la temperatura.

Además de la luz solar, las nubes, el vapor de agua y los gases de efecto invernadero también emiten calor hacia el océano. Las corrientes oceánicas, olas y mareas mezclan constantemente el océano, distribuyendo la temperatura de latitudes más cálidas hacia las más frías y a niveles más profundos. Este transporte de calor se debe a la circulación atmosférica y oceánica de norte-sur, o de latitudes bajas a altas para equilibrar las ganancias y las pérdidas, y recibe el nombre de *transporte meridional*.

La circulación atmosférica también influye ya que cuando el viento sopla sobre el océano alrededor de los centros de presión, las ondas superficiales son generadas al transferir parte de la energía del viento en forma de impulso de aire hacia el agua. Este empuje sobre la superficie del océano en conjunto con el efecto Coriolis origina la fuerza que forma las corrientes superficiales.

La parte superficial del océano, al recibir la mayor cantidad de luz solar, aumenta su temperatura por lo que el flujo de calor a las capas profundas del océano suele ser mucho menor que el flujo a través de la superficie. La suma de los cambios en los flujos de calor de un volumen de agua se denomina *balance de calor*. Los principales términos del balance en la superficie del mar son:

1. Insolación Q_{SW}, el flujo de luz solar dentro del mar;
2. Radiación infrarroja neta Q_{LW}, flujo neto de la radiación infrarroja del mar;
3. Flujo de calor sensible Q_S, el flujo de calor a través de la superficie debido a la conducción;
4. Flujo de calor latente Q_L, el flujo de calor llevado por la evaporación del agua; y
5. Advección Q_V, calor llevado por corrientes.

La conservación del calor requiere:

$$Q_T = Q_{SW} + Q_{LW} + Q_S + Q_L + Q_V$$

donde Q_T es resultado del calor perdido o ganado. El cambio de temperatura ΔT del agua está relacionado con el cambio de energía ΔE a través de:

$$\Delta E = C_p m \Delta T$$

donde *m* es la masa del agua que comienza a calentarse o enfriarse y $C_p$es el calor específico del agua de mar a una presión constante. $C_p \approx 4.0\ x\ 10^3 [J \cdot kg^{-1} \cdot °C^{-1}]$. Estos 4,000 Joules de energía son los requeridos para calentar 1.0 [kg] de agua de mar a 1.0°C.

Dentro de los factores que afectan directamente el balance de calor podemos mencionar los siguientes para cada término:

- La radiación solar entrante está determinada principalmente por la latitud, estación, hora del día y nubosidad.
- En el flujo infrarrojo depende de la claridad de la ventana atmosférica, donde se ve involucrado el espesor y peso de las nubes que determina la temperatura a la que la nube irradia calor de regreso al océano, y el contenido de vapor de agua en la atmósfera.
- El flujo de calor latente es influenciado principalmente por la velocidad del viento y la humedad relativa.
- El flujo de calor sensible está en función de la velocidad del viento y la diferencia de temperatura aire-mar.

En la Tabla 15.1 se muestra el rango del promedio anual para los términos del balance de calor.

Promedio anual para los términos del balance de calor	
Parámetro	**Rango [$W \cdot m^{-2}$]**
Insolación	$30 < Q_{SW} < 260$
Radiación infrarroja neta	$-60 < Q_{LW} < -30$
Flujo de calor sensible	$-130 < Q_S < -10$
Flujo de calor latente	$-42 < Q_L < -2$

Tabla 15.1. Rango de los valores promedio para cada uno de los términos que involucra el flujo de calor (Stewart, 2008).

La temperatura del océano varía de manera latitudinal y en función de la profundidad. El sentido latitudinal se refiere a las variaciones de la temperatura en la superficie del océano, éstas están en función de la energía radiante absorbida y del lugar geográfico. Debido a la forma y rotación de la Tierra, y al ángulo de incidencia de la luz solar, en las latitudes cercanas al ecuador la energía radiante que incide durante todo el año calienta las aguas superficiales.

Los mares tropicales se calientan más que otras zonas por el aumento de temperatura por lo que hay más evaporación ocasionando una termorregulación del planeta. Los vientos alisios llevan el calor en forma de vapor de agua a la zona de convergencia tropical donde cae en forma de lluvia liberando el calor latente evaporado del mar y calentando el aire en los cúmulos de lluvia hasta en 125 [W/m^2] en promedio durante un periodo de seis años. Como resultado, el agua dulce que cae al océano contribuye a la disminución de la salinidad del agua superficial en esta región.

Los lugares más salados del océano son las regiones donde la evaporación es más alta o en grandes masas de agua donde no hay salida al océano. El agua del océano más salado es el Mar Rojo y la región del Golfo Pérsico (alrededor de 40 ‰) debido a la muy alta evaporación y la poca entrada de agua dulce.

Por otro lado, la variación de la temperatura en función de la profundidad se debe a que cuanto mayor sea la profundidad, la presencia de luz solar es menor provocando que las aguas profundas mantengan temperaturas bajas, en la Figura 15.2 se muestra un perfil del comportamiento de la temperatura donde al incrementar la profundidad la temperatura disminuye. Por contraste de densidades, el agua fría se hunde por debajo del agua caliente en la superficie, que también contribuye a las bajas temperaturas del océano profundo (NOAA, How does the temperature of ocean water vary?, 2018).

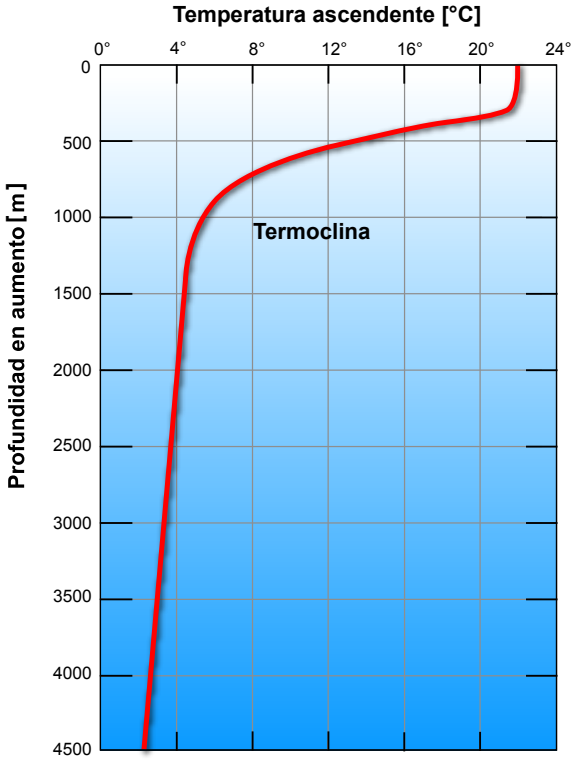
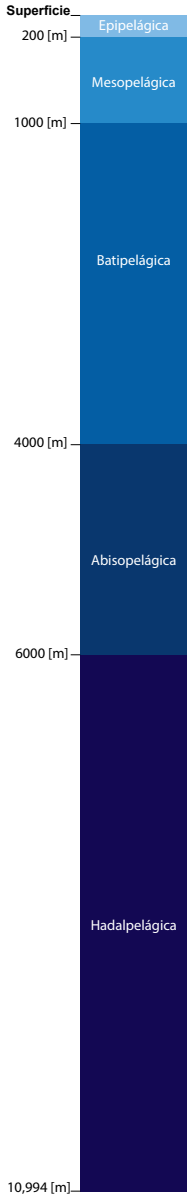


Figura 15.2. Perfil típico de temperatura ºC vs profundidad [m]. Recuperado de: http://1.bp.blogspot.com/-HY1i4tc1GZM/WBJHJfgX9YI/AAAAAAAAAIg/eFXzqqkzf9AcggAOyIUCAhInkWJaYi40gCK4B/s1600/Sin%2Bt%25C3%25ADtulo.png

La estructura vertical en el océano está formada por capas, las cuales tienen un gran impacto en la distribución de la vida en el océano. A continuación, se describen las capas de la estructura vertical en el océano.



- ***Zona epipelágica***
  Es la capa superficial superior, también conocida como *zona fótica*, se extiende desde la superficie hasta los 200 metros. *"En esta zona hay interacción con el viento y las olas que mezclan el agua y distribuyen el calor".* Las temperaturas en la superficie del mar van desde los 36[°C] (97[°F]) en el Golfo Pérsico hasta los -2[°C] (28[°F]) cerca del Polo Norte. En la base de esta capa se encuentra la termoclina, la cual es una región de transición entre la mezcla de agua cálida de la superficie y el agua fría en la profundidad. La profundidad y la fuerza de la termoclina varía de una temporada a otra y de un año a otro. En los trópicos es constante, fluctúa en las regiones templadas y poco profundas o es inexistente en las regiones polares, donde la columna de agua es fría desde la superficie hasta el fondo oceánico (NOAA, What is a thermocline?, 2019).
- ***Zona mesopelágica***
  Esta zona se extiende desde los 200[m] hasta los 1,000[m]. Suele denominarse zona crepuscular o zona media del agua ya que la luz del sol es débil a esta profundidad. La temperatura cambia más debido a la termoclina. Debido a la falta de luz, la bioluminiscencia comienza a presentarse en la vida marina.
- ***Zona batipelágica***
  Se comprende de los 1,000 a 4,000 [m], debido a su oscuridad constante también se le conoce como *zona de medianoche.* La luz visible en esta zona proviene de la bioluminiscencia de los propios animales. La temperatura es constante, nunca se aleja de los 4[°C] (39[°F]) y la presión en esta zona es extrema.
- ***Zona abisopelágica***
  Denominada *zona abisal*, se extiende desde los 4,000 a 6,000 [m]. Tres cuartas partes del fondo marino profundo se encuentran en esta zona. Su temperatura está constantemente cerca del punto de congelación y solo se puede encontrar poca vida marina.
- ***Zona hadalpelágica***

  Es la zona más profunda del océano, va desde los 6,000 [m] hasta el fondo aproximadamente a 10,994 [m] en la Fosa de las Marianas frente a la costa de Japón. La temperatura está por encima del punto de congelación. El peso de toda la columna de agua en la Fosa de las Marianas es de más de 8 toneladas por pulgada cuadrada.

Figura 15.3. Columna de agua que muestra la división de las zonas del océano (NOAA, 2018).

En 2005, se descubrieron pequeños organismos unicelulares en el fondo oceánico pertenecientes a una variedad de foraminíferos, un tipo de plancton, en la fosa Challenger Deep al suroeste de Guam en el Océano Pacífico. El pez más profundo que se haya encontrado se denomina Abyssobrotula galatheae y habita en la Fosa de Puerto Rico a 8,372 metros (NOAA, 2018).

15.4.2 Relación profundidad-presión en el océano

Cuando nos encontramos al nivel del mar, el gas atmosférico que nos rodea ejerce una presión sobre nuestro cuerpo de alrededor de 101.353 [kPa]. No nos percatamos de esta fuerza debido a que los fluidos del cuerpo ejercen una fuerza igual hacia afuera del cuerpo.

¿Qué pasa en el océano? Incluso cuando nos sumergimos en una alberca, se produce un cambio notable. Se logra sentir un aumento de presión sobre los tímpanos. Esto se debe al aumento de la *presión hidrostática*. En el océano, cuanto más se adentra, mayor será la presión que ejerce el agua que empuja al cuerpo. Por cada 10.06 [m] que desciende, la presión aumenta una atmósfera (101.325 [kPa]) (NOAA, How does pressure change with ocean depth?, 2020).

Hasta este punto se sabe que la presión está en función de la profundidad ya que incrementa a mayor profundidad. Determinar la presión en el océano a cierta profundidad y a una ubicación determinada es útil para muchas aplicaciones de la acústica en el océano. Principalmente en la propagación del sonido, que depende de la variación de la velocidad del sonido con la profundidad y alcance.

La profundidad debe usarse en los diversos cálculos de propagación del sonido y debido a que la velocidad local del sonido en el océano varía con la temperatura T, la salinidad S y la presión P, las ecuaciones que se utilizan tendrán estos parámetros.

15.5 Zonas térmicas

En el océano la distribución de la temperatura en la superficie tiende a ser zonal, es decir, es independiente de la longitud. Como se ha visto a lo largo del capítulo, el agua más caliente está cerca del ecuador, especialmente en el lado occidental del océano y el agua más fría está cerca de los polos. En el oeste, el aire frío sopla de los continentes en invierno y enfría el océano. El enfriamiento domina el balance de calor.

La distribución de la salinidad en el océano también es zonal y a su vez verifica su estrecha relación con la temperatura. Las aguas más saladas se encuentran en latitudes medias donde la evaporación es alta. Las aguas menos saladas se encuentran cerca del ecuador, donde la lluvia reduce la salinidad de las aguas superficiales, y en las latitudes altas donde el hielo marino derretido reduca la salinidad de las aguas superficiales (Stewart, 2008).

A continuación, se detallará sobre la distribución de las zonas térmicas del océano mundial y, posteriormente se enfatizará en la distribución sobre los mares mexicanos.

15.5.1 Zonas térmicas del océano mundial

Por definición existen tres grandes océanos según sus características de profundidad y extensión, y son: el Atlántico, Índico y el Pacífico; y dos menores: el Ártico y Antártico como se aprecia en la figura 15.4. A su vez, cada uno de ellos tiene mares marginales como el Báltico, el Caribe, el Golfo de México, el Mar Mediterráneo, etc.

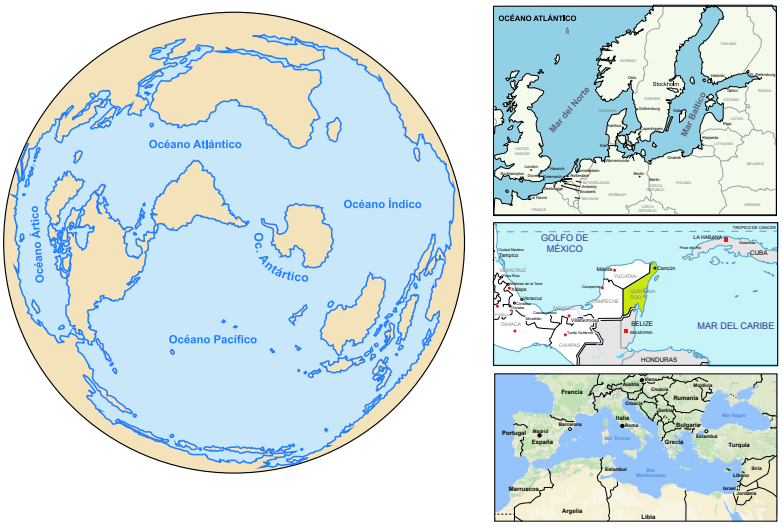


Figura 15.4. Distribución de los océanos mundiales y algunos mares. Recuperada de: https://es.wikipedia.org/wiki/Oc%C3%A9ano#/media/Archivo:Oceanus-es.png

El promedio zonal en términos del balance de calor oceánico demuestra que la insolación es mayor en los trópicos, que la evaporación equilibra la insolación y que el flujo de calor sensible es pequeño. La integral ponderada por área de la curva para el flujo de calor total no es cero. Dado que se conoce la cantidad aproximada de calor y agua dulce que son transportados por los océanos y la atmósfera, los valores conocidos de estos transportes pueden usarse para restringir los cálculos de los flujos netos de calor (figura 15.5). Los flujos restringidos muestran que el océano gana calor en los trópicos y pierde calor en las latitudes altas.

La insolación es la radiación neta de onda corta descendente en la superficie del mar (figura 15.6 superior) muestra que el gran flujo hacia la región tropical está modulado por la distribución de las nubes y que el calentamiento es positivo en todas partes.

El flujo de calor infrarrojo neto (figura 15.6 inferior) es mayor en las regiones con menos nubes, como los giros centrales y el Pacífico central oriental. El flujo infrarrojo neto es negativo en todas partes. Los flujos de calor latentes (figura 15.7) están dominados por la evaporación en las regiones de vientos alisios y el flujo de masas de aire frío en alta mar detrás de frentes fríos en invierno en alta mar de Japón y América del Norte.

Los flujos de calor sensibles (figura 15.8 superior) están dominados por el aire frío que sopla desde los continentes. La ganancia neta de calor (figura 15.8 inferior) es mayor en las regiones ecuatoriales y la pérdida neta de calor es mayor en la dirección del viento en Asia y América del Norte.

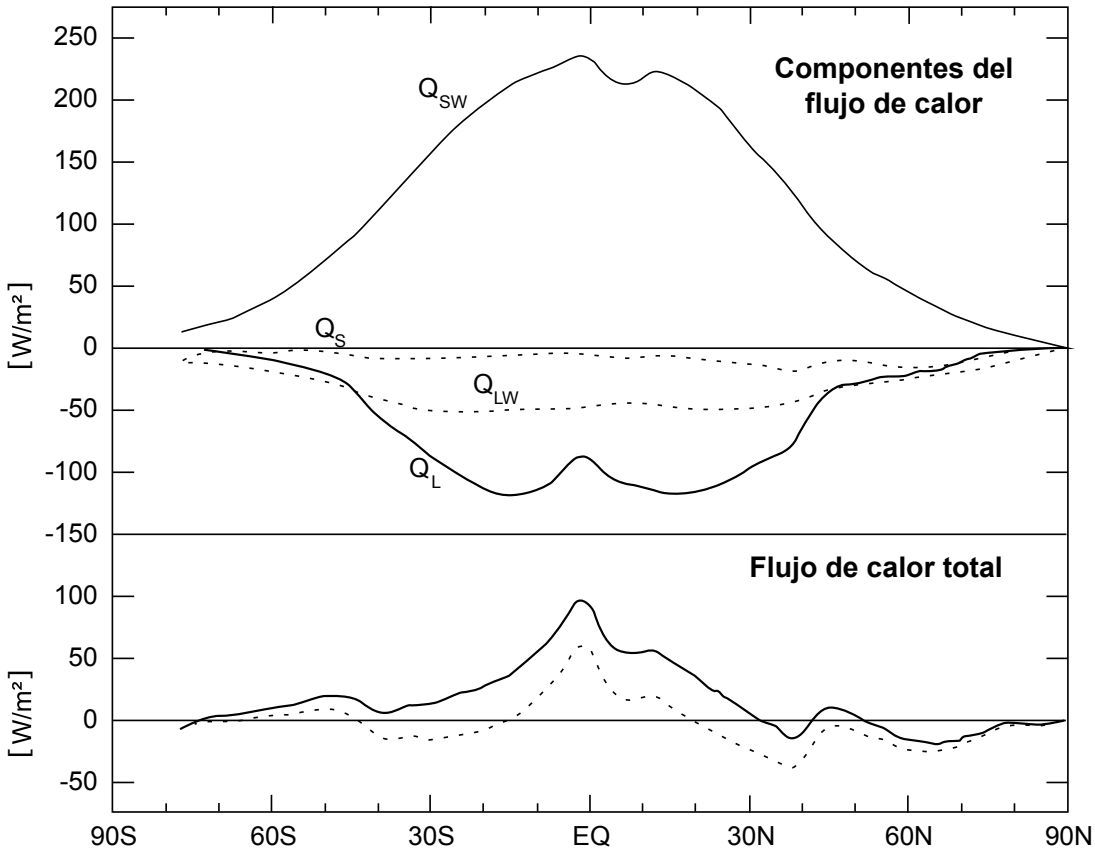


Figura 15.5. Superior: promedios zonales de transferencia de calor al océano por insolación Q_{SW} y pérdida por radiación infrarroja Q_{LW}, flujo de calor sensible Q_S y flujo de calor latente Q_L (1995). Inferior: flujo de calor neto a través de la superficie del mar calculado. Modificada (Stewart, 2008).

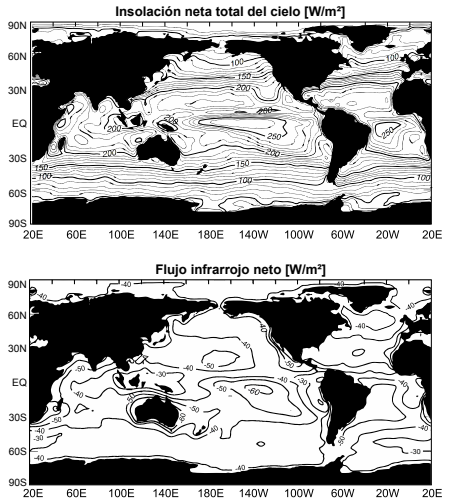


Figura 15.6. Q_{SW} de insolación media anual (superior) y Q_{LW} de radiación infrarroja (inferior) a través de la superficie del mar durante 1989. Las unidades son [W/m²], el intervalo de contorno es 10 [W/m²]. Modificada (Stewart, 2008).

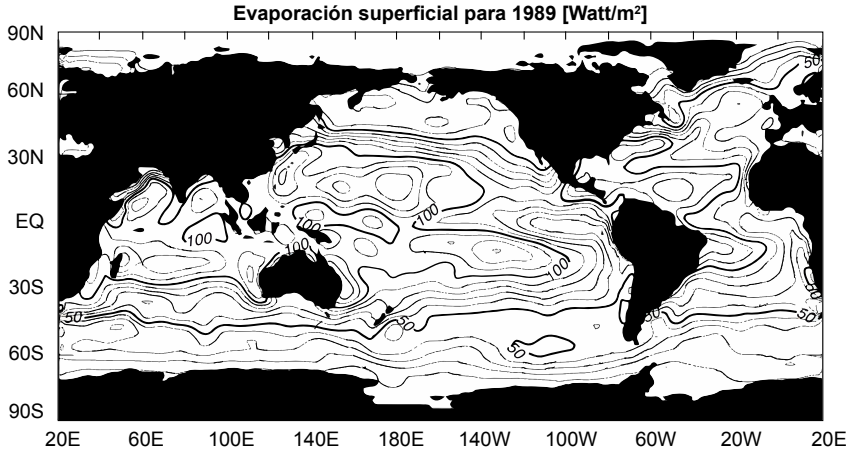


Figura 15.7. Flujo de calor latente medio anual de la superficie del mar Q_L en [W/m²] durante 1989. El intervalo de contorno es de 10[W/m²]. Modificada (Stewart, 2008).

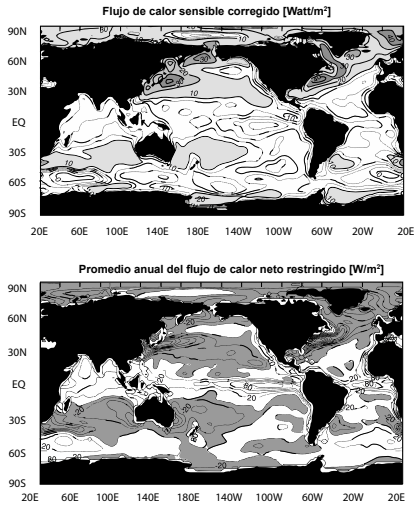


Figura 15.8. Flujo de calor sensible ascendente promedio anual Q_S **Superior** y flujo de calor neto restringido hacia abajo **Inferior** a través de la superficie del mar en [W/m²]. El intervalo de contorno es 2 [W/m²] (superior) y 20 [W/m²] (inferior). Modificada (Stewart, 2008).

En la figura 15.9 se muestra un mapa de la distribución de la temperatura en grados Celsius en la superficie del océano mundial. Se observa que las temperaturas más altas se encuentran cercanas al ecuador y, conforme se aleja hacia los polos van disminuyendo.

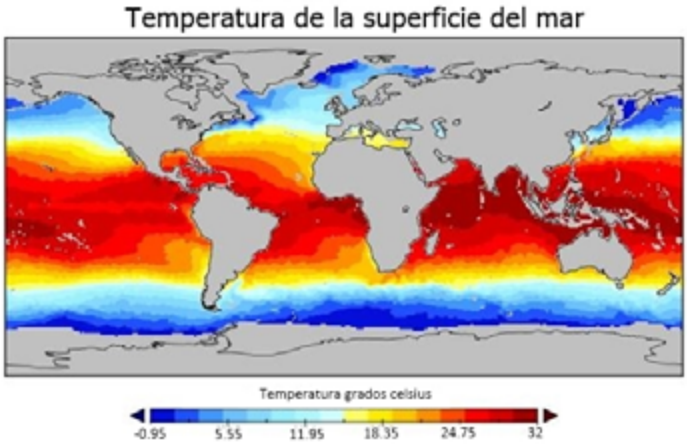


Figura 15.9. Temperatura de la superficie oceánica, unidades °C. Modificada https://doi.org/10.5067/SST00-1D1M1.

El transporte de calor en el océano se puede calcular de tres maneras:

1. Método del flujo superficial, se basa en mediciones de viento, insolación, aire y temperatura del mar, nubosidad para estimar el flujo de calor en la superficie del mar. Posteriormente los flujos son integrados para obtener el promedio zonal del flujo de calor.
2. Método directo, utiliza valores medidos de velocidad y temperatura de la corriente de arriba hacia abajo a lo largo de una sección zonal que abarca la cuenca oceánica. Estos valores se emplean para calcular el flujo a partir del producto de la velocidad hacia el norte y el contenido de calor derivado de la medición de temperatura.
3. Método residual, usa observaciones atmosféricas o de salida de modelos numéricos de la circulación atmosférica para calcular el transporte de calor en la atmósfera. El transporte atmosférico se resta del transporte meridional total calculado a partir del flujo de calor de la parte superior de la atmósfera para obtener la contribución oceánica como residuo.

15.5.2 Zonas térmicas en mares mexicanos

México es un país megadiverso a nivel mundial y cuenta con una mayor extensión oceánica (~65%) que terrestre (35%). Los mares y océanos mexicanos se señalan en la figura 15.10, se distribuyen en la región del Océano Pacífico incluyendo el Golfo de California y Tehuantepec y en el Océano Atlántico incluye zonas del Golfo de México y del Mar Caribe. A su vez el Golfo de México contiene al Golfo de Campeche. Esto origina una gran variedad de especies y ecosistemas (Mares Mexicanos, 2003).

Figura 15.10. Mapa de México donde se señalan los océanos y mares principales (Conabio, 2003). Recuperada de http://www.conabio.gob.mx/gap/index.php/Procesos_oceanogr%C3%A1ficos.

Golfo de México

Se caracteriza por ser un sistema semi-cerrado con una entrada oceánica por medio del Caribe (figura 15.10) a través del Canal de Yucatán y una salida por el estrecho de Florida, con una profundidad superior a los 3,600[m] en la parte central de la cuenca.

Las características físicas más pronunciadas son la corriente del Lazo y sus remolinos ciclónicos y anticiclónicos asociados. Los giros anticiclónicos que se reciben en esta región se desprenden de la corriente cálida del Caribe.

En la región sur del Golfo de México descargan sus aguas dos ríos importantes: el Coatzacoalcos y el sistema Grijalva-Usumacinta. En esta región se presenta una circulación de tipo ciclónica semipermanente. Este aporte de agua dulce disminuye la salinidad y modifica la temperatura marina creando un frente costero.

Corriente del Lazo

La circulación del Golfo de México tiene influencia de aguas cálidas y salinas que entran por el estrecho de Yucatán, la cual se mezcla el Golfo de México para posteriormente salir por el estrecho de Florida formando un meandro. Parte de la corriente forma anillos anticiclónicos, los cuales generan remolinos ciclónicos en las aguas adyacentes. Este comportamiento produce una franja plegada hacia el este que se denomina corriente del Lazo como se observa en la figura 15.11. Esta corriente es un flujo de agua de alta salinidad y temperaturas superficiales durante el verano de 28º a 29[°C], que disminuyen en el invierno alrededor de los 24º y 26[°C].

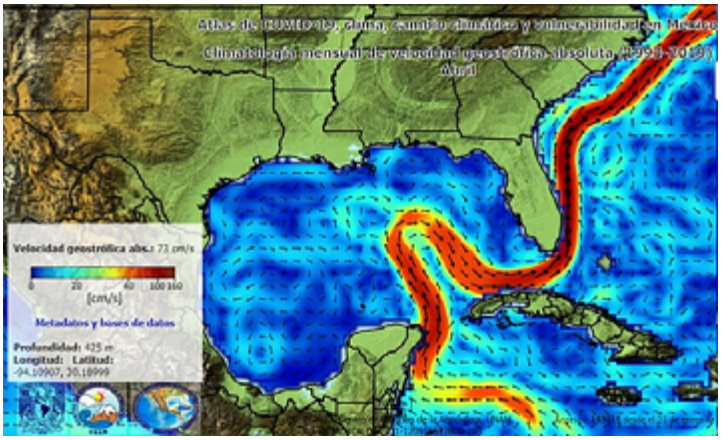


Figura 15.11. Mapa de Climatología de abril 2021 de la velocidad geostrófica absoluta. Captura de la zona del Golfo de México. UNIATMOS, UNAM. http://ri.atmosfera.unam.mx:8080/ACVC/servmapas.

Los giros anticiclónicos mencionados son áreas de temperaturas cálidas y salinas semejantes a las del Lazo. Cuando el flujo de intromisión dentro del Golfo se reduce, los giros pueden constituirse como anillos aislados. Los giros anticiclónicos también conocidos como giros cálidos debido a que en la superficie presentan convergencia y por conservación de masa tienden a hundir el agua superficial que es más cálida generando un descenso de aguas con temperaturas más bajas que las de su entorno. Estos giros al igual que los giros ciclónicos cumplen con la ley de la vorticidad de la mano derecha, los giros ciclónicos presentan divergencia en la superficie y por lo tanto se genera un ascenso de agua por debajo de la superficie que es un poco más fría, por ello se les conoce como giros fríos.

En la región noroeste se presentan variaciones estacionales del viento y el aporte fluvial de los ríos Bravo, Soto la Marina y Pánuco influyen en la corriente modificando las propiedades térmicas y salinas de la región.

A pesar de que la corriente del Lazo es permanente en el Golfo de México, los satélites la detectan con claridad en las temporadas frías. Durante los meses cálidos la zona epipelágica del Golfo se vuelve isotérmica debido a la energía radiante.

Por otro lado, las variaciones de temperatura que se presentan en el Golfo son producto de la interacción de las aguas cálidas de la corriente del Lazo con las aguas más frías, por ejemplo, las provenientes del río Mississippi y por efecto de los nortes que resultan de los frentes fríos y del efecto de los huracanes.

Mar Caribe Mexicano

Se conforma por la parte norte del Mar Caribe, constituido por cinco cuencas principales dentro de las cuales se encuentra la de Yucatán. La cuenca de Yucatán une al Mar del Caribe con el Golfo de México a través del Canal de Yucatán (ver Figura 15.10).

Durante el verano y otoño se presentan tormentas tropicales y huracanes por el calentamiento de la superficie del agua. La zona epipelágica del Mar Caribe se calienta desde inicios de febrero hasta mediados de septiembre. Alcanzando valores máximos durante abril y agosto y valores mínimos relativos durante junio, resultando una fase de siete meses de calentamiento. Esta capa se enfría durante los cinco meses restantes, alcanzando las menores temperaturas en diciembre. La corriente principal que influye en esta región es la corriente del Caribe, la cual tiene una dirección de este a oeste.

Costa occidental de Baja California

La costa occidental de Baja California se extiende desde la parte sur de California, EE. UU. hasta la boca del Golfo de California. Se considera una zona de transición entre el Golfo y el océano bajo la influencia de la Corriente de California, la Contracorriente Meridional. La corriente de California se caracteriza por condiciones bajas de salinidad y temperatura.

Corriente de California

Esta corriente fría nace de la división de la corriente del Pacífico del Norte al llegar a Norteamérica, donde fluye hacia el sur. El frente de esta corriente separa las aguas frías del Ártico de las aguas cálidas provenientes del sur. Eventualmente se une a la corriente Ecuatorial del Norte, la cual es una de las corrientes más cálidas que fluye de este a oeste cerca del Ecuador. En la figura 15.12 se presenta un mapa donde se logra observar la corriente de California y parte de la corriente de Ecuador del Norte.

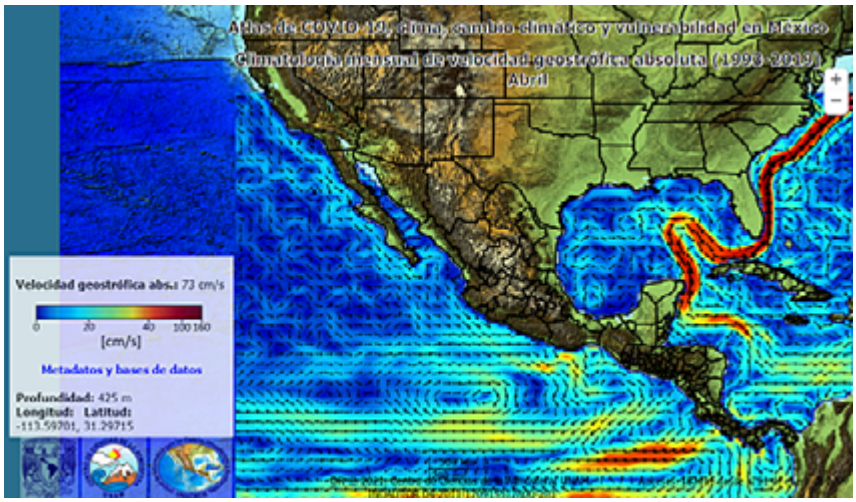


Figura 15.12. Mapa de Climatología de abril 2021 de la velocidad geostrófica absoluta. Captura de la zona del Pacífico mexicano. UNIATMOS, UNAM. http://ri.atmosfera.unam.mx:8080/ACVC/servmapas.

La corriente de California tiene temperaturas superficiales de 15º a 17[°C], desplazándose sobre la costa occidental de la península de Baja California. La mezcla de la corriente de agua fría de California y la cálida de la Corriente Nor-Ecuatorial es apreciable al sur de San José del Cabo, Baja California Sur, donde se registran temperaturas superficiales de 17[°C]. En la región comprendida desde Mazatlán, Sinaloa, hasta las costas centroamericanas, la temperatura superficial alcanza valores cercanos a los 28[°C].

Golfo de California

Este es un mar marginal muy dinámico, localizado entre la península de Baja California y la parte continental del occidente de México (ver Figura 15.8). El Golfo de California se considera una cuenca de evaporación que gana calor a través de la superficie, produciendo una importante modulación estacional. Las masas de aguas superficiales en la región sur del Golfo son de tres tipos: a) agua fría de baja salinidad proveniente de la corriente de California, b) agua templada y muy salina del Golfo de California y c) agua cálida de salinidad intermedia procedente del Pacífico tropical oriental.

La zona alta del Golfo presenta variaciones de temperatura, siendo más fuertes a lo largo de la península y, principalmente en la desembocadura del río Colorado, donde en invierno se han registrado temperaturas menores a 10[°C] y mayores a 32[°C] durante el verano. En las costas de Sonora de han registrado temperaturas superficiales entre invierno y primavera de 12º y 30[°C] respectivamente.

Más al sur, en la costa oeste del Golfo se localiza el Canal de Ballenas y la fosa Salsipuedes donde se han registrado temperaturas frías permanentes sin importar el aporte del viento. En el Golfo Interior, localizado entre la Isla Tiburón y la línea que une a Mazatlán y Cabo San Lucas, se presenta un incremento en la temperatura con relación a las regiones anteriores.

Pacífico tropical mexicano (central)

En esta zona se presentan la corriente de California y la Nor-Ecuatorial. En la zona cercana a las costas mexicanas la corriente Ecuatorial se caracteriza por tener aguas templadas de salinidad intermedia que fluyen hacia el norte desde el sureste.

La estructura térmica del Pacífico oriental se caracteriza por una capa superficial con temperaturas constantes, su variación anual fluctúa entre 26º y 28[°C]. En las costas de Guerrero la estructura térmica se encuentra alrededor de los 28[°C] similar a la de las aguas oceánicas, esta homogeneidad se extiende hacia el sur, entre Manzanillo, Colima y Puerto Ángel, Oaxaca.

Pacífico Tropical mexicano (Golfo de Tehuantepec)

Se localiza en la región suroccidental de México. Presenta una distribución heterogénea de la temperatura superficial debido al efecto del viento en el Golfo de Tehuantepec de las aguas frías subsuperficiales y un giro anticiclónico de aguas cálidas en la parte occidental del Golfo.

En invierno las temperaturas superficiales del mar son bajas donde las velocidades del viento son altas y también en las regiones inmediatamente adyacentes, lo cual muestra una gran difusión de agua fría hacia las regiones circundantes. Generalmente durante el verano los vientos son débiles y soplan hacia el este por lo que no producen efecto en las aguas superficiales (Aguirre Gómez, 2002).

Finalmente, la figura 15.13 muestra una ejemplificación de la distribución de la temperatura superficial en los mares mexicanos. Hacia el norte del país las temperaturas son frías y conforme se desplaza hacia el sur la temperatura aumenta y mezcla en algunas zonas del Golfo de México y de Tehuantepec.

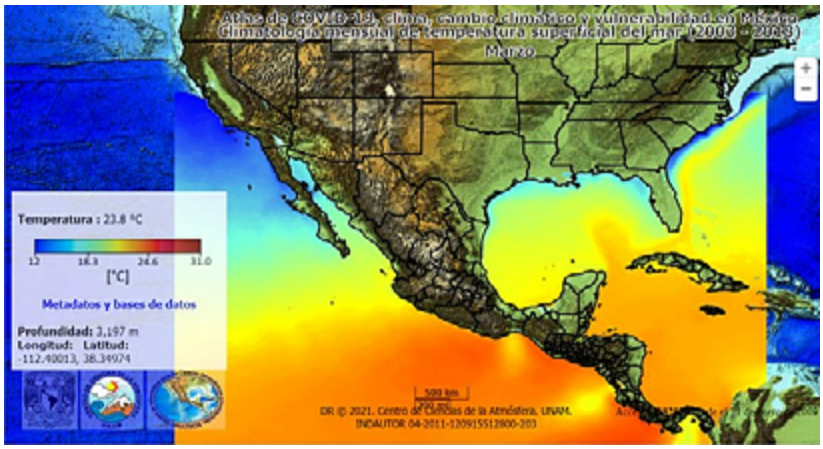


Figura 15.13. Mapa de Climatología mensual de temperatura superficial del mar (2003-2018).UNIATMOS, UNAM. http://ri.atmosfera.unam.mx:8080/ACVC/servmapas.

15.6 Temperatura de lagos

Un lago es un cuerpo de agua que se ha acumulado en un punto bajo en relación con el campo circundante. Significa que el agua ingresa más rápido de lo que puede escapar, ya sea por la salida de un río, filtración en el suelo o evaporación. Es importante aclarar que existen lagos artificiales llamados embalses, los cuales se crean cuando se construye una presa en un río.

La mayoría de los lagos son de agua dulce, pero algunos, en especial los que no tienen salida a través de un río, pueden ser clasificados como lagos salinos. El Gran Lago Salado de Utah, por ejemplo, es un lago más salado que el océano.

Los lagos constituyen un ecosistema de gran importancia para peces, vida acuática y vida silvestre, sin embargo, los ecosistemas lacustres son frágiles. Suelen sufrir cambios ambientales rápidos, lo que puede conducir a una disminución significativa en sus funciones como ecosistema. Dado que los lagos se encuentran expuestos a efectos externos de la atmósfera, sus cuencas hidrográficas y aguas subterráneas de los lagos están sujetos a cambios a través del tiempo (USGS, Lakes and Reservoirs, s.f.).

Las temperaturas que se registran en los lagos por equipos de campo se denominan temperaturas in situ. La temperatura potencial puede ser útil cuando se considera gradientes de temperatura vertical.

La temperatura potencial se define como la temperatura que adquiriría una parcela de agua si se transfiriera adiabáticamente a una presión de referencia, a menudo tomada como presión atmosférica.

Variaciones estacionales

La temperatura está relacionada con la concentración de oxígeno disuelto en el agua, el cual es de gran importancia para la vida acuática. Los lagos suelen experimentar una variación de sus capas de agua cuando cambian las estaciones. De la primavera al verano, la capa superficial se vuelve más cálida que las capas inferiores ocasionando una estratificación en el lago para la llegada del verano. En cambio, durante el invierno, algunas superficies de los lagos pueden enfriarse mucho. Cuando esto sucede, el agua superficial se vuelve más densa que el agua profunda con una temperatura constante durante todo el año, y el lago ejerce una rotación cuando el agua superficial más fría se hunde hasta el fondo del lago.

La rotación del lago (figura 15.14) es un fenómeno en el que todo el volumen de agua se mezcla con el viento. Esto sucede cuando todo el lago tiene la misma temperatura y densidad. Esta rotación es importante en lagos de agua dulce, ya que se reponen los niveles de oxígeno disuelto en las aguas más profundas del lago.

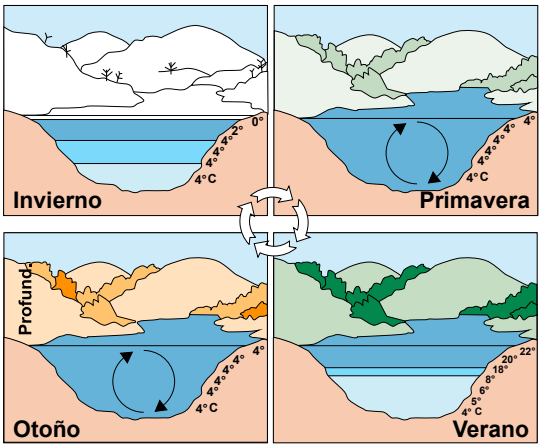


Figura 15.14. Ejemplificación de la variación estacional de un lago. Recuperado de: https://cidta.usal.es/cursos/quimica/modulos/curso/uni_05/u5c3s3.htm.

Cuando los lagos tienen una temperatura y densidad uniformes, se necesita relativamente poca energía eólica para mezclar el agua en las profundidades del lago. El viento mueve el agua superficial con una alta oxigenación hacia el fondo del lago, forzando que el agua salga con poco oxígeno desde el fondo del lago hasta la superficie, donde se satura de oxígeno. Esto es fundamental para los organismos acuáticos, ya

que una vez que los lagos se congelan durante el invierno, no se mezcla oxígeno nuevo en el lago desde la atmósfera, y lo que hay en el lago debe durar hasta que el hielo se disuelva en la primavera.

La rotación de primavera es importante por la misma razón. Una vez que se establece la estratificación térmica, las aguas hipolimnéticas no se mezclan con la superficie y el oxígeno disuelto que existe en las partes más profundas del lago es todo lo que está disponible hasta que el lago se renueve en el otoño (Fafard, 2018).

La variación estacional también depende del lugar donde el lago se encuentre. En climas cálidos, posiblemente la superficie del lago nunca se vuelve tan fría como para que el lago rote. Por el lado contrario, en climas invernales, ocurren estratificaciones de temperatura.

Estratificación del agua

De manera análoga al océano, la estratificación del agua en los lagos está en función del calor proveniente del sol y la profundidad. Muchos lagos muestran esta estratificación vertical al menos durante algunos periodos de tiempo prolongados. Las capas más profundas son las más frías y la capa superficial es la que se calienta, pero esta tiene un alcance de tan solo unos pocos metros.

La estratificación térmica se puede establecer durante la estación cálida si el lago es lo suficientemente profundo. De manera contraria, durante la estación fría, el enfriamiento de la superficie fuerza la circulación vertical de masas de agua y la eliminación de gradientes de propiedades del agua. En el periodo de primavera a verano, los lagos comienzan a estratificarse debido a las diferencias de temperatura, formando tres capas como se ilustra en la figura 15.15.

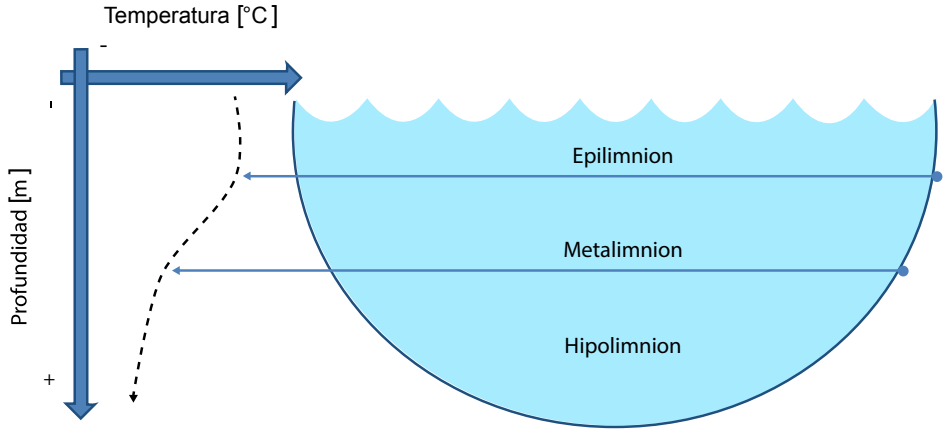


Figura 15.15. Diagrama de la estratificación de un lago. Recuperado de http://aerationoxicom.com/estratificacion/

Estas capas se describen a continuación. La capa cálida de la superficie recibe el nombre de ***epilimnion***. La atmósfera intercambia calor y sustancias volátiles como los gases en esta capa; así como la presencia de interacción del lago con el viento y la luz solar, por lo que el lago se vuelve cálido y contiene más oxígeno disuelto. Aunque el oxígeno disuelto no interviene directamente en la estratificación del lago y en la rotación, es importante para los organismos acuáticos en el lago que requieren oxígeno para sobrevivir. Además, el epilimnion es recirculado episódicamente por eventos de viento o períodos de temperaturas más bajas durante el período de estratificación.

El espesor de esta capa depende del viento y no es constante a lo largo del período de estratificación. En primavera se forma una fina capa que a lo largo del verano va ganando espesor por el efecto del viento.

La capa más profunda es de agua fría y densa y recibe el nombre de ***hipolimnion***. Esta capa se encuentra aislada del intercambio con la atmósfera durante el periodo de estratificación. Usualmente se encuentra alrededor de los 4[°C] durante todo el año, no suele recibir calor directo de la luz solar y, a menudo, puede volverse anóxico (sin oxígeno disuelto) mientras que el lago está estratificado térmicamente.

No es hasta el otoño que el agua más fría de la superficie del lago puede erosionar la estratificación del hipolimnion a un ritmo mayor. Durante este último periodo de estratificación térmica, las sustancias

disueltas en aguas hipolimnéticas como los nutrientes, vuelven a estar disponibles en el epilimnion. Si la temperatura de la superficie desciende considerablemente, el epilimnion e hipolimnion se pueden mezclar homogeneizando todo el lago (periodo de circulación), generando una sola capa llamada *mixolimnion*.

Entre estas dos capas se encuentra una capa intermedia entre el agua cálida del epilimnion y el agua fría del hipolimnion, llamada ***metalimnion***. Esta es una zona de transición donde las aguas frías más superficiales del hipolimnion se calientan gradualmente hasta que se mezclan con el epilimnion. La termoclina ocurre dentro del metalimnion que es el punto con mayor diferencia de temperatura (Fafard, 2018).

A través del gradiente de densidad vertical de la termoclina el transporte de materia disuelta suele ser muy pequeño. En la mayoría de los lagos, solo la precipitación química y el asentamiento de partículas pueden transportar mayores cantidades de materia a través de la termoclina.

Debido a sus altos gradientes, la termoclina puede formar un hábitat especial. Los organismos que regulan su densidad pueden posicionarse en el fuerte gradiente de densidad. Por otro lado, los organismos móviles pueden habitar en la termoclina para aprovechar las ventajas de ambas capas, epilimnion e hipolimnion.

Los lagos que se encuentran cercanos al ecuador tienen algunas características diferentes, por ejemplo, la variación anual de temperatura es relativamente pequeña. Como consecuencia, la diferencia de temperatura entre el epilimnion e hipolimnion también es pequeña. En condiciones adecuadas, las temperaturas nocturnas pueden formar aguas frías poco profundas lo suficientemente densas como para inmiscuirse en el hipolimnion o incluso provocar una rotación completa. Por lo que algunas características del ciclo de estratificación pueden verse diferentes al presentarse un clima tropical o polar.

Dependiendo del clima y la altitud local, los lagos de todo el mundo se pueden clasificar en:

- **Holomícticos**
  Son lagos que se rotan y homogeneizan al menos una vez al año. A su vez estos se subdividen en clases que indican la frecuencia y el tiempo de rotación.
  a. Polimíctico
  Hace referencia a los lagos que no son lo suficientemente profundos para formar un hipolimnion. En general, todo lago se comporta como un epilimnion donde se mezcla con fuertes vientos esporádicos, por lo que puede ocurrir en lagos de todo el mundo dependiendo de características como la profundidad, el tamaño y la forma de un lago.
  b. Dimíctico
  Se manejan como prototipos de lagos en climas moderados a fríos presentando estratificación en verano e invierno y se mezclan o giran en primavera y otoño. Sin embargo, en la mayoría de los casos se requiere una capa de hielo o una gran profundidad máxima para garantizar un periodo de estratificación durante el invierno.
  c. Monomíctico
  Además del periodo de estratificación poseen un periodo de circulación. Muchos lagos de clima templado pertenecen a este tipo si no se desarrolla una capa de hielo en la superficie durante el invierno. A veces, suelen denominarse como monomíctico cálido o monomíctico frío.
  i. *Monomíctico cálido:* el agua se enfría alrededor de los 4°C en invierno, cuando puede ocurrir un giro. Los lagos se estratifican en otras épocas del año y no están cubiertos de hielo. Los lagos que se encuentran en los trópicos o en las latitudes bajas en las áreas templadas del norte pueden pertenecer a este tipo.
  ii. *Monomíctico frío:* el agua no se calienta más de 4°C y el giro se produce una vez en verano. Los lagos del Ártico son un ejemplo de este caso.
  d. Oligomícticos
  Se caracteriza por tener un agua tibia y estratificada que ocasionalmente se enfría para generar circulación con menos frecuencia que una vez al año, normalmente a intervalos irregulares provocados por condiciones climáticas extremas como inviernos extremadamente fríos para su ubicación respectiva. Este tipo de lagos se presentan en regiones de latitudes más bajas donde hay poca variación en la temperatura anual.

- **Meromícticos**
  En ellos la recirculación profunda no incluye toda la masa de agua. La mayoría de los limnólogos denominan a un lago meromíctico si una capa inferior químicamente diferente llamada monimolimnion ha estado presente continuamente durante al menos un ciclo anual.
- **Amíctico**
  Se encuentran cubiertos por hielo durante todo el año, no experimentan recirculación profunda. El transporte debajo de una capa de hielo se produce por difusión o doble difusión. Además, pueden circular fuerzas externas como la radiación solar y el flujo de calor geotérmico, o por gradientes de salinidad creados cuando se forma hielo en un lago salado. Es típico de los lagos de la Antártida los cuales están cubiertos permanentemente por hielo (Boehrer & Schultze, 2008).

Estas son generalizaciones basadas en patrones de circulación, y los lagos pueden caer en muchas clasificaciones y sistemas de clasificación diferentes. Muchos lagos pueden tener períodos de estratificación, dependiendo de la profundidad del lago. Los lagos poco profundos pueden estratificarse después de la renovación del lago y luego mezclarse completamente durante gran parte del año si la luz solar penetra en el fondo del lago o si hay suficiente energía eólica para mover el agua a través de toda la columna de agua (Fafard, 2018).

Dentro del país, se estima que existen cerca de 70 lagos que van desde los 10 hasta 100 [km^2] de extensión como lo es el lago de Chapala ubicado entre el estado de Jalisco y Michoacán. Este lago es el más grande de México y tiene más de 50 millones de años (Ríos y Lagos, 2021).

15.7 La importancia de la medición de la temperatura en estos sistemas

Gracias a la alta capacidad calorífica del agua, los océanos pueden liberar calor lentamente durante muchos meses o años, por lo que se le da al océano un papel central en la estabilización del sistema climático de la Tierra. Como se ha mencionado, la mayor parte de la radiación del sol es absorbida por el océano, mayormente en las aguas tropicales, donde el océano actúa como un panel solar masivo que retiene el calor.

El calor absorbido por el océano se mueve de un lugar a otro, pero no desaparece. La energía térmica eventualmente reingresa al resto del sistema terrestre derritiendo las plataformas de hielo, evaporando el agua o recalentando directamente la atmósfera. Por lo tanto, la energía térmica del océano puede calentar el planeta durante décadas después de su absorción. Si el océano absorbe más calor del que libera, su contenido de calor aumenta. Saber cuánta energía térmica absorbe y libera el océano es esencial para comprender y modelar el clima global.

¿Por qué es importante el balance de calor en el océano? Para comprender esto en términos termodinámicos, es necesario hacer una comparación del calor almacenado en el océano con el almacenado en la tierra durante un ciclo anual. Durante el ciclo, el calor se almacena en verano y se libera en invierno. El punto es mostrar que los océanos almacenan y liberan mucho más calor que la tierra.

La capacidad calorífica del suelo y las rocas es de $C_{p(rocas)} = 800\ [J \cdot kg^{-1} \cdot {}^{\circ}C^{-1}]$ para obtener $C_{p(rocas)} \approx 0.2C_{p(agua)}$.

El volumen de agua que intercambia calor con la atmósfera en un ciclo estacional es de 100[m^3] por metros cuadrados de superficie. La densidad del agua de 1,000 [kg/m^3] y la masa en contacto con la atmósfera es densidad x volumen = $m_{agua} = 100{,}000\ [kg]$. El volumen de tierra que intercambia calor con la atmósfera en un ciclo estacional es 1 [m^3]. Debido a que la densidad de la roca es de 3, 000 [kg/m^3], la masa del suelo y la roca en contacto con la atmósfera es de 3,000 [kg]. Por lo tanto, los calores estacionales de almacenamiento para el océano y la tierra son:

$$\Delta E_{océanos} = C_{p(agua)} \cdot m_{agua} \cdot \Delta T \qquad \Delta T = 10[°C]$$
$$= (4000)(10^5)(10^0)\, Joules$$
$$= 4.0\ x\ 10^9\ Joules$$
$$\Delta E_{tierra} = C_{p(roca)} \cdot m_{roca} \cdot \Delta T \qquad \Delta T = 20[°C]$$
$$= (800)(3000)(20^0)\, Joules$$
$$= 4.8\ x\ 10^7\ Joules$$
$$\frac{\Delta E_{océanos}}{\Delta E_{tierra}} = 100$$

donde ΔT es el típico cambio en la temperatura de verano a invierno.

El almacenamiento de calor en el océano en comparación con la tierra tiene importantes consecuencias. El rango estacional de temperaturas del aire en tierra aumenta con la distancia al océano y puede superar los 40[°C] en el centro de los continentes, alcanzando los 60[°C] en Siberia. El rango típico de temperatura sobre el océano y a lo largo de las costas es inferior a 10[°C].

Una de las manifestaciones de energía que presenta el calor es la evaporación, que es un proceso importante en el ciclo del agua ya que junto con la humedad del aire circundante forma lluvias y tormentas que luego son transportadas por los vientos alisios. Prácticamente toda la lluvia se origina en los océanos, siendo los trópicos el lugar donde hay más presencia de lluvia porque es una zona donde de absorben mayores cantidades de calor.

Fuera de las áreas ecuatoriales, los patrones climáticos son impulsados por las corrientes oceánicas. Las corrientes son movimientos del agua en un flujo continuo, creado en gran parte por los vientos superficiales, pero también están en función de los gradientes de temperatura y salinidad, la rotación de la Tierra y las mareas. Los principales sistemas de corrientes fluyen típicamente en el sentido de las manecillas del reloj en el hemisferio norte y en sentido antihorario en el hemisferio sur, en patrones circulares que a menudo trazan las costas.

De manera general, las corrientes oceánicas fluyen hacia los polos por la superficie del mar y al llegar a éstos la temperatura desciende, se enfría y regresa hacia el ecuador por el fondo, ascendiendo lentamente en las regiones tropicales, lo que inicia el ciclo nuevamente. Por lo tanto, las corrientes oceánicas también se ven involucradas en la regulación del clima global, ayudando a contrarrestar la distribución desigual de la radiación solar que incide en la superficie de la Tierra. Sin las corrientes oceánicas, las temperaturas regionales serían más extremas (NOAA, How does the ocean affect climate and weather on land?, 2018).

Uno de los problemas actuales es buscar soluciones ante la crisis del cambio climático, como se vio a lo largo de este capítulo, los océanos absorben la energía radiante y ayudan a la regulación de la temperatura del planeta. Aproximadamente el 90% del calor atrapado es ocasionado por los gases de efecto invernadero emitidos por la quema de combustibles fósiles, destrucción de bosques y otras actividades humanas.

La mayoría de la biota marina, desde el plancton hasta los peces y las ballenas, viven en la parte superior del océano, exactamente en la zona epipelágica donde las temperaturas aumentan más rápidamente. Muchos de estos organismos son sensibles incluso a cambios de temperatura de corta duración. Por ejemplo, las aguas cálidas ponen en peligro la salud de los corales y, a su vez, las comunidades de vida marina que dependen de ellos para obtener refugio y alimento. En última instancia, las personas que dependen de la pesca marina para obtener alimentos y empleos pueden enfrentar impactos negativos por el calentamiento del océano.

En cuanto a fenómenos meteorológicos, los océanos más calientes provocan que tormentas como huracanes y ciclones tropicales sean más intensas en el futuro, aumentando la probabilidad de alcanzar categoría 4 o 5 en la escala de intensidad de Saffir-Simpson; acelerar la velocidad a la que se intensifican y aumentando la probabilidad de que liberen enormes volúmenes de lluvia. Esto interrumpe el ciclo del agua causando inundaciones, sequías e incendios forestales.

El nivel del mar también se ve afectado ya que a medida que los océanos aumentan su temperatura, incremente su nivel. Entre 1971 y 2010, este aumento del nivel del mar impulsado por el calor agregó aproximadamente ocho décimas de milímetro a la altura del océano cada año. La expansión térmica ha contribuido aproximadamente a la mitad de todo el aumento del nivel del mar observado en todo el planeta hasta ahora, más de lo que contribuyó al derretimiento del hielo de Groenlandia o la Antártida o de los otros glaciares del mundo. Éstas masas de hielo se están derritiendo rápidamente y es probable que superen la expansión del agua impulsada por el calor como la principal contribución al aumento global del nivel del mar (Borunda, 2019).

Por todo lo mencionado previamente, es importante tener un registro de la temperatura en el océano porque sirve de base para estimar que tan rápido se está calentando la Tierra y cómo afectará a la vida del planeta para buscar las mejores soluciones ante las problemáticas presentadas.

Por otro lado, y no menos importante, la relevancia de medir la temperatura en los lagos ejerce una gran influencia en la actividad biológica y el crecimiento de organismos acuáticos. La mayoría de los organismos acuáticos son de sangre fría, lo que significa que no pueden regular internamente su temperatura corporal central.

La temperatura también influye en la química del agua. La velocidad de las reacciones químicas generalmente aumenta a temperaturas más altas, lo que a su vez afecta la actividad biológica. Un ejemplo importante de los efectos de la temperatura en la química del agua es su impacto en el oxígeno. El agua tibia contiene menos oxígeno que el agua fría, por lo que puede estar saturada de oxígeno, pero aún no contener lo suficiente para la supervivencia de la vida acuática. Algunos compuestos también son más tóxicos para la vida acuática a temperaturas más altas.

15.8 Conclusiones

Lo visto a lo largo de este capítulo sobre sistemas acuáticos nos llevó a comprender en primer lugar que los estos son sistemas muy complejos debido al tipo de alcance que representan para el ser humano. El océano principalmente es una fuente de diversos recursos para la sociedad, sin embargo, debido a su dimensión y características lo convierte en un lugar complejo para su estudio.

Descubrir y comprender los fenómenos del océano se ha convertido en un reto para los científicos, ingenieros, biólogos, químicos, geólogos, etc., quienes desde el siglo XIX con el origen de la *Oceanografía* y mediante los avances tecnológicos de los últimos años se han tenido grandes avances científicos que han permitido obtener descripciones más cuantitativas del comportamiento físico del océano.

El océano cumple con características que lo convierten en un sistema termodinámico donde la temperatura, salinidad y presión se encuentran en función de la densidad. Como se vio anteriormente la magnitud de estos parámetros depende principalmente de la energía radiante que el océano absorbe y distribuye, regulando la temperatura del planeta entero.

Está claro que, al ser un sistema regulador de temperatura, es de suma importancia comprender y estudiar los parámetros termodinámicos que lo involucran para así buscar las mejores soluciones para su conservación ya que si este sistema se ve alterado ocasionaría un desequilibrio que no sólo afectaría al sistema acuático en particular, sino que tendría alteraciones severas sobre todo el planeta.

Como estudiantes de Ciencias de la Tierra no debemos pasar por alto que la Oceanografía forma parte de estas ciencias y, más importante, que el océano es parte del conjunto del estudio del planeta.

15.9 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. La _____ es la ciencia que estudia las aguas continentales
   a) Biología
   b) Litología
   c) Limnología
   d) Ciencias de las aguas continentales

2. ¿Qué disciplina dentro de la oceanografía está estrechamente relacionada con la termodinámica?
   a) Oceanografía física
   b) Oceanografía geológica
   c) Oceanografía química
   d) Termodinámica de sistemas acuáticos

3. La primera expedición oceanográfica se llevó a cabo en el buque
   a) Titanic
   b) Challenge
   c) Bougainville
   d) Hespérides

4. El transporte meridional se refiere a la circulación de atmosférica y oceánica de _____ bajas a altas equilibrando las ganancias y pérdidas.
   a) longitudes
   b) altitudes
   c) latitudes
   d) profundidades

5. El empuje que se genera sobre el océano a partir de la energía del viento en forma de impulso hacia el agua y el efecto Coriolis origina las
   a) Corrientes superficiales
   b) Circulación atmosférica
   c) Ondas de calor
   d) Huracanes

6. Selecciona la opción que señale de manera decreciente la estratificación del agua en los lagos
   a) hipolimnion, metalimnion, epilimnion
   b) metalimnion, epilimnion, hipolimnion
   c) hipolimnion, epilimnion, metalimnion
   d) hipolomnion, metalimnion, epipelágica

7. Los cambios de presión en un medio elástico, en este caso un medio líquido origina:
   a) deformación
   b) sonido
   c) velocidad del sonido
   d) ondas

8. La presión hidrostática en el océano se caracteriza mediante:
   a) Ondas sonoras
   b) Ondas superficiales
   c) Olas
   d) Profundidad

9. El inicio de la limnología lo marcó la obra Le Lemán de:
   a) Forbes
   b) Darwin
   c) Thieneman
   d) Max Planck

10. ¿Cuáles son las ciencias que trabajan por el aprovechamiento del agua?
    a) Limnología y Oceanografía
    b) Oceanografía y Litología
    c) Oceanografía física y Geofísica
    d) Limnología y Biología marina

11. El 3.5% de la composición del agua de los océanos conforma:
    a) magnesio, bromuro, cloruro de sodio
    b) sales, partículas de materia orgánica e inorgánica y sedimentos
    c) sal de mar
    d) agua pura

12. Las propiedades físicas son diferentes en el agua dulce que en el agua salada debido a la cantidad de:
    a) sedimentos
    b) materia orgánica
    c) sales
    d) hielo

13. ¿Cuál es la fuente principal de la energía radiante?
    a) calor interno de la Tierra
    b) Sol
    c) volcanes submarinos
    d) evaporación

14. La quinta parte de la energía radiante es absorbida por
    a) atmósfera
    b) superficie continental
    c) océano
    d) seres vivos

15. Actualmente se obtienen valores de la temperatura superficial del mar mediante
    a) muestras puntuales
    b) temperatura de la fauna marina
    c) termómetros
    d) satélites

16. ¿En la base de qué zona o capa vertical del océano se encuentra la termoclina?
    a) zona epilimnion
    b) zona epipelágica
    c) zona abisal
    d) zona cero

17. Esta corriente se ubica del lado del Golfo de México, sus aguas entran por el estrecho de Yucatán, mezclándose en el Golfo de México para posteriormente salir por el estrecho de Florida formando un meandro.
    a) Corriente del Caribe
    b) Corriente de California
    c) Corriente del Lazo
    d) Corriente del Ecuador

18. Dependiendo del clima y la altitud local, los lagos se clasifican en:
    a) holomícticos, meromícticos, amícticos
    b) salados y dulces
    c) hipolimnion, metalimnion, epilimnion
    d) no existe clasificación de los lagos

19. Es el lago más grande de México
    a) Gran Lago
    b) Lago de Pátzcuaro
    c) Lago de Chapala
    d) Lago Victoria

20. Según el ángulo de incidencia de la energía radiante la temperatura en el océano será:
    a) mayor en el ecuador y menor en los polos
    b) mayor en los trópicos y menor en los glaciares
    c) estará en equilibrio debido a la autorregulación menor en el ecuador y menor en los polos

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. Menciona las grandes divisiones de los sistemas acuáticos:
2. Al recibir la energía de radiación, los cuerpos de agua la transportan mediante el proceso de
3. La temperatura en los océanos varía en función de _____ y _____.
4. Explica que es la presión en un sistema acuático.
5. Enuncia la ecuación del balance del calor y describe cada uno de sus términos:
6. Escribe tres características importantes sobre la medición de temperatura en los sistemas acuáticos.
7. Explica cómo la salinidad está relacionada con la temperatura del océano.
8. ¿A qué se le denominan aguas continentales?
9. Menciona las cuatro disciplinas pertenecientes a la Oceanografía.
10. Describe la diferencia entre mar y océano.

Respuestas a las preguntas de opción múltiple

1. c)	8. b)	15. d)
2. a)	9. a)	16. b)
3. b)	10. a)	17. c)
4. c)	11. b)	18. a)
5. a)	12. c)	19. c)
6. a)	13. c)	20. a)
7. b)	14. a)	

Respuestas a las preguntas abiertas

1. Limnéticos (lagos), marinos marginales (estuarios, costas rocosas y lagunas) y marinos (océanos).
2. La circulación del calor.
3. Profundidad y latitud.
4. La presión en el océano o en un lago es el resultado de una fuerza (el peso) ejercida por la columna de agua y de aire a una determinada profundidad.
5. $Q_T = Q_{SW} + Q_{LW} + Q_S + Q_L + Q_V$

   Insolación Q_{SW}, el flujo de luz solar dentro del mar;

   Radiación infrarroja neta Q_{LW}, flujo neto de la radiación infrarroja del mar;

   Flujo de calor sensible Q_S, el flujo de calor a través de la superficie debido a la conducción;

   Flujo de calor latente Q_L, el flujo de calor llevado por la evaporación del agua; y

   Advección Q_V, calor llevado por corrientes.
6.
   i) El océano tiene un papel en la estabilización del sistema climático de la Tierra, regulando la temperatura del planeta.
   ii) Para comprender y modelar el clima global.
   iii) Para buscar soluciones ante la problemática que el aumento de temperatura causa sobre estos sistemas acuáticos.
7. Las aguas más saladas se encuentran en latitudes medias donde la evaporación es alta. Las aguas menos saladas se encuentran cerca del ecuador, donde la lluvia refresca las aguas superficiales, y en las latitudes altas donde el hielo marino derretido refresca las aguas superficiales.
8. Las aguas internacionales constituyen todas las partes del mar u océanos no incluidas en la zona económica exclusiva, mar territorial o aguas interiores de un estado o archipiélago.
9. Oceanografía física, Oceanografía química, Oceanografía biológica y Oceanografía Geológica.
10. Un *océano* se define como un conjunto de masas de agua que se encuentran sobre la corteza oceánica, ocupa más de 10 millones de [km^2] y una profundidad mayor de 3 [km]; a diferencia

de los *mares*, los cuales se ubican en la corteza continental o basáltica, tienen una extensión menor a los 10 millones de [km^2] y su profundidad es de menos de 3 [km].

15.10 Referencias bibliográficas

1. (24 de Mayo de 2021). Recuperado el 06 de Junio de 2021, de Biodiversidad Mexicana: https://www.biodiversidad.gob.mx/ecosistemas/ecosismex/rios-y-lagos.
2. Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. (2015). Capítulo 8. Oceanografía. En E. Vallés, *Estado y perspectivas de las ciencias exactas, físicas y naturales en la Argentina* (págs. 310-312). Argentina.
3. ACNUR Comité Español. (Febrero de 2019). ACNUR. Recuperado el 05 de Junio de 2021, de https://eacnur.org/blog/que-son-las-aguas-internacionales-tc-alt45664n-o-pstn-o-pst/.
4. Aguirre Gómez, R. (2002). *Los mares mexicanos a través de la percepción remota.* (P. y. Editores, Ed.) CDMX, México: Instituto de Geografía, UNAM.
5. Apel, J. R., & PH.D. (1998). *Principles of Ocean Physics.* International Geophysics Series. Obtenido de http://www.oas.org/juridico/spanish/tratados/b-44.html
6. Boehrer, B., & Schultze, M. (2008). Stratification of Lakes. *Rev. Geophys, 46*. doi:10.1029/2006RG000210
7. Borunda, A. (14 de agosto de 2019). *National Geographic*. Recuperado el 01 de septiembre de 2020, de
8. https://www.nationalgeographic.com/environment/oceans/critical-issues-sea-temperature-rise/
9. Colmenar, E. (2002). La limnología estudia los fenómenos físicos y biológicos relativos a las aguas continentales. Un termómetro para las aguas. *Ambienta: La revista del Ministerio de Medio Ambiente*(15), 47-52.
10. Dahlman, L., & Lindsey, R. (17 de agosto de 2020). *Cambio climático: contenido de calor del océano.* (NOAA, Ed.) Recuperado el 02 de septiembre de 2020, de Climate.gov Science & information for a climate-smart nation: https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-ocean-heat-content
11. Downing, J. A. (2017). Limnology and oceanography: two estranged twins reuniting by global change. *Inland Waters*, 215-232.
12. Fafard, P. (16 de mayo de 2018). *How and Why Lakes Stratify and Turn Over: We explain the science behind the phenomena*. Recuperado el 06 de septiembre de 2020, de International Institute for Sustentable Development: https://www.iisd.org/ela/blog/commentary/lakes-stratify-turn-explain-science-behind-phenomena/
13. Gío Argáez, F. R. (1999). La formación de rcursos humanos para la oceanografía y las ciencias del mar. *CIENCIA ergo-sum, Revista Científica Multidisciplinaria de Prospectiva, 6*(2), 183-189.
14. Gómez, M., Lince, I., Luna, V., & Alatorre, M. (2018). *REPORTE DE LA CAMPAÑA OCEANOGRÁFICA "MIO-HA/2018"-B/O"El Puma".* Instituto del Mar y Limnología, Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología. Ciudad de México: UNAM.
15. Karp-Boss, L., Boss, E., Weller, H., Loftrin, J., & Albright, J. (2009). *Enseñanza Práctica de Conceptos de Oceanografía Física. Una aproximación basada en pregutnas y respuestas.* The Oceanography Society.
16. Leroy, C. C., & Parthiot, F. (1998). Depth-pressure relationships in the oceans and seas. *J. Acoust. Soc. Am., 103*(3), 1346-1352. doi:S0001-4966(98)02103-1
17. *Mares Mexicanos*. (2003). Recuperado el 01 de septiembre de 2020, de Biodiversidad Mexicana: https://www.biodiversidad.gob.mx/pais/mares/
18. *MarineBio.* (16 de febrero de 2019). Obtenido de https://marinebio.org/oceans/ocean-chemistry/
19. NOAA. (julio de 2011). *Learning Ocean Science through Ocean Exploration.* (P. Valerie Chase, Ed.) Obtenido de Ocean Exploration and Research: https://oceanexplorer.noaa.gov/edu/curriculum/section4a.pdf
20. NOAA. (2018). *How does the ocean affect climate and weather on land?* Recuperado el 02 de septiembre de 2020, de Ocean Exploration and Research: https://oceanexplorer.noaa.gov/facts/climate.html
21. NOAA. (2018). *How does the temperature of ocean water vary?* (NOAA) Recuperado el 29 de septiembre de 2020, de Ocean Exploration an Research: https://oceanexplorer.noaa.gov/facts/temp-vary.html

22. NOAA. (2018). *Layers of the Ocean*. (N. O. Administration, & NOAA, Editores) Recuperado el 30 de agosto de 2020, de National Weather Service: https://www.weather.gov/jetstream/layers_ocean
23. NOAA. (13 de noviembre de 2019). *What is a thermocline?* Obtenido de National Ocean Service: https://oceanservice.noaa.gov/facts/thermocline.html
24. NOAA. (20 de abril de 2020). *How does pressure change with ocean depth?* Recuperado el 12 de enero de 2021, de National Ocean Service Web site: https://oceanservice.noaa.gov/facts/pressure.html#:~:text=Pressure%20increases%20with%20ocean%20depth.&text=At%20sea%20level%2C%20the%20air,and%20a%20noticeable%20change%20occurs.
25. NOAA. (s.f.). *Sea Water*. Recuperado el 02 de septiembre de 2020, de Natinal Weaher Service: https://www.weather.gov/jetstream/seawater
26. *Remote Sensing Systems. 2011. AMSR-E Level 3 Sea Surface Temperature for Climate Model Comparison*. (s.f.). doi:https://doi.org/10.5067/SST00-1D1M1.
27. *Remote Sensing Systems. 2011. AMSR-E Level 3 Sea Surface Temperature for Climate Model Comparison.*, 1. (2011). Recuperado el 06 de septiembre de 2020, de PO.DAAC, CA: https://doi.org/10.5067/SST00-1D1M1.
28. Roldán, G., & Ramírez, J. (2008). *Fundamentos de limnología neotropical.* Colombia: Universidad de Antioquia.
29. Stewart, R. H. (2008). *Introduction To Physical Oceanography.* (T. A. University, Ed.) Prentice Hall. doi:10.1119/1.18716
30. USGS. (s.f.). *Lakes and Reservoirs*. (USGC, Editor) Recuperado el 06 de 09 de 2020, de Watter Science School: https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/lakes-and-reservoirs?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects
31. USGS. (s.f.). *Temperature and Water*. (USGS, Editor) Recuperado el 05 de septiembre de 2020, de Water Science School: https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/temperature-and-water?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects

Capítulo 16

Fundamentos de termodinámica de procesos hidrotermales

Salinas Calleros Gabriel
Rubio Ramo Marco Antonio

Sumario

16.1 Introducción
16.2 Parámetros geológicos, geofísicos y geoquímicos para la evaluación de Recursos Geotérmicos
16.3 Tecnologías de aprovechamiento
16.4 Sistemas termodinámicos para recursos de media y alta entalpía
16.5 Cogeneración
16.6 Conclusiones
16.7 Autoevaluación
16.8 Referencias Bibliográficas

16.1 Introducción

La energía geotérmica es la energía natural almacenada en el subsuelo de la Tierra. Es calor que se manifiesta de muy diversas maneras en la superficie y puede ser recuperada mediante variadas técnicas, para ser aprovechada en la generación de energía eléctrica o bien ser empleada en diversas posibilidades productivas. Para su aprovechamiento debe ser transformada sometiéndola a procesos, regidos por las dos primeras leyes de la termodinámica.

16.1.1 Geotermia

La energía geotérmica es producto de la transferencia de calor desde el interior de nuestro Planeta, cuerpo celeste formado por la aglomeración de polvo estelar y gas cósmico de una nebulosa primitiva, hace cerca de 4,500 millones de años. El proceso que dio lugar a la actual estructura, concéntrica y químicamente diferenciada de la Tierra implicó una gama de procesos termodinámicos y geoquímicos cuyos efectos siguen siendo aún motivo de profunda investigación (Física de la Tierra Sólida).

Se estima que el núcleo interno de la Tierra, a una profundidad entre 6,437 y 5,150 [km], la temperatura puede alcanzar los 5,000[° C]. El calor terrestre se transfiere eficiente y progresivamente desde el núcleo externo (5,100 a 1900 [km]) hacia las capas concéntricas externas que lo rodean: manto inferior (660 [km]), zona de transición (410 [km]), manto superior (compuesto por la astenósfera y la litósfera (100 [km]) y finalmente, hasta la Corteza Terrestre (12-25 [km]) (figura 16.1).

Aproximadamente el 30% de este calor procede desde la formación de la Tierra, mientras que el 70% restante es consecuencia de la energía liberada por la desintegración de isotopos radiactivos almacenados en la corteza terrestre (LIAG, 2017).

Factores como la presión litostática, el contenido de volátiles (H_2O, CO_2, H_2S, entre otros) y el gradiente de temperatura son suficientemente altos como para provocar que los materiales rocosos se fundan en el manto superior o en la zona de transición. Este fundido es menos denso que la roca que lo rodea, y asciende, paulatinamente, a través de zonas de debilidad cortical (fallas regionales) hasta llegar a la astenósfera, donde se acumula en profundas cámaras magmáticas (figura 16.2A). El fundido ígneo tiende a desplazarse lentamente hacia la corteza continental, generando cuerpos plutónicos y edificios volcánicos como los que actualmente encontramos en la superficie de la Tierra (Ceboruco, Nevado de Colima, Popocatépetl, Iztaccíhuatl, Citlaltépetl). El proceso ascendente de magma es inducido y favorecido por colosales procesos geodinámicos en: a) Márgenes convergentes (subducción), b) Márgenes divergentes (apertura de corteza) y, c) sistemas de fallas laterales de escala continental, las cuales son, en última instancia, el reflejo de la paleo-sismicidad geológica (figura 16.2B).

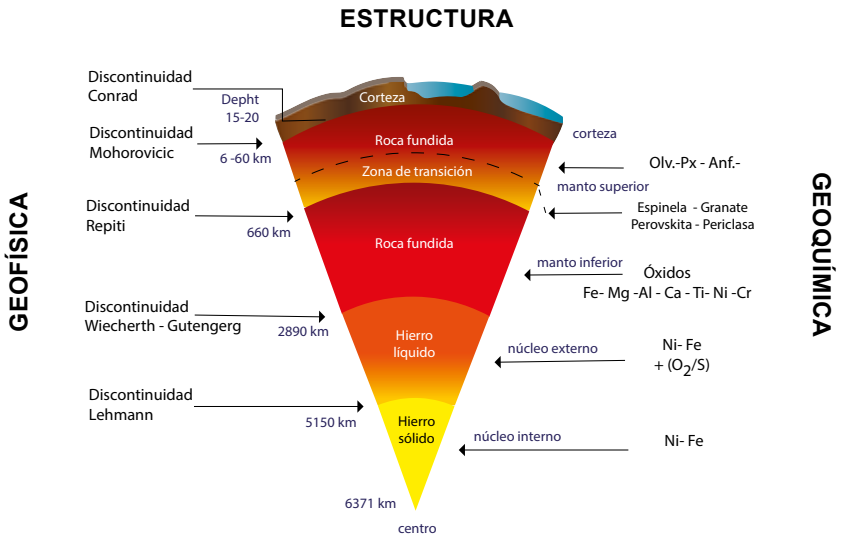


Figura 16.1. Estructura Geológica (Geoquímica y Geofísica) de la Tierra.

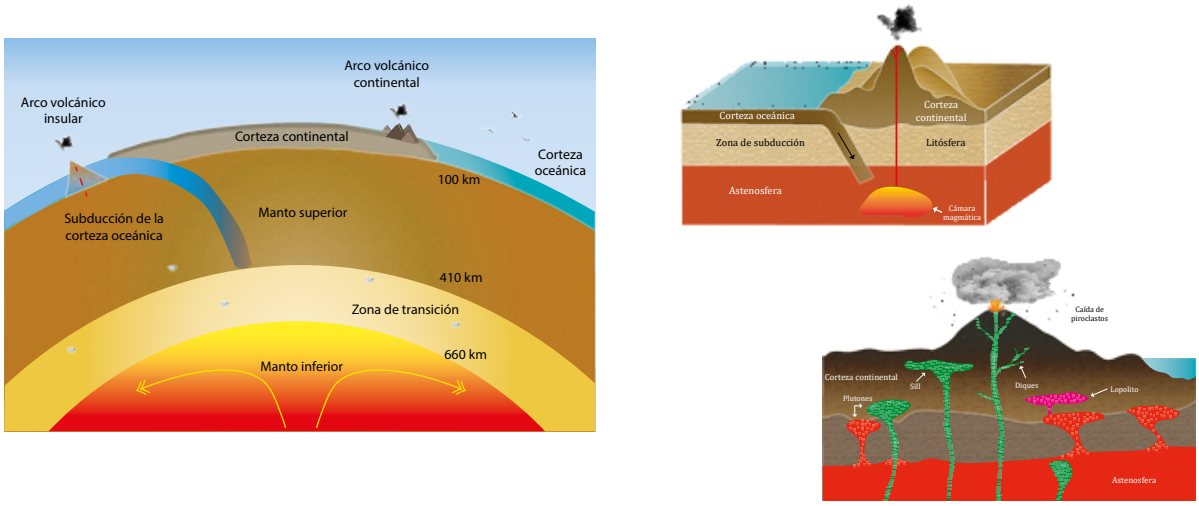


Figura 16.2. A) Márgenes tectónicos de la Corteza Terrestre; B) Movimiento ascendente del magma y estructuras ígneas asociadas.

En su movimiento ascendente, la roca fundida calienta las rocas de la corteza (oceánica y continental), así como el agua almacenada. Un volumen considerable de esta agua geotérmica queda atrapado en fracturas y poros de diversas unidades litológicas constituyendo acuíferos termales profundos. Tal acumulación en las rocas de la corteza (< 5 [km]) puede llegar a formar un yacimiento geotérmico profundo, cuya expresión más espectacular son las erupciones freáticas (transferencia de calor y masa desde el magma al interior del volcán), las explosiones freatomagmáticas (interacción entre fuente de agua, superficial o subterránea y el magma ascendente) y otras manifestaciones, no menos interesante como los géiseres y los manantiales termales, asociados a recursos geotérmicos prospectivos (figura 16.3).

La interacción debida a hidrotermalismo se da entre el fluido geotérmico (líquido y/o vapor) y la roca encajonante no es propiamente agua (H_2O)-roca, sino salmuera-roca, dado que el fluido es, en sí, una mezcla compleja de agua, sales, así como fases iónicas y especies gaseosas (volátiles) disueltas.

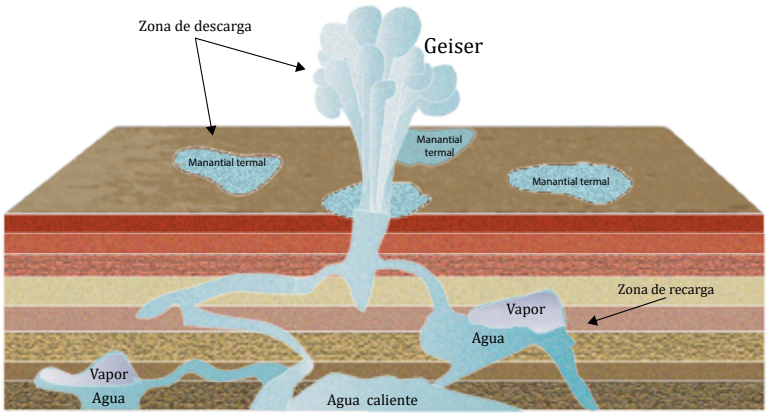


Figura 16.3. Solución hidrotermal ascendente y manifestación termal superficial. Tomada de energía geotérmica: ventajas y desventajas. Tania Fernández

Los mecanismos en los que se transfiere esta energía puede ser por conducción (de la región de mayor temperatura a la de menor temperatura), convección (flujo o intercambio de energía térmica) o radiación (la energía se transporta en forma de ondas de radiación electromagnética con longitudes de onda características, propagándose a la velocidad de la luz) de calor.

La distribución hacia la superficie de este calor se conoce como *gradiente geotérmico* y, aunque no es uniforme en toda la Tierra, se ha convenido un valor promedio global para la zona cortical de 25 a 30[° C] por cada kilómetro de profundidad, alcanzando valores de hasta 2000[° C] en la litósfera (Forrest et al., 2007). Áreas superficiales donde es rebasado este valor (zonas anómalas > 30[° C]) involucran la focalización térmica, denominada *reservorios calientes* o *campos geotérmicos* (anomalías positivas), siendo comunes en terrenos volcánicos, como la Faja Volcánica Trans-Mexicana (FVTM) o las estribaciones orientales de la Sierra Madre Occidental.

Son precisamente estos depósitos termales los que pueden ser dispuestos para generar energía eléctrica a partir de un recurso natural y renovable. Cuando los yacimientos geotérmicos no presentan las condiciones para ello (i. e.: baja entalpía), se utiliza como de *uso directo*, una aplicación comercialmente redituable que incluye, entre otros, calefacción de edificaciones, tecnologías de secado (frutas, madera, etc.), invernaderos, procesadoras de papel, recreación y esparcimiento. Es, justamente en uso directo donde la energía geotérmica tiene su mayor aplicación en México, donde se han acrecentado los requerimientos técnicos para su aprovechamiento sustentable (figura 16.4).

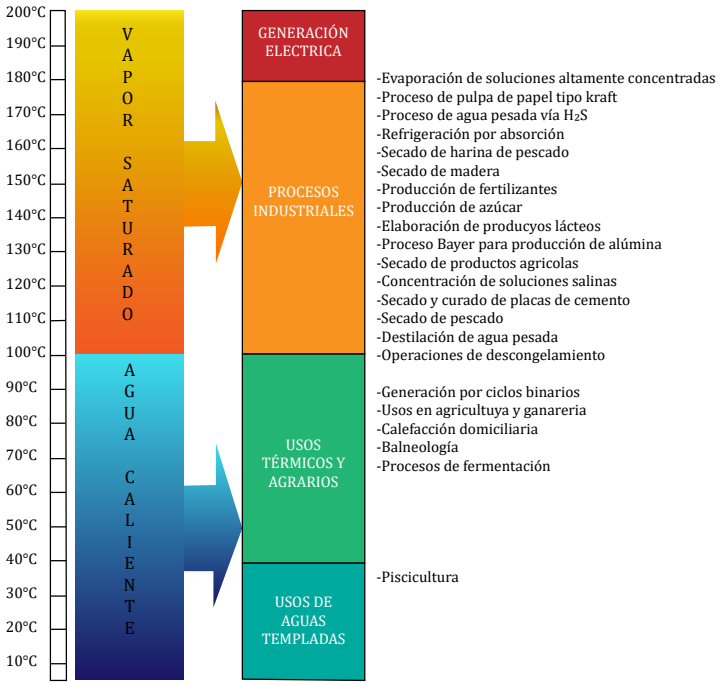


Figura 16.4. Usos de la energía de origen geotérmico. Tomada de Jorge Ignacio Andreotti. (2012). Usos de la energía Geotérmica. 27-dic-2020, de Electrónica, Electricidad y Telecomunicaciones Sitio web: http://egresadoselectronicaunc.blogspot.com/2012/09/usos-de-la-energia-geotermica.html

La evaluación adecuada de los recursos geotérmicos de México es fundamental dado que este país ocupa el 6° lugar a nivel mundial y el 1° en Latinoamérica. Los campos actualmente operativos son gestionados por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) y, sólo recientemente, la industria privada se ha involucrado en su exploración y explotación. El objetivo primordial en estos campos es la generación de electricidad, como ocurre en los más importantes: Cerro Prieto (Baja California), Los Azufres (Michoacán), Los Humeros (Puebla), Las Tres Vírgenes (Baja California Sur), Domo de San Pedro, (Nayarit) y Cerritos Colorados (Jalisco). Existen también un conjunto de sitios prospectivos como La Primavera (Jalisco), Acoculco (Puebla), Las Derrumbadas (Puebla), etc. Es importante notar que, de estos, solo los Campos Geotérmicos Cerro Prieto y Las Tres Vírgenes están asociados al cortejo occidental del Sistema de Fallas Transformantes de San Andrés y a fallas laterales dextrales que dieron origen a la apertura del Golfo de California, respectivamente, mientras que los demás tiene una asociación volcánica, preferencialmente en estructuras semicirculares tipo caldera o cuerpos intrusivos someros.

16.1.2 Clasificación de los Recursos Geotérmicos (RG`s)

El calor de la energía geotérmica o *calor geotérmico*, es transferido y liberado por medio de conducción (LIAG, 2017), con un flujo de calor terrestre promedio de 60 [MW/m^2]. Cuando en un área geográfica determinada se presentan, tanto condiciones geológicas, como factores técnicos para que se pueda explotar el recurso geotérmico del subsuelo, entonces se define un *campo geotérmico* (CG).

Desde el aspecto legal los usos de tales recursos están regidos por la Ley de Energía Geotérmica (LEG) que "*tiene por objeto regular el reconocimiento, la exploración y la explotación de recursos geotérmicos para el aprovechamiento de la energía térmica del subsuelo dentro de los límites del territorio nacional, con el fin de generar energía eléctrica o destinarla a usos diversos.*"; y que estipula los mecanismos de aplicación en su respectivo Reglamento. Los ingenieros de las diversas ingenierías (geólogos, geofísicos, petroleros, ambientalistas, etc.) no deben quedarse al margen de tales lineamientos jurídicos aplicables, menos aun cuando existe frecuentemente controversia con el uso de otros recursos nacionales en la misma zona, como por ejemplo la preeminencia de la Ley de Aguas Nacionales (y su Reglamento) respecto a los geotérmicos.

De la LEG, Capítulo I, Artículo 2°, se retoman las siguientes definiciones para su aplicación en proyectos exploratorios y que involucran actividades en el futuro desarrollo de los estudiantes de Ciencias de la Tierra:

I. Agua geotérmica*: Agua propiedad de la Nación, en estado líquido o de vapor que se encuentra a una temperatura aproximada o superior a 80[° C] en forma natural en un yacimiento geotérmico hidrotermal, con la capacidad de transportar energía en forma de calor, y que no es apta para el consumo humano;*

II. Área geotérmica*: Área delimitada en superficie y proyectada en el subsuelo con potencial de explotación del recurso geotérmico;*

XII. Recurso geotérmico*: Recurso renovable asociado al calor natural del subsuelo, que puede ser utilizado para la generación de energía eléctrica, o bien, para destinarla a usos diversos;*

XIV. Yacimiento geotérmico*: La zona del subsuelo compuesta por rocas calientes con fluidos naturales, cuya energía térmica puede ser económicamente explotada para generar energía eléctrica o en diversas aplicaciones directas;*

XV. Yacimiento geotérmico hidrotermal*: Formación geológica convencionalmente delimitada en extensión superficial, profundidad y espesor que contiene agua geotérmica, a alta presión y temperatura aproximada o mayor a 80°C, confinados por una capa sello impermeable y almacenados en un medio poroso o fracturado,*

En el área de Ciencias de la Tierra, uno de los objetivos exploratorios es la identificación y caracterización de las denominadas *manifestaciones hidrotermales*, exteriorización más superficial del flujo de calor asociado a fuentes térmicas profundas.

Las manifestaciones geotérmicas anómalas (< 90[° C]) son muy variadas: desde manantiales calientes (hot springs), suelos vaporizantes (surficial steams), suelos calientes (steaming ground), sulfatadas, volcanes de lodo, hasta los géiseres. En estos últimos donde la progresiva acumulación de CO_2 (disuelto en el fluido hidrotermal) provoca la ciclicidad típica que se observa en algunas regiones de la Tierra (Figura 2).

El mecanismo de funcionamiento de los géiseres fue esclarecido inicialmente por Bunsen, (quien patentó los famosos "mecheros" de uso común en educación secundaria), siendo los más famosos y mejor conocidos los de *Old Faithful*, *Giant* y *Mammoth*, en el Parque Nacional Yellowstone, USA. El ciclo de intervalos entre erupciones puede variar desde 5 segundos hasta 10 minutos, aunque existen casos donde la duración fue de hasta 1 hora (Weed, 1921). El actual monitoreo de la actividad de géiseres alrededor del mundo se realiza con técnicas de campo (convencionales y sofisticadas) e imágenes satelitales en la región del espectro electromagnético infrarrojo (IR) y térmica (TIR) (Neale, et al., 2020).

Los parámetros físico-químicos fundamentales para conocer el potencial energético de un área específica son la temperatura, el pH, la concentración y tipo de sólidos totales disueltos (TDS, por sus siglas en inglés) y la presencia de elementos específicos (cloruros (Cl^-), Nitrógeno (N_2), porcentaje de gases totales (%W Gas Total)) que son indicativos del grado e intensidad de interacción y evolución de la salmuera geotérmica con las litologías profundas (Sánchez Luviano, et al., 2020).

Recientemente, Villanueva-Estrada et al, (2019), a partir de un extensivo estudio y una base de datos de 2005 acerca de manifestaciones hidrotermales, han podido diferenciar 8 provincias geotérmicas en el territorio mexicano. Definimos a una *Provincia Geotérmica* (PG) como "*aquella porción del territorio que, por sus condiciones morfotectónicas (provincias geológicas), térmicas (gradiente geotérmico, flujo de calor y temperatura de descarga), hidrogeoquímicas (concentraciones de sílice) e hidrogeológicas (acuíferos y disponibilidad de agua), adquieren, a escala regional, una naturaleza geotérmica distinta respecto a su entorno y que se puede diferenciar del resto del territorio*". En analogía a la clasificación de provincias petroleras, para el caso de los recursos geotérmicos han sido establecidas las siguientes PG`s: I) Provincia del Bajío-Altiplano, II) Provincia de Burgos, III) Provincia Central, IV) Provincia de Cerro Prieto, V) Provincia del Noroeste, VI) Provincia de la Península de Baja California, VII) Provincia de Río Bravo y VIII) Provincia Tehuantepec-Chiapas (figura 16.5).

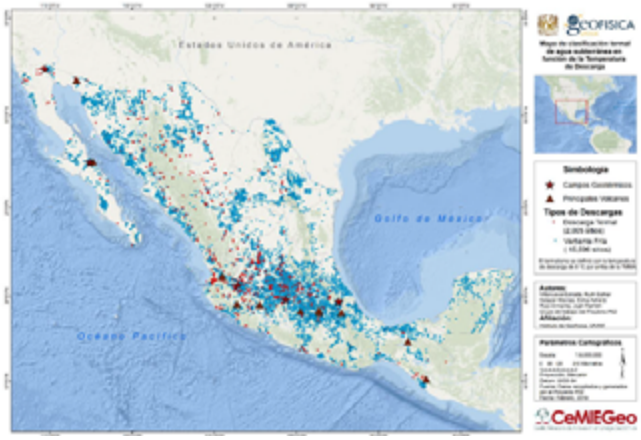


Figura 16.5. Distribución del termalismo en la República Mexicana. Modificado de Ruth Esther Villanueva Estrada, et al., 2019. Mapa de provincias geotérmicas de México a partir de la geoquímica de fluidos y distribución de acuíferos: herramienta para la exploración y desarrollo de recursos geotérmicos convencionales. 26-dic-2020, de CeMIGeo Sitio web: http://cemiegeo.org/index.php/proyectos/evaluacion-de-los-recursos-geotermicos-nacionales/p02. Fuente: Villanueva-Estrada et al, (2019).

La industria geotérmica utiliza el valor de la profundidad a la que se alcanza la temperatura deseada para clasificar tales yacimientos (somera vs. profunda). En cambio, si se considera únicamente la temperatura como parámetro de evaluación, los recursos geotérmicos pueden ser categorizados como de baja o alta temperatura:

Los de baja temperatura se clasifican en:

a) De muy baja temperatura. La tecnología de la bomba de calor permite utilizar recursos geotérmicos disponibles. Se pueden incluir los acuíferos y el propio subsuelo a escasa profundidad (en general inferior a 250 [m]). Alcanzan temperaturas menores a los 90[° C].

b) De media temperatura (entre los 90 y 150[° C]). Permiten la producción de electricidad con ciclos binarios mediante el empleo de fluidos críticos intermedios de bajo punto de ebullición (isopentano).

c) Los de alta temperatura se clasifican en yacimiento de vapor seco, de agua sobrecalentada o vapor húmedo y de salmueras. Alcanzan valores mayores a los 150 [° C].

Otro criterio considera el estado termodinámico del sistema geotérmico y el volumen de la fase fluida dominante. Algunos campos son de *dominio fase líquida* (L), mientras que otros son de *dominio fase vapor* (V). El primer caso está representado por el CG-Los Azufres (figura 16.6), con fase líquida dominante a profundidad y temperatura de 330[° C] (González-Partida, et al., 2000) mientras que en el segundo está el CG-Los Humeros (figura 16.7). El perfil de temperatura-profundidad y datos de fondo del pozo de Los Humeros indica valores de hasta 300[° C] a 3.5 [km] (Martínez-Reyes, et al., 2010). Recientes estudios señalan que el CG-Los Azufres puede ser un sistema binario controlado por el patrón de fracturas con

dominio fase (V) en niveles superficiales y dominio fase (L) a mayor profundidad (González-Partida, et al., 2000; Torres-Rodríguez, 2000; Sánchez Luviano, et al., 2014).

Figura 16.6. Campo geotérmico Los Azufres, Michoacán. Tomada de CFE. (s/a). Planta Geotérmica Los Azufres III (México). 26-dic-2020, de Vilfer Electric Sitio web: http://www.vilferelectric.com/es/2018/05/23/planta-geotermica-los-azufres-iii-mexico/

Figura 16.7. Campo Geotérmico Los Humeros, Puebla. Tomada de Iván Tirzo. (2014). Los Humeros, volcán que produce energía. 26-dic-2020, de Milenio 2020 Sitio web: https://www.milenio.com/estados/los-humeros-volcan-que-produce-energia

Sin embargo y apoyados en los recientes avances tecnológicos, se pueden establecer otros criterios de categorización, por lo que la clasificación y evaluación de los recursos geotérmicos se realiza con otros parámetros físicos, como su potencial energético, que es función de la “entalpía” propia de cada sistema (tabla 16.1).

a) De roca caliente seca (incluidos los denominados sistemas estimulados), Son aquellos en los que, sin previa existencia de fluido (tan sólo una masa de roca a elevada temperatura), mediante técnicas de fracturación artificial e inyección de fluido, se consigue establecer un circuito geotérmico con inyección de agua fría y extracción de vapor, son utilizados para la generación de electricidad.

Sistemas de Clasificación de Recursos Geotérmicos		
Profundidad	Someros	
	Profundos	
Temperatura	Baja	<90 [°C]
	Intermedia	90-150 [°C]
	Alta	>150 [°C]
Fase fluida	Líquido	L
	Binario	L + V
	Vapor	V
Petrotermales	Sistemas Geotérmicos Mejorados	Enhanced Geothermal System (EGS)
	Roca Seca Caliente	Hot Dry Rock (HDR)
Entalpia	Baja	< 90 [°C]
	Intermedia	125-225 [°C]
	Alta	>225 [°C]
Otras		
*Hochstein,1990; Lee, 1996; LIAG,2017;		

Tabla 16.1. Sistemas de clasificación de Recursos Geotérmicos.

Una clasificación más exacta debe considerar no sólo el modelo geológico del yacimiento, sino el factor económico y tecnológico de viabilidad de proyectos además la demanda de la sociedad por energía eléctrica en suficiencia. Así, existen otros yacimientos cuya tecnología aún está en desarrollo, entre los que es pertinente señalar:

- En rocas que no se encuentran completamente solidificadas: áreas de vulcanismo reciente, donde existen rocas en estado de fusión o parcialmente solidificadas, a las que se les puede extraer energía.
- En condiciones hipercríticas: las condiciones termodinámicas del fluido geotérmico se sitúan por encima del punto crítico.
- Foco caliente (Flujo), situado en áreas inestables de la corteza, con flujos anómalos de calor.
- Reservorio o roca almacén permeable: localizada entre 1.5 - 2 [km], que permite la circulación de fluidos capaces de extraer el calor contenido.
- Capa de roca impermeable: actúa como sello y no permite el movimiento de los fluidos contenidos en la roca almacén, evitando la disipación de la energía (en general existen pequeños escapes de fluido a la superficie que dan origen a los indicios de existencia del yacimiento: geiser, fumarola, solfatara, fuente termal, manantiales fríos/calientes y mofetas (emanaciones frías de CO_2), etc.).

Es importante resaltar siempre el modelo tradicional del yacimiento geotérmico de alta temperatura ya que ilustra claramente las condiciones geológicas necesarias para la existencia de este tipo de recursos (figura 16.8).

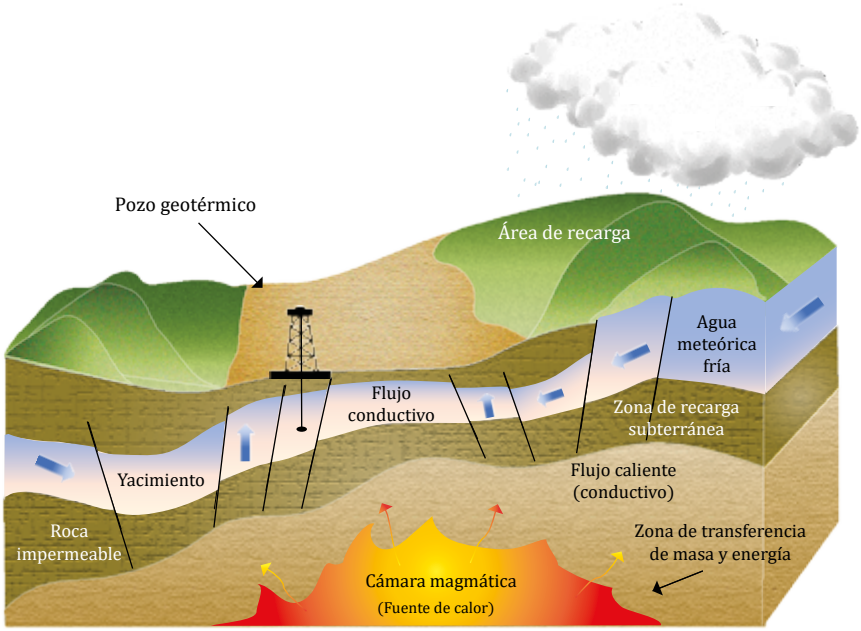


Figura 16.8. Yacimiento geotérmico convencional. Fuente: http://iga.igg.cnr.it/index.php.

Aunque en la actualidad se desarrolla tecnología para el uso de la energía geotérmica, el uso de este recurso natural es muy antiguo. El recurso geotérmico es un medio energético sustentable en el cual el agua funciona como elemento de transporte de calor. Las características termodinámicas y físico-químicas de los fluidos de cada yacimiento definen sus posibilidades y alternativas de aprovechamiento.

- Los de baja temperatura permiten el aprovechamiento directo del calor. El transporte del calor requiere de cierta infraestructura que en ocasiones resulta caro y con pérdidas energéticas importantes, por lo que preferentemente la demanda o el uso de la energía debe ser cerca al centro geotérmico. La cercanía es necesaria para que el circuito geotérmico (que actúa como la caldera del sistema de calefacción que se va a utilizar), está compuesto únicamente por dos pozos, uno de extracción y otro de inyección, así como de un intercambiador de calor. El resto es el sistema de superficie que prácticamente es un sistema convencional de distribución de calefacción. Además de los usos en calefacción de viviendas y locales, existen multitud de aplicaciones de tipo industrial en las que se necesita aporte de calor. La mayor parte están relacionadas con las industrias del sector agrícola y alimentario.
- Por otro lado, los de alta temperatura se aprovechan fundamentalmente para la producción de electricidad. Dependiendo de las características del fluido geotérmico se diseñará el tipo de planta precisa para la generación eléctrica.

16.2 Parámetros geológicos, geofísicos y geoquímicos para la evaluación de recursos geotérmicos

16.2.1 Parámetros geológicos

El estudio de los materiales de la Tierra y cómo éstos cambian en el tiempo es fundamental durante la exploración de un sitio con probabilidades de existencia, a una determinada profundidad, de un yacimiento geotérmico. Los parámetros geológicos de campo, además de los petrofísicos, están asociados al ambiente geodinámico en donde están emplazadas las anomalías de flujo de calor y los recursos geotérmicos.

En la teoría de la Tectónica de Placas, de los cuatro ambientes geodinámicos: a) Márgenes convergentes (subducción), b) Márgenes Divergentes (apertura o rifting), c) Sistemas Transformantes (desplazamiento horizontal) y, d) Límites de Placas/Cratones, en tres de estos se desarrollan anomalías termales. Un porcentaje elevado está correlacionado con arcos volcánicos en ambiente continental y magmatismo predominantemente félsico o intermedio (a), siendo los recursos que mejor se conocen; otro porcentaje elevado corresponde a ambientes submarinos y magmatismo de afinidad oceánica medianamente conocidos por las fumarolas submarinas (b); y solo un pequeño porcentaje corresponde a entornos donde fallas laterales regionales (híbridos con subducción extinta) permiten magmatismo focalizado de composición intermedia (c).

Ejemplos de los primeros son Los Humeros (Caldera), La Primavera (Caldera), Cerritos Colorados (intrusivo) y Los Azufres (Caldera), de los segundos todo el hidrotermalismo submarino de las extensas Dorsales Oceánicas del Atlántico y Pacífico. Cerro Prieto (semi-graben) en el cortejo de fallas laterales del Sistema de San Andrés y el de Las Tres Vírgenes, en Baja California, así como el hidrotermalismo submarino en la Cuenca de Wagner se asocian al entorno híbrido (c).

La prospección regional inicia con la obtención de la documentación previa, la cartografía y mapas geológicos que muestren afloramientos de roca y posibles edades, columnas estratigráficas y perfiles geológicos que ayuden a ordenar en orden cronológico los distintos eventos. De la misma manera, es necesaria información litológica, vulcanológica, petrográfica, estructural (fallas, fracturas, campos de esfuerzos), topografía e indicios de actividad hidrotermal.

Una vez determinado el sitio donde se tiene mayor factibilidad de encontrar el yacimiento productor (**caracterización del sitio**), se pasa a una exploración a mayor detalle, siendo indispensable, la identificación de estructuras activas que permiten la circulación del fluido geotérmico. A través de tales discontinuidades se favorece la interacción salmuera-roca y se emiten fases volátiles (CO_2, H_2S, SO_2, Hg, He, Rd y B) hacia la atmósfera. En algunos casos se obtiene información radiométrica (emisión de radiación térmica) y mapeo del suelo a escala local.

Es de particular interés la caracterización de manifestaciones superficiales con halos/aureolas de alteración indicativas de la existencia de actividad hidrotermal y de menor a mayor temperatura a profundidad. La génesis de minerales de alteración (secundarios o de neoformación) son posteriores a la de la roca que los contiene y son consecuencia de la interacción de fluidos a altas presiones o temperaturas con la roca encajonante y representan condiciones de estabilidad actual. La variación mineralógica de alteración hidrotermal depende de la composición de la roca original y de la concentración iónica de la salmuera hidrotermal.

Normalmente estas fases de alteración son de grano muy fino o se componen de minerales arcillosos, por lo que los estudios de petrografía con microscopia de luz transmitida y difracción de rayos X se complementan con microscopía tanto de luz reflejada (mineragrafía) y electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

Mientras en algunos campos los patrones de alteración son relativamente simples, en otros tiende a ser bastante compleja. Por ejemplo, en el CG-Cerro Prieto se divide en la zona somera de sílice-epidota sin carbonatos y una zona más profunda de transición de sílice-epidota con carbonato (Camacho Hernández, 2009); en cambio en el CG-Los Humeros el régimen hidrológico y condiciones de separación de fases (ebullición) han provocado la generación de minerales del grupo de la clorita, epidota, cuarzo, calcita, leucoxeno y pirita además de minerales arcillosos, biotita, minerales del grupo de las zeolitas, anhidrita, anfíbol, granate, diópsida y wollastonita (Izquierdo, et al., 2008).

El reto en la correcta caracterización de sitio de mayor favorabilidad ha llevado a la implementación de técnicas espectroscópicas en la región del Infrarrojo de Onda Corta (SWIR, por sus siglas en inglés), ya sea en equipos portátiles o montados en drones, avionetas o sondas satelitales fortaleciendo su ubicación. Tales estudios se complementan con la composición química e isotópica de las manifestaciones termales para conocer el origen de los fluidos, inferir temperaturas a profundidad, determinar el potencial corrosivo o incrustante de los fluidos y establecer la relación de los fluidos hidrotermales con la hidrología e hidrogeología de la zona.

Así se construye la base para la elaboración de modelos geológicos preliminares del subsuelo, que sirven de guía para la delimitación del sitio de pozos exploratorios (figura 16.9).

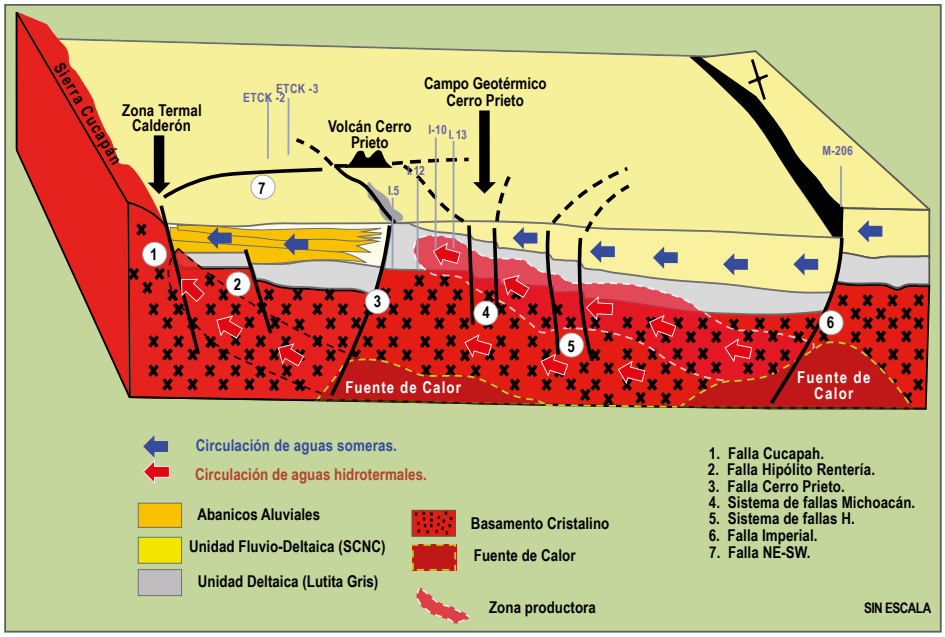


Figura 16.9. Modelo Geológico, Campo Geotérmico Cerro Prieto. Tomado de Gallardo, et. al., 2012.

La eficiencia en el patrón de flujo para la explotación sustentable y el monitoreo de la evolución de los recursos geotérmicos requiere de una serie de parámetros petrofísicos específicos. De entre estos la porosidad y permeabilidad del yacimiento, que deberá asociarse a la disponibilidad de recarga natural de agua en los alrededores del mismo.

Dado que cada sistema geotérmico posee parámetros específicos, la adecuada descripción del contexto geológico permitirá no sólo comprender el mecanismo de flujo, sino la generación de modelos (estáticos o dinámicos) que favorezcan su adecuada explotación o uso. Entre los parámetros más relevantes que deben ser evaluados y que favorecen la existencia de anomalías geotérmicas (LIAG, 2017) se encuentran:

1) Parámetros termofísicos

   Temperatura: $\boldsymbol{T}$ [K]

   Conductividad térmica: $\boldsymbol{\lambda}$ [W m^{-1} K^{-1}]

   Capacidad calorífica especifica: $\boldsymbol{c}$ [J kg-1 K^{-1}]

   Densidad de Flujo de calor: q [W m^{-2}]; $q = \lambda * grad\ T$,

   donde el gradiente de temperatura **T** [K m^{-1}]

2) Parámetros hidráulicos

   Permeabilidad: $\boldsymbol{K}$ [m^2]

   Viscosidad $\boldsymbol{\mu}$ [N·s·m^{-2}]

   Densidad $\boldsymbol{\rho}$ [kg/m^3]

   Conductividad hidráulica: $\boldsymbol{k_f}$ [m s^{-1}]

Los fundamentos termodinámicos que valen para comprender el comportamiento del fluido geotérmico son la energía interna [$\boldsymbol{e_f}$] y la entalpía específica [$\boldsymbol{h}$ [kJ/kg]] de la fase fluida que, junto con los parámetros variables de temperatura [T], presión [$\boldsymbol{p}$], densidad [$\boldsymbol{\rho_f}$] y entropía [$\boldsymbol{s_f}$], describen los intercambios de energía de cualquier tipo de fluido ***f*** contenido en la roca porosa o en acuíferos (Suárez-Arriaga, 2017).

De esta manera, la primera Ley de la Termodinámica para cualquier fluido queda definida por la ecuación:

$$Vf = \frac{1}{\rho f} \mathrm{ef}(\mathrm{v}f.sf) \Longrightarrow p = \frac{\delta ef}{\delta \mathrm{v}f}, T = \frac{\delta ef}{\delta sf} \quad \Leftrightarrow \frac{\delta ef}{\delta \mathrm{v}f} = -pdvf + Tdsf$$

Donde:

$-pdvf$ es el trabajo mecánico hecho por el fluido y

Tdf es el calor diferencial extraído o recibido por el volumen diferencial dvf.

El desarrollo completo de las propiedades termodinámicas del agua geotérmica está excelentemente desarrollado por Suárez-Arriaga (2017).

Las propiedades de viscosidad, densidad de un fluido geotérmico y permeabilidad del sistema de flujo están relacionadas con la conductividad hidráulica de acuerdo con la relación:

$$kf = K\left(\frac{p\,g}{\mu}\right)$$

Siendo g la aceleración de la gravedad ***g*** = 9.81 [m/s^2].

La conductividad hidráulica dependerá, a su vez, del caudal Q (cantidad de agua por unidad de tiempo) que pasa a través de determinada área ***A*** [m^2] bajo un gradiente hidráulico ***i*** [adimensional]

$$kf = \frac{Q}{iA}$$

donde ***Q*** [m^3 s^{-1}] es el caudal que circula por [m^2] de sección.

El gradiente hidráulico ***i*** será dh/dl expresado en incrementos infinitesimales

Empleamos el término “gradiente” para referirnos al incremento de una variable entre dos puntos del espacio, en relación con la distancia entre los puntos considerados. Si la variable estudiada fuera la altitud de cada punto, el gradiente sería la pendiente entre los dos puntos considerados. Tal concepto deriva de la Ley de Darcy:

$$q = -K\frac{dx}{dl}$$

El signo negativo (-) en la ecuación se debe a que, siendo el caudal una magnitud vectorial, la dirección es hacia dh decrecientes; esto es, dh es negativo y, por tanto, el caudal de flujo será positivo.

En operaciones de producción tales parámetros sirven para comprender los mecanismos inducidos en la caída de presión del sistema, condicionados por recarga de agua de baja temperatura en las proximidades del campo, lo que provoca un abatimiento gradual en la entalpía del fluido producido (Rodríguez, Rodríguez, 2011).

Este mecanismo se conoce como flujo cruzado y es ocasionado por el paso del fluido del yacimiento de una a otra formación permeable a través del pozo, pudiendo determinar si es ascendente (P_2>P_1) o descendente (P_1>P_2), aplicando la ecuación de Bernoulli.

La ecuación considera que “la energía mecánica en un punto depende de tres componentes: 1) Cinético: es la energía debida a la velocidad que posee el fluido; 2) Energía de flujo: es la energía que un fluido contiene debido a su presión; y 3) Potencial gravitacional: es la energía debido a la altitud o elevación a la que está el fluido además de la componente de pérdida de presión por el efecto de la fricción H_f” (Rodríguez Rodríguez, 2011):

$(\rho V_1^2 / 2g) + P_1 + \rho g h_1 = H_f + (\rho V_2^2 / 2g) + P_2 + \rho g h_2$

Subíndices 1 y 2 = condiciones en los estratos somero y profundo, respectivamente.

Siendo:

- $\rho_{(H2O)}$ = densidad del fluido
- V = velocidad del fluido en el punto considerado
- P = presión del fluido
- g = aceleración gravitacional
- h = altura en la dirección de la gravedad, desde un punto de referencia
- Hf = caída de presión debida a la fricción del fluido durante su recorrido entre los puntos analizados

Otro parámetro fundamental en la evaluación de zonas alojando recursos geotérmicos es la conductividad térmica **k**. Su determinación es importante dado que el **gradiente de temperatura dT/dx** multiplicado por el área **A,** a través del cual se transfiere el calor es equivalente al calor transmitido por conducción en la dirección **x** por unidad de tiempo (**T**) $\mathbf{q_k}$,

$$q_k \alpha A\ dt/dx$$

El flujo de calor dependerá de la conductividad térmica **k** [W/m K], que es la propiedad física del medio, por lo que se define la Ley de Conducción de Fourier:

$$q_K = -kA\ dt/dx$$

Parámetros adicionales a considerar:

- Flujo de calor [J/s];
- Diferencial de presión hidráulica
- Gradiente térmico [° C] / distancia (profundidad)
- Conductividad térmica k [W/m K]
- Perfil presión vs temperatura

3) Propiedades químicas y físicas de fluidos

Estos datos paramétricos deberán servir para futuras pruebas y modelación integrando, además de (LIAG, 2017):

3.1) Pruebas hidráulicas (de bombeo o pozo). Estas pruebas normalmente se acotan a la medición del nivel de agua o presión de determinados pozos, por lo que se deberán tomar en consideración las influencias específicas del entorno de cada uno (LIAG, 2017).

- Porosidad total ***n*** [adimensional]. Relación entre el volumen de poros presentes en la roca y su volumen total.

- Porosidad efectiva $\mathbf{n_f}$ [adimensional]. Porcentaje de la porosidad total ***n*** que contribuye al flujo de fluido.

Bajo condiciones ideales y una vez que existen pozos de gradiente geotérmico o exploratorios de detalle se pueden aplicar técnicas geofísicas de medición que incluyen, entre otros registros los de:

- Temperatura
- Rayos gamma
- Calibre (geometría e inclinación del pozo)
- Densidad (fuente artificial de rayos gama)
- Acústicos
- Caudal

4) Modelación de acuíferos

La generación de modelos de acuíferos (estáticos o dinámicos) es compleja y se sustenta en parámetros hidrogeológicos y datos de campo; más aún cuando existen anomalías térmicas profundas que generan modificaciones en los patrones de flujo. Al ser zonas productivas sometidas a extracción, el grado de complejidad requiere de especialistas geofísicos y matemáticos con sólidas bases de modelación numérica y uso de software especializado (i.e.: GMS y paquete interno de Modflow. Este perfil requiere conocimiento y habilidad para la integración de vasta información para, a partir de modelos iniciales, actualizar tanto el sistema productivo como las proyecciones en tiempo del campo geotérmico.

Considerando que la duración de un estudio geotérmico, desde su inicio hasta la puesta en marcha de plantas para generación de electricidad puede ser de entre 10-15 años, la elaboración de modelos es progresiva. Garciadiego-Martínez y colaboradores han desarrollado una metodología para la elaboración de modelos conceptuales de sistemas geotérmicos que involucran todo el conocimiento requerido para culminar en los denominados modelos conceptuales integrados MCI. (Modelos conceptuales integrados) (figura 16.10).

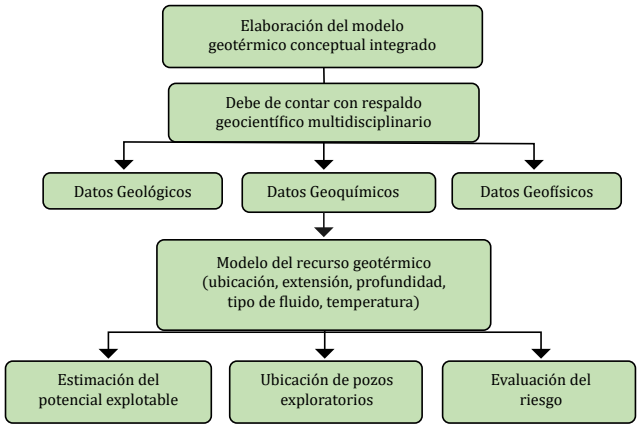


Figura 16.10. Esquema de elaboración de un modelo conceptual integrado. Fuente: Garciadiego-Martínez, et al., 2016. Metodología para la elaboración de un modelo conceptual a partir de datos geológicos, geofísicos y geoquímicos en la fase de reconocimiento y prefactibilidad de un proyecto geotérmico. Revista Geotermia Vol. 29, Núm. 2 julio- diciembre.

La integración de todos los datos acopiados acerca de una zona de interés geotérmico debe ser simultánea y necesariamente complementada con estudios hidrogeológicos y geofísicos, incluso durante etapas posteriores de producción a largo plazo.

En el caso de los yacimientos EGS (Sistemas Geotérmicos Mejorados, por sus siglas en inglés), el grado de conocimiento es tan especializado que la productividad del sistema se estimula por medio de inyección de agua a presión para aumentar las anchuras de los sistemas de fracturas profundas (figura 16.11). Un ejemplo similar ha permitido el monitoreo y caracterización del fracturamiento de EGS por medio de imágenes microsísmicas en intervalos temporales acotados, gracias a subvenciones que el Departamento de Energía (DOE) de los Estados Unidos de América ha otorgado a empresas privadas (Petrolern LLC y su subcontratista FACT Inc.) (Jorquera, 2021). Por supuesto que tal implementación requiere de muy detallados estudios hidrogeológicos para conocer las condiciones de acuíferos profundos y un esquema normado de monitoreo legalmente establecido.

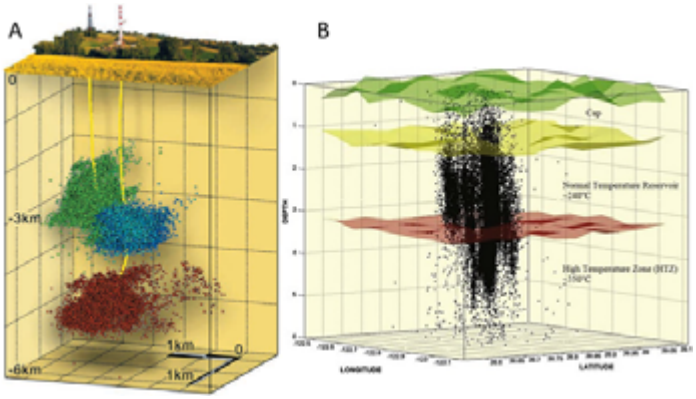


Figura 16.11. A) Imagen microsísmica provocada por inyección de agua a presión del EGS de Soultz-sous-Forêts (Francia). Fuente (LIAG, 2017); B) Imagen microsísmica en intervalo (ventana) de tiempo acoplando conocimientos de geofísica y geomecánica de EGS. Fuente: https://www.piensageotermia.com/subvencion-de-la-oficina-de-tecnologias-geotermicas-para-el-monitoreo-de-fracturas-en-sistemas-geotermales-egs/?utm_source=Lista+de+Piensa+en+Geotermia&utm_campaign=28319959a4-RSS_EMAIL_CAMPAIGN&utm_medium=email&utm_term=0_a42515e818-28319959a4-415230397

En el caso de los sistemas geotérmicos convencionales, los estudios de sísmica pasiva están enfocados en el conocimiento de los efectos asociados con la productividad de los campos. Lermo y colaboradores han realizado una compilación de los principales campos operativos en México concluyendo que una gran cantidad de fenómenos telúricos está relacionada con estructuras regionales y que el efecto negativo asociado con la producción es, comparativamente, mucho menor (figura 16.12).

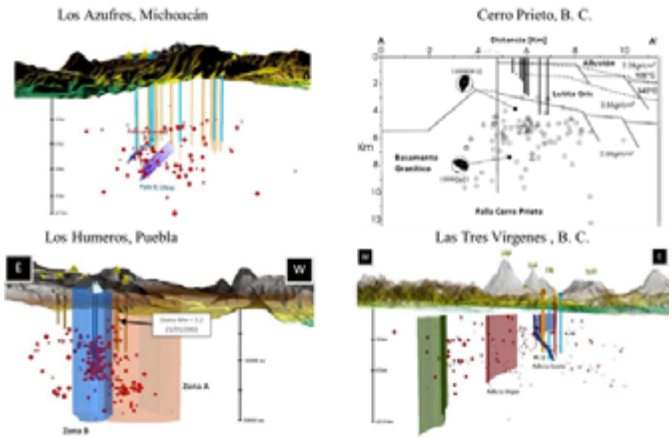


Figura 16.12. Compilación realizada por Lermo, et al (2011) de la microsismicidad de los 4 principales campos geotérmicos de México. Fuente: Lermo et al., 2011. Sismicidad en los Campos Geotérmicos de México. II, UNAM.

16.2.2 Parámetros geofísicos

Los estudios de exploración son las herramientas con las cuales se obtiene información que ayuda a definir la zona y profundidad para la perforación y extracción de fluidos de un yacimiento geotérmico.

Una vez identificados y descritos los patrones de alteración de la roca (halos o zoneamiento mineralógico) y la profundidad a la que se espera encontrar el yacimiento productor, es indispensable el reconocimiento de las estructuras activas que emiten gases que indican la presencia de actividad hidrotermal a profundidad. Las perforaciones son parte fundamental para construir los pozos geotérmicos, los cuales pueden ser exploratorios (obtención de muestras de roca y fluidos) o para la explotación y generación de energía eléctrica, cuando ya se dispone de tecnología de conversión de energía térmica a energía mecánica, la que finalmente, habrá de generar energía eléctrica. Para definir la mejor zona donde realizar perforaciones, normalmente se utiliza el conocimiento conjunto de geología y geofísica.

El estudio de las propiedades físicas de las rocas, los suelos y el material que se encuentra entre ellos, es decir, aire (porosidad), agua y gases, complementa la etapa de exploración para darle dimensiones y condiciones de fronteras al modelo geológico. Mediante sondeos realizados en la superficie del terreno o a través de levantamientos aéreos se elaboran modelos uni -, bi - o tri -dimensionales de la distribución de dichos atributos en el subsuelo. Con estos resultados, se integra una interpretación geofísica junto con el modelo geológico del yacimiento.

Las propiedades de subsuelo sujetas a estos estudios son:

a) Propiedades eléctricas (métodos resistivos),
b) Densidad de los cuerpos (gravimetría),
c) Propiedades magnéticas (magnetometría)
d) Propiedades acústicas (sísmicas).

a) Métodos eléctricos

El Potencial espontáneo: mejor conocido como SP (por sus siglas en inglés), es un método pasivo, ya que registra una señal natural del terreno que, como ocurre con otros métodos, y como su nombre lo indica, no es provocada deliberadamente. Consiste en medir el potencial natural del terreno mediante un par de electrodos y un voltímetro. Las variaciones naturales del potencial, son atribuidas a fenómenos electroquímicos del subsuelo. Los resultados indican que los valores de potencial en zonas geotérmicas

son relativamente grandes debido a la alteración de minerales arcillosos que sirven de capa al yacimiento. Este método puede ser muy útil en las etapas tempranas de la exploración y prospección de campos geotérmicos.

Medición de la resistividad o conductividad del terreno

La medida de resistividad de la parte más superficial de la corteza terrestre varía de un lugar a otro en un rango de 1100 [ohm-m] a 10^{-1} [ohm-m]. Las bajas resistividades están asociadas con la presencia de agua y con alteraciones hidrotermales y, en menor porcentaje, a la existencia de sulfuros metalíferos. La conductividad es el valor inverso de la resistividad. Sus unidades son [S/m] (Siemens sobre metro).

Estudios realizados muestran la existencia de anomalías de baja resistividad asociadas a los yacimientos geotérmicos. Esto se debe a la alteración de minerales arcillosos que se localizan en la parte superior de los yacimientos, así como en las zonas de descarga natural del fluido geotérmico. Para medir la resistividad del subsuelo se aplican métodos eléctricos y métodos electromagnéticos.

Los sondeos eléctricos verticales (SEV) (tipo Schlumberger), son los más usados en prospección geotérmica y solamente se implementan para obtener resolución de las capas superficiales. Se ocupa un par de electrodos para introducir una señal de corriente eléctrica variable de muy baja frecuencia, considerada como una corriente directa, y se desestiman los fenómenos de inducción magnética. Otro par de electrodos sirve para medir las variaciones del voltaje producidas por la corriente. Esta señal de voltaje se traduce, mediante el uso de las leyes de la electricidad y magnetismo, en una medición de la resistividad aparente del terreno.

En el campo, normalmente se realizan sondeos a lo largo de líneas predeterminadas, en direcciones perpendiculares, abriendo sucesivamente el espacio entre los electrodos para lograr mayor penetración de la corriente en el subsuelo. Con los datos obtenidos se construyen curvas de resistividad vs abertura de los electrodos. Mediante procedimientos matemáticos (de inversión), se transforman las curvas de resistividad aparente vs abertura electródica, en curvas de resistividad vs profundidad.

Por lo general, una vez que se tiene la curva de resistividad aparente del sondeo, se aplica la inversión de Occam, para obtener el perfil de resistividad en función de la profundidad. Este algoritmo de inversión se fundamenta en el criterio de obtener un modelo de capas que sea lo más simple y suave posible, sin que se introduzcan demasiadas capas o se pierdan rasgos importantes del sondeo. Además, no se requiere la propuesta de un modelo previo de capas para iniciar el algoritmo, como en otras técnicas, lo cual evita el introducir rasgos arbitrarios a la interpretación del sondeo. Con estas curvas se construyen secciones verticales de resistividad y planos de isovalores de resistividad a diferentes profundidades (figuras 16.13 A y B).

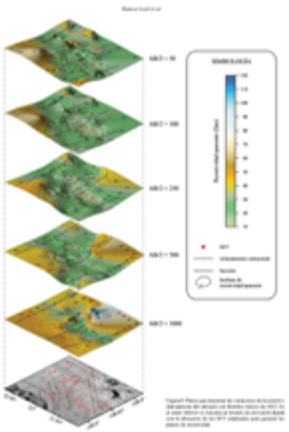


Figura 16.13. A. Planos que muestran las variaciones de la resistividad aparente del subsuelo con distintos valores de AB/2. En el panel inferior se muestra un modelo de elevación digital con la ubicación de los SEV empleados para generar los planos de resistividad. Tomado de Gerardo Hiriart Le Bert. (2011). Evaluación de la Energía Geotérmica en México. Cdmx. Informe para el Banco Interamericano de Desarrollo y la Comisión Reguladora de Energía.

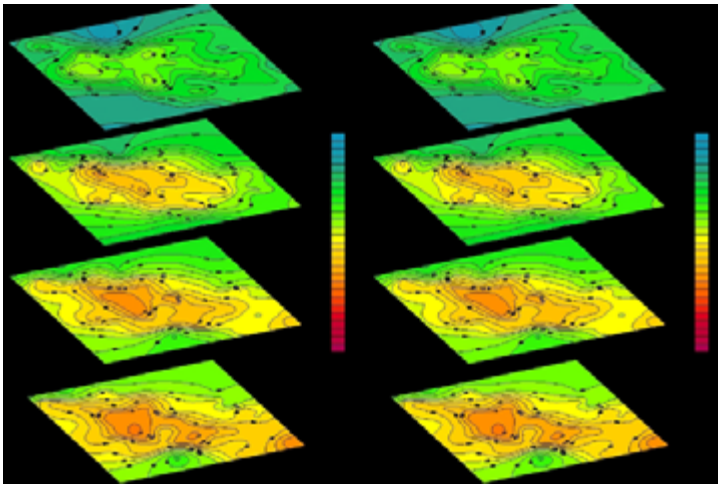


Figura 16.13. B. Mapas de resistividad verdadera con inversión 1-D y 2-D. Tomadas de Molina, et al., 2006. Exploration of the geothermal reservoir of Cerritos Colorados, Jal., Mexico, using 1-D and 2-D inversion of resistivity data. Geotermia, Vol. 19, No. 1.

Sondeos dipolo-dipolo. En éstos, los electrodos de corriente y los electrodos de medición del voltaje mantienen una misma abertura entre ellos. Lo que varía es la distancia entre ambos pares de electrodos, en múltiplos de la separación entre electrodos, a lo largo de la línea de sondeo. Este arreglo es especialmente útil para detectar variaciones laterales de la resistividad.

Los sondeos transitorios electromagnéticos (TEM), están fundamentados en las leyes de inducción electromagnética. De conformidad con éstas, una corriente eléctrica variable induce un campo magnético y, viceversa, un campo magnético variable, induce una corriente eléctrica. El arreglo de un sondeo TEM consiste en tender en el terreno un cable que forma un loop (rizo), por el que se hace pasar un pulso de corriente eléctrica, el cual genera un campo electromagnético primario. Al momento de interrumpir el pulso, se generan corrientes eléctricas de inducción secundarias en el subsuelo, junto con su campo magnético asociado. Mediante una bobina receptora, que previamente es instalada en medio o al lado del loop, se detecta el decaimiento del campo magnético secundario (figura 16.14).

Las corrientes y los campos magnéticos secundarios decaen en fracciones de segundo debido a su instantánea difusión a través del material del subsuelo. La tasa de difusión y, por ende, la curva de decaimiento contra el tiempo, dependen, entre otras cosas, de la resistividad de la formación. Con la curva de decaimiento del campo magnético vs el tiempo, aplicando las leyes de la inducción y técnicas matemáticas de inversión, obtenemos curvas de resistividad vs profundidad. Este procedimiento es conocido como *cambio del dominio del tiempo a dominio de la profundidad*.

El sondeo TEM permite obtener una mejor resolución lateral de los cambios de resistividad, valor muy importante en la prospección geotérmica.

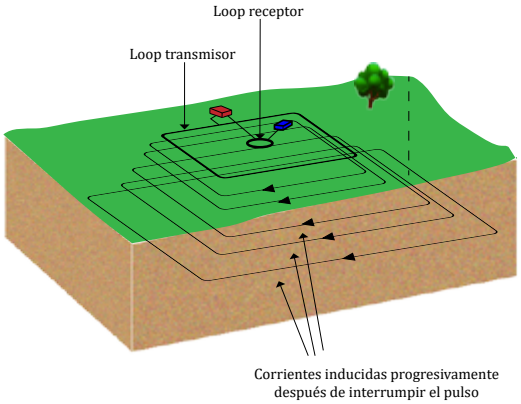


Figura 16.14. Sondeo electrónico electromagnético, modificada de Gerardo Hiriart Le Bert. (2011). Evaluación de la Energía Geotérmica en México. Cdmx. Informe para el Banco Interamericano de Desarrollo y la Comisión Reguladora de Energía.

Los sondeos audiomagnetotelúricos (AMT) y magnetotelúricos (MT), consisten en la medición de los campos electromagnéticos (EM) naturales, de frecuencias diferentes, en la superficie del terreno. Estos campos son generados por corrientes naturales que circulan por el subsuelo. El objetivo es conocer la estructura eléctrica del subsuelo.

En este método de investigación pasivo, el espectro de frecuencias medidas va de $1x10^4$ a $1x10^{-2}$ [Hz]. Las frecuencias mayores se ubican cerca de la superficie (< 2 [km]) y las menores a mayor profundidad (2 a 10 [km] o más). En cada sondeo son medidos los componentes horizontales (x, y) de los campos eléctrico y magnético, así como la componente vertical del campo magnético. El equipo de campo debe incluir magnetómetros con capacidad para registrar el rango de frecuencia requerido por el estudio, así como pares de electrodos colocados en el sitio para registrar el campo eléctrico, con un arreglo adecuado, además de amplificadores y filtros de señal, registradores digitales y equipo de procesado (figura 16.15).

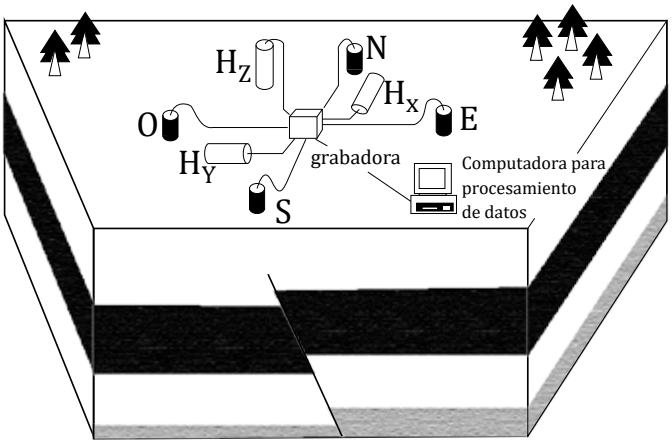


Figura 16.15. Sondeo magnetotelúrico, modificada de Gerardo Hiriart Le Bert. (2011). Evaluación de la Energía Geotérmica en México. Cdmx. Informe para el Banco Interamericano de Desarrollo y la Comisión Reguladora de Energía.

Los métodos TEM y MT son empleados para reconocer y describir la estructura eléctrica del subsuelo; entre ambos, el MT tiene una mayor capacidad de penetración.

La tomografía eléctrica, consiste en la obtención de imágenes detalladas de la estructura eléctrica del subsuelo. Para ello, se utiliza un arreglo de electrodos en forma de dipolos tendidos sobre el terreno o introducidos en pozos. Así es medido el potencial eléctrico. Los datos obtenidos son procesados mediante técnicas de inversión para obtener las imágenes deseadas. Para obtener mayor información acerca de la distribución de los materiales a profundidad es necesario una gran densidad de sondeos en el área que se desea prospectar.

b) Métodos gravimétricos

Estos métodos se fundan en la observación experimental de la intensidad del campo gravitacional de la superficie terrestre, considerando sus pequeñas variaciones. Esas diferencias en densidad pueden ser detectadas con instrumentos de alta precisión y son definidas como *anomalías gravimétricas*. Su origen se encuentra en las variaciones en la distribución de la masa de la corteza terrestre debidas a rasgos litológicos y/o estructurales. La intensidad promedio del campo gravitacional (en su componente vertical) de la tierra está dada por la expresión:

$$g = G * M_t/R_t^2$$

Donde G es la constante de gravitación, Mt la masa de la Tierra y Rt, su radio. A nivel del mar, en el Ecuador, tiene un valor de 9,780326771 [m/s^2], según el World Geodetic System 1984 (WGS-84).

Siempre debe haber una referencia universal con la cual comparar las mediciones de campo, para lo cual es necesario definir una superficie equipotencial del campo gravitacional. Esta superficie es denominada *geoide* y coincide, con la superficie de los océanos y su prolongación virtual en los continentes. En el cálculo del *geoide*, se considera el hecho de que la Tierra no es una esfera perfecta, sino un elipsoide achatado

por los polos. Igualmente, se toma en cuenta la fuerza centrífuga debida a la rotación. Esta fuerza depende de la latitud y actúa en sentido contrario a la fuerza gravitacional.

Los resultados de la técnica de gravimetría dependen del espaciamiento y densidad de la red de puntos de medición, a menor espaciamiento y mayor densidad de puntos, serán mayores, la resolución y la profundidad de penetración, aunque el costo se elevara substancialmente. Por esta razón es aconsejable para reconocimientos superficiales de los primeros metros del subsuelo (Garciadiego-Martínez, et al., 2016).

Es indispensable realizar un levantamiento topográfico de precisión de manera simultánea, para, en su caso, corregir los valores de gravedad leídos, en un mismo nivel de referencia, dado que los gravímetros miden la componente vertical de la intensidad del campo gravitacional del sitio muestreado. El *geoide* de referencia aceptado oficialmente en México es el WGS-84, el cual incluye los parámetros que definen la forma del elipsoide, la velocidad angular, la masa del elipsoide y un modelo gravimétrico detallado. El marco de referencia WGS-84 es consistente con el International Terrestrial Reference Frame 1992 (ITRF-92), que se usa en los levantamientos topográficos.

Los datos de campo, para ser interpretados adecuadamente deben ser corregidos de modo tal que los valores de gravedad tengan una referencia normalizada. De otra manera, alguno o varios de estos efectos pueden ser dominantes e impedir que las anomalías sean observadas adecuadamente. Estas correcciones son:

a) Latitud
b) Altitud
c) Efecto Bouguer
d) Efecto topográfico
e) Mareas gravitacionales

Una vez realizadas estas correcciones se elabora el plano de anomalía de Bouguer, que es la base para el modelado y las interpretaciones (figura 16.16).

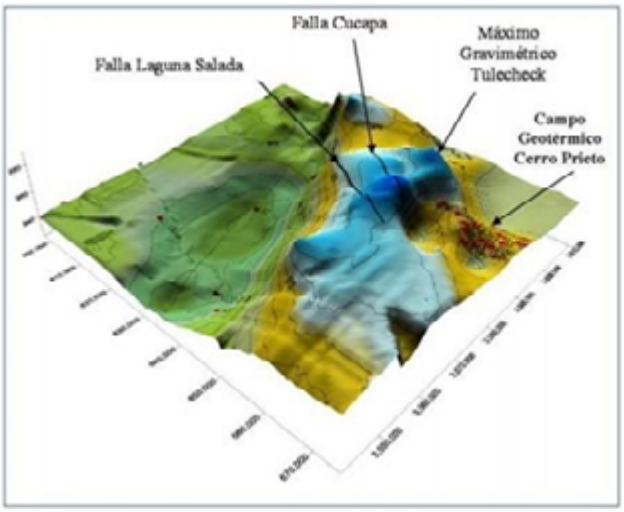


Figura 16.16. Plano de anomalías de Bouguer en Cerro Prieto, Laguna Salada y Tulecheck. Tomado de Álvaro Aguilar Dumas. (Julio - diciembre 2009). Áreas para exploración en los alrededores del campo geotérmico de Cerro Prieto, BC.Geotermia, 22, pp 2-9.

El modelado de las anomalías gravimétricas no tiene una solución exclusiva, por ello, una buena realización, dependerá del conocimiento geológico de la zona de estudio. Por ejemplo, densidades de litologías existentes en una localidad dada. Al final se obtiene un modelado que asemeja la imagen estructural del subsuelo y muestra, principalmente, fallas y contactos litológicos.

c) Métodos magnetométricos

La tierra posee un campo magnético generado por varias fuentes que, en la superficie, puede ser representado como un campo magnético bipolar. La composición de la corteza es importante en el contexto de la exploración de recursos naturales, la energía geotérmica, por ejemplo, debido a la presencia de concentraciones anómalas de minerales magnéticos, como la magnetita.

El campo magnético de la Tierra varía con el tiempo, pudiendo diferir en el lapso de un día a, incluso, miles de años. La polaridad del campo magnético también presenta inversiones en periodos que varían de miles a millones de años.

En la prospección geofísica se mide el campo magnético total de la superficie terrestre, sea mediante estaciones terrestres o a través de registros aéreos. En los levantamientos terrestres es importante definir, en función de la información que se desea obtener, el intervalo entre estaciones. Por otra parte, tanto en los levantamientos terrestres como en los aéreos, si la duración es larga, se requiere corregir la variación temporal del campo. Lo más sencillo es mantener un magnetómetro fijo en una estación base que registre las variaciones temporales, las cuales deberán ser sustraídas de las estaciones de observación.

Una vez elaborado el plano de intensidad del campo magnético total, es posible realizar varios procedimientos matemáticos (tratamiento de señales), semejantes a los aplicados a la anomalía de Bouguer. Estos procesos son propiamente operadores matemáticos (reducción al polo, señal analítica, etc.) que permiten resaltar las características (distribución lateral y geometría) de los materiales del subsuelo. Finalmente, se procede al modelado numérico (figura 16.17). El mapa refleja, esencialmente, variaciones de la susceptibilidad magnética de las rocas corticales y muestra en valores positivos áreas cordilleranas (horst) o anomalías asociadas con la presencia del basamento superficial. Los valores negativos se asocian con depresiones o cuencas tectónicas (graben).

El objetivo final de los estudios gravimétricos y magnetométricos es conocer la estructura bidimensional o tridimensional del subsuelo para identificar cuerpos cuyas características sean relevantes según la intencionalidad de la prospección. Por ejemplo, materiales intrusivos o cuerpos mineralizados.

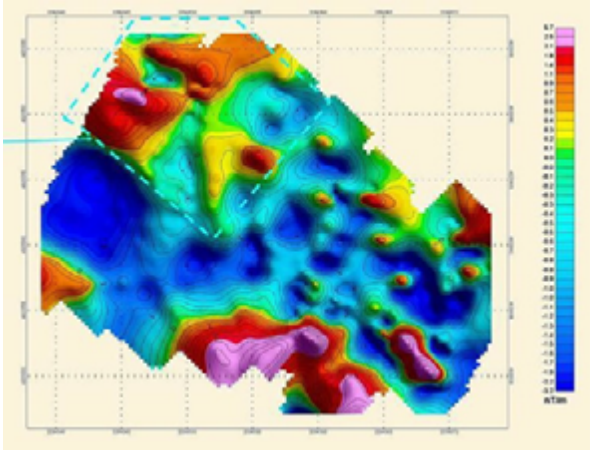


Figura 16.17. Mapa de intensidad total, tomado de Gerardo Hiriart Le Bert. (2011). Evaluación de la Energía Geotérmica en México. Cdmx. Informe para el Banco Interamericano de Desarrollo y la Comisión Reguladora de Energía.

d) Métodos sísmicos

La *prospección sísmica de reflexión* es empleada como herramienta básica en la prospección petrolera. Consiste en provocar, artificialmente, ondas sísmicas en el subsuelo mediante explosivos o vibradores. Al medir y registrar la componente reflejada de estas ondas, se extrae información valiosa acerca de la estructura del subsuelo. En geotermia, este tipo de prospección se ha usado escasamente, tanto por su costo, como porque en ambientes volcánicos no existen horizontes reflectores bien definidos.

El tipo de prospección más frecuentemente aplicado en geotermia es el registro de la microsismicidad natural del terreno, conocida como *sísmica pasiva*. Los movimientos tectónicos son producidos por el paso

de ondas elásticas a través de las rocas. Las ondas a su vez, son originadas por la liberación repentina de energía en el subsuelo, ya sea por el esfuerzo de una deformación liberada súbitamente, por una intrusión magmática o por colapso de una estructura geológica, entre otras causales.

Las ondas que se propagan a través de la masa de roca se clasifican primarias (P) y secundarias (S). Las ondas P son compresivas, similares a las del sonido, en las que el movimiento oscilatorio de las partículas sucede en la misma dirección que la propagación de la onda. En las ondas S la dirección del movimiento oscilatorio de las partículas es perpendicular a la dirección de propagación de la onda. Las ondas P viajan a mayor velocidad que las S, y en fluidos, las ondas S no se propagan.

La velocidad de propagación de la onda sísmica depende de las propiedades mecánicas de la roca como compresibilidad, rigidez, densidad, etc. Cuando la onda encuentra una interfase (contraste) entre rocas con diferentes propiedades, se refleja y refracta.

La actividad sísmica registrada mediante sismómetros y sismógrafos. Los equipos digitales de tres componentes (x, y, z) son los más adecuados para estudios exploratorios: sus sensores miden la velocidad del movimiento del terreno, la aceleración y son capaces de registrar sismos en un amplio rango de magnitudes. En los estudios de microsismicidad, es necesario la instalación de una red local con, mínimamente, seis estaciones, puesto que, para ubicar un sismo con suficiente exactitud, es necesario que se registre en, por lo menos, tres estaciones y que el epicentro sea localizado dentro del perímetro cubierto por la red.

Cuando se ha acopiado suficiente información, es posible la interpretación del mecanismo focal que produjo el sismo e inferir la geometría del plano de falla, conforme a la distribución de la dirección de llegada de las ondas P a la superficie del terreno.

Con datos de sísmica activa de reflexión y refracción y contando con un historial de microsismos, es posible diseñar un modelo tridimensional detallado de la distribución de velocidades de propagación de la onda en las rocas objeto del estudio. Este modelo de velocidades debe guardar, por supuesto, relación con la estructura geométrica del subsuelo (distribución litológica) y con las propiedades físicas de las rocas. Este análisis es conocido como *tomografía sísmica*, con la cual es posible conocer mejor la estructura tridimensional de un yacimiento geotérmico e, incluso, determinar los posibles cambios producidos por la explotación.

16.2.3 Parámetros geoquímicos

Las técnicas de prospección se cimientan en el reconocimiento de que, ocasionalmente, a través de fallas y/o fracturas, pueden fluir algunos elementos traza como el Hg, As, Sb (tabla 16.2), los cuales tienden a fijarse en el suelo donde hay abundancia de materia orgánica; o bien, puede tratarse, alternativamente, de elementos radiactivos, como el ^{222}Rd, cuya vida media es de 3.824 días, el cual emite al decaer, partículas alfa. Otros gases que pueden ser monitoreados en áreas geotérmicas son el CO_2, H_2S, B, CH_4 (tabla 16.3).

Estas técnicas pueden ser útiles en las etapas tempranas de la exploración geotérmica, cuando se pretende delimitar zonas específicas en una región de varias decenas o cientos de km^2.

Metal	Concentracón [mg/kg]	Campo Geotérmico
Au	0.012 - 0.04 0.4	Broadland Kaweraw
Ag	0.2 - 1.8 12	Broadland Kaweraw
As	120 - 4500 24000	Broadland Kaweraw
Sb	15 - 86	Broadland
Pb	0-1 -10	Broadland
Zn	0.2 -2.2	Broadland
Cu	1.7	Broadland

Tabla 16.2. Análisis de la composición de fluidos hidrotermales en distintos campos geotérmicos de Nueva Zelanda. Fuentes: Ritchie, 1961/1973; Weissberg, 1969/1979; Mann, et. al., 1986; Christenson, 1987; Simmons, 2001.

Al conocer la composición química del fluido (agua o vapor), es posible generar un modelo sobre su probable origen e inferir por qué tipos de rocas transitó, así como obtener una aproximación de las temperaturas de equilibrio y, por ende, información sobre la temperatura a profundidad del yacimiento.

La exploración regional y/o a semidetalle, posterior a la cartografía, los mapas geológicos y las imágenes geofísicas, involucra trabajos de campo en sitios específicos donde se observen y describan diferentes afloramientos de roca y los indicios de alteración y/o actividad hidrotermal (manifestaciones superficiales, áreas de alteración), información radiométrica (emisión de radiación térmica del suelo), así como el mapeo de emisión de gases del suelo (CO_2, H_2S, SO_2, Hg, etc.).

Fumarola	Temperatura Descarga [°C]	CO_2	H_2S	H_2	CH_4	N_2	O_2
PF-1	94.3	723	0.23	21	24	1.6	0
PF-3	95.3	163	0.03	0.4	0	29.8	6.6
PF-4	94.8	151	0.02	3.0	0.7	1.6	0
PF-6	94	2234	0.03	18	54	0	0
PF-9	95.7	225	0.01	0.9	0.2	1.8	0

Tabla 16.3. Composición de fumarolas en campos geotérmicos de Kenya. Valores en mmoles/kg. Fuente: Kipng'ok, y Nyamongo, 2013. Fumarole gas geochemistry of Paka geothermal prospect, north Rift, Kenya. Transactions - Geothermal Resources Council 37: 411-415.

Otra información importante que se obtiene de las rocas es la presencia de minerales cuya formación es posterior a la de la roca que los contiene: minerales secundarios que se forman cuando las litologías interactúan con otras rocas o fluidos a altas presiones o temperaturas. En la búsqueda de yacimientos geotérmicos, la presencia de ciertos minerales secundarios, llamados hidrotermales, indican, de manera indirecta, la temperatura a la cual estaban los fluidos que alteraron la mineralogía de la roca original.

El fluido contenido en un yacimiento geotérmico tiene una alta temperatura y un pH característico. Al encontrarse entre los espacios porosos que existen dentro de las rocas y porque en éstas existe una gama de minerales formadores de roca (rock forming minerals), las interacciones provocan un intercambio eficaz de los componentes químicos. Por tanto, el fluido de estos sistemas también contendrá una gran variedad de compuestos iónicos disueltos, los cuales, en su trayecto hacia la superficie, podrán mezclarse, disolverse o precipitarse.

El trabajo geoquímico consiste en tomar muestras de agua, gases, vapor y material de alteración para su posterior análisis e interpretación en el laboratorio. Los protocolos están normados y son específicos dependiendo del tipo de muestra. Igualmente, durante la exploración geoquímica, también se lleva a cabo la identificación de la composición química e isotópica de los fluidos hidrotermales para conocer su origen, inferir temperaturas a profundidad, establecer la relación de los fluidos con la hidrología e hidrogeología de la zona y determinar, incluso, su potencial corrosivo o incrustante.

Las muestras líquidas son empleadas para el análisis de elementos mayores y menores (Cationes: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}; Aniones: SO_4^{2-}, HCO_3-, Cl^-), SiO_2, pH, conductividad eléctrica (CE), Li^+, Rb^+, Cs^+, As (total), NH_4^+, F^-, B, H_2S, además de algunos compuestos moleculares en la fase volátil como H_2O, H_2S, SO_2, CO_2, así como de isótopos estables (principalmente hidrógeno y oxígeno). A las muestras de material de alteración se le practican análisis químicos y mineralógicos (fluorescencia y difracción de rayos x (XRD), microscopio electrónico de barrido (SEM), análisis espectral en infrarrojo de onda corta (SWIR-S). Los resultados de la determinación de la composición química de un fluido geotérmico dependen de una gran

variedad de factores, pudiendo ser, incluso, muy distintos, composicionalmente, entre campos de un mismo sistema geotérmico.

Tales análisis permiten no sólo clasificar la salmuera hidrotermal en diagramas ternarios, donde cada vértice está asociado con las concentraciones medidas (Cl-SO_4-HCO_3, Na-K-Mg, etc.), sino también el grado de equilibrio termodinámico y geoquímico entre el fluido, los minerales formadores de roca a profundidad y los productos de alteración.

Los resultados de los análisis permiten también aplicar ecuaciones matemáticas (geotermómetros) para estimar los valores de temperatura profundos. Entre estos elementos se miden, preferencialmente, las concentraciones de boro, litio, rubidio, cesio, arsénico y mercurio. La importancia de los halógenos radica en su alta reactividad y en la propiedad que tienen para generar enlaces con determinados elementos como el Au y el Hg. Los elementos pesados o del grupo de las tierras raras (REE, por sus siglas en inglés) en cantidades traza también son determinados por técnicas analíticas específicas.

El muestreo de agua y gases para análisis isotópico, aunque similar al muestreo para análisis químicos de agua subterránea, requiere de protocolos detallados para conservación de las muestras. Los isótopos estables del hidrógeno (H, D), oxígeno (^{16}O, ^{18}O), del carbono (^{12}C, ^{13}C) y del azufre (^{32}S, ^{34}S) son elementos ligeros que abundan en la naturaleza y su movilidad es elevada ya que se encuentran en muchas reacciones y cambios de fase. Esto los hace muy útiles como trazadores de los procesos naturales. Sólo en determinadas circunstancias se puede solicitar la determinación de isótopos radiogénicos de helio (^{3}He, ^{4}He).

Las propiedades fisicoquímicas de los isótopos de un mismo elemento son muy semejantes, puesto que la configuración electrónica de las moléculas es similar. Sin embargo, debido a la diferencia de masa atómica, la energía vibracional de las moléculas es un poco diferente para cada isótopo, siendo ligeramente mayor para el isótopo de menor masa. Por ejemplo, el ^{16}O posee una energía vibracional mayor que el ^{18}O. Como consecuencia, las propiedades fisicoquímicas varían ligeramente entre los isótopos de un mismo elemento. Así, la presión de vapor del D y del ^{18}O es menor que la del H y del ^{16}O, por lo que, durante el proceso de evaporación, estos isótopos ligeros fraccionan hacia la fase de vapor con una tasa proporcionalmente mayor que la de los correspondientes isótopos pesados (D y ^{18}O). El resultado es que, en la fase vapor, habrá una proporción mayor de isótopos ligeros que en la fase líquida remanente. Este fenómeno es conocido como *fraccionamiento isotópico*. Debido al fraccionamiento isotópico, la abundancia natural de los isótopos estables ligeros varía en los materiales de la corteza terrestre, en el agua aire e incluso en el agua estructural de fases mineralógicas.

La composición isotópica de una muestra se expresa en unidades *delta por mil* ($\delta‰$), las cuales representan el mayor o menor contenido del isótopo pesado con respecto a un patrón universal de referencia. La composición isotópica del agua proporciona información acerca de su origen y de su historia en el ciclo hidrológico. Las aguas geotérmicas asociadas a cuerpos magmáticos poseen una composición isotópica característica.

Los cambios de fase, las reacciones de precipitación y disolución (que son reacciones de intercambio molecular) y las de oxidación y reducción, son los principales procesos naturales en los que ocurre el fraccionamiento isotópico. Esto es, la proporción original de isótopos ligeros y pesados de un mismo elemento varía en los productos resultantes del proceso, ya sea que se incremente la del isótopo pesado o la del ligero.

Considerando que los yacimientos geotérmicos son sistemas abiertos y que su expresión más superficial ocurre en forma de descargas superficiales (manantiales, fumarolas, pozas ácidas o suelos vaporizantes), los manantiales se clasifican en templados, calientes e hirvientes.

Los templados son aquellos cuya temperatura no excede de 45[° C]. La concentración de sales es baja y predominan las del tipo bicarbonatado. Están asociados a sistemas de temperaturas bajas o moderadas, que no están vinculadas con intrusiones magmáticas.

Los calientes presentan temperaturas superiores 45[° C] e inferiores al correspondiente punto de ebullición del lugar. La salinidad y la composición química de estos manantiales son muy variables y dependen del tipo de sistema hidrotermal asociado. Los hirvientes están asociados con sistemas hidrotermales magmáticos de alta temperatura. Estos manantiales son del tipo clorurado sódico, con concentraciones altas de potasio, bajas concentraciones de calcio y muy bajas de magnesio. El pH es neutro o ligeramente

alcalino. Estos manantiales son descargas líquidas de los reservorios y, por ello, se localizan en las partes bajas de los campos geotérmicos.

Las fumarolas son descargas de vapor saturado o ligeramente sobrecalentado que se encuentra en las partes altas de los campos geotérmicos. Las fumarolas volcánicas, a diferencia de las geotérmicas, presentan temperaturas más altas y presencia de SO_2, HCl y HF. Cuando las fumarolas descargan a través de suelo saturado de agua, dan lugar a la formación de pozas ácidas con lodo. Esto se debe a que parte del H_2S se disuelve en el agua y, mediante la acción catalizadora de bacterias, se oxida como H_2SO_4, que es un ácido fuerte.

Al reaccionar este fluido ácido con la roca, la altera y genera caolinita y otras arcillas similares que dan la apariencia lodosa a estas pozas. Como resultado de la disociación del ácido sulfúrico, el pH es muy bajo, lo que significa una alta concentración de H^+ y, por otra parte, el anión predominante es el SO_4^{2-}.

Los resultados de los análisis de laboratorio se procesan e interpretan utilizando diversos diagramas (p. ej. Diagrama D'Ámore y Panichi; Diagrama de equilibrio catiónico Na-K-Mg; Diagrama Piper-Hill-Langelier, etc.) (figura 16.18). Para interpretar los datos químicos es fundamental contar con un modelo conceptual de la hidrogeología de la zona para relacionar las manifestaciones individuales dentro de cada zona de estudio especifica.

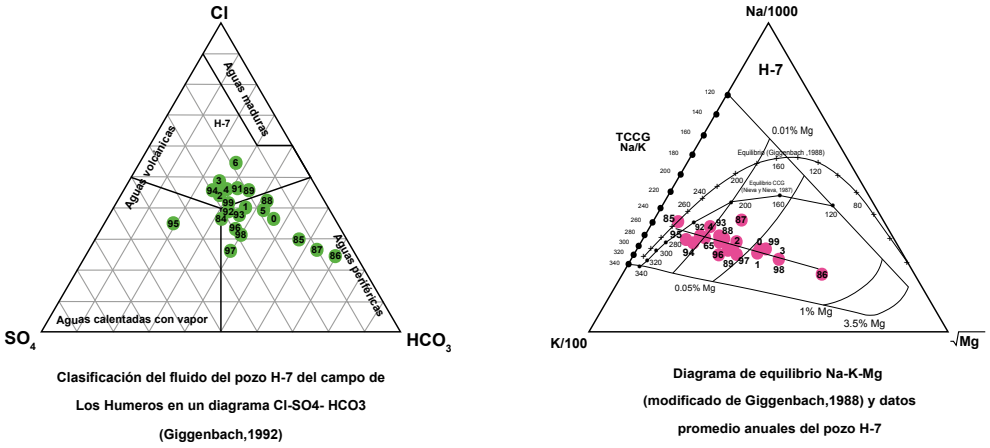


Figura 16.18. Diagramas mostrando la clasificación del fluido geotérmico y de equilibrio catiónico del pozo H-7 del campo geotérmico de Los Humeros, Puebla. Tomado de: Barragán Reyes et al., 2008. Cambios químicos en fluidos de pozos del campo geotérmico de Los Humeros: Evidencia de recarga profunda. Geotermia, Vol. 21, No.2, julio-diciembre.

Una vez definida la composición química de los manantiales termales, es posible estimar no únicamente el tipo de fluido geotérmico sino, aún más importante, la temperatura del yacimiento del que descargan. La temperatura es calculada aplicando fórmulas matemáticas denominadas *geotermómetros,* las cuales se clasifican en:

- Geotermómetros basados en la sílice disuelta
- Geotermómetros de cationes
- Geotermómetros de gases
- Geotermómetros isotópicos

El principio general en que se sustentan los geotermómetros establece que, en las condiciones de temperatura del yacimiento, los solutos que intervienen en la fórmula están en equilibrio químico. Una vez que el agua del yacimiento escapa y asciende a la superficie, va enfriándose paulatinamente, ya sea por dilución, por conducción o por ebullición. Conforme disminuye la temperatura, la cinética del reequilibrio se hace cada vez más lenta y, por ende, el agua del manantial mantiene la señal química de la temperatura original del yacimiento o con una mínima modificación. Para que un geotermómetro funcione, se requiere que el tiempo de reequilibrio sea, por lo menos, un orden de magnitud menor que el tiempo de ascenso del agua.

La primera condición para la aplicación de los geotermómetros es que se son empleados en manantiales del tipo clorurado sódico de modo tal que el manantial represente una descarga de la fase líquida del yacimiento y que no se haya diluido notablemente en su ascenso a la superficie.

Empero, pueden ser aplicados también en manantiales clorurados sulfatados, considerando sus peculiares condiciones hidrogeológicas. No debe aplicarse en manantiales bicarbonatados o en pozas ácidas, pues las temperaturas que se obtengan serán números sin significado real. Los geotermómetros más comúnmente usados se muestran en la Tabla 4, aunque algunos investigadores prefieren el empleo de geotermómetros de gases o isotópicos por ser más precisos en la determinación de temperaturas a profundidad del yacimiento.

Geotermómetros basados en la sílice disuelta	Geotermómetros de cationes
Calcedonia (Fourier): $t(C)=\frac{1032}{4.69 - \log c} - 273$	Potasio - Magnesio (Giggenbach): $t(C)=\frac{4410}{13.95 - \log \frac{K^2}{Mg}} - 273$
Cuarzo (Fourier): $t(C)=\frac{1309}{5.19 - \log c} - 273$	Potasio - Sodio(Giggenbach): $t(C)=\frac{1390}{1.75 - \log \frac{K}{Na}} - 273$
Cuarzo con pérdida máxima de vapor (Fourier): $t(C)=\frac{1522}{5.75 - \log c} - 273$	Sodio - Potasio(Fournier): $t(C)=\frac{1217}{\log \frac{Na}{K} + 1.483} - 273$
Calcedonia - Cuarzo (Fourier): $t(C)=\frac{1000}{4.55 - \log c} - 273$	Sodio - Potasio - Calcio: $t(C)=\frac{1647}{\log \frac{Na}{K} + \beta(\log \frac{\sqrt{Ca}}{Na} + 2.06) + 2.47} - 273$ $\beta = \frac{4}{3}$ si $(\log \frac{\sqrt{Ca}}{Na} + 2.06) \geq 0$ y $t(C) \leq 100$ $\beta = \frac{1}{3}$ si $(\log \frac{\sqrt{Ca}}{Na} + 2.06) < 0$ o si $t(\frac{4}{3}) > 100$

Tabla 16.4. Geotermómetros para sílice disuelta y contenido catiónico de fluidos geotermales. Fuente: Hiriart Le Bert, et al., 2011. Informe para el Banco Interamericano de Desarrollo y la Comisión Reguladora de Energía.

Finalmente, los resultados de los tres campos del conocimiento anteriores deben derivar en la generación de un modelo conceptual inicial integrado del sitio explorado. Tal modelo se mejora y perfecciona conforme avanzan estudios detallados. Se recomienda la lectura del manuscrito de Garciadiego Martínez, et al., 2016.

16.3 Tecnologías de aprovechamiento

La energía geotérmica es un recurso renovable e inagotable. Aprovechada, con tecnología sólida, limpia y transformable, vale no sólo para la generación de energía eléctrica sino para múltiples aplicaciones. Se considera energía limpia debido a que sus emisiones no significan ningún riesgo ambiental para nuestro planeta.

Actualmente la geotermia representa un mínimo porcentaje en la generación eléctrica; sin embargo, a mediano plazo es previsible se convierta en pieza clave dentro de la amplia gama energética, puesto que la cantidad de energía disponible en el interior del planeta es inmensa.

En México se ha identificado un potencial muy grande de recursos geotérmicos, además de contar con una sólida experiencia en las tecnologías de explotación de los sistemas hidrotermales. Aunado a la explotación de sistemas geotérmicos mejorados o de roca seca caliente, se pueden aumentar las aplicaciones de los recursos de baja y mediana temperatura a través de plantas de ciclo binario y de usos del fluido geotérmico residual en procesos de cascada.

El aprovechamiento del recurso geotérmico beneficia a las economías locales, además de proveer de electricidad a comunidades remotas. Representa un recurso energético sustentable en el cual el agua funciona como elemento de transporte de la energía calorífica. Las características termodinámicas y físico-químicas de los fluidos (dominio fase líquido o vapor) de cada yacimiento definen las posibilidades y alternativas de utilización. La energía geotérmica no solamente genera electricidad, sino que pude ser dispuesta en varias aplicaciones o usos directos: calefacción de edificios, invernaderos o incubadoras, acuacultura, procesos industriales (secado de productos, empacado de alimentos, productos químicos, fabricación de papel, etc.), o bien, con fines recreativos y medicinales (balneología).

México inició la explotación y consumo de energía geotérmica en 1958, con la construcción de su primera planta en el estado de Hidalgo, la cual tiene una capacidad de 3.5 megavatios. Actualmente la más importante es la Central de Cerro Prieto (inaugurada en 1973), en Baja California, con capacidad productiva de 325 megavatios y con un plan de crecimiento de 220 megavatios adicionales. El país cuenta con una capacidad instalada de aproximadamente 1 gigavatio, siendo Baja California junto con Michoacán y Jalisco, las regiones con mayor potencial geotérmico.

Una de las ventajas de la generación geotermoeléctica es su alto factor de planta, mayor al 90%, lo que la ubica como una mejor opción respecto de otras tecnologías de energías renovables intermitentes, como la solar o la eólica, las cuales requieren sostener una producción y almacenamiento constantes de sus recursos previendo posibles cambios en las condiciones meteorológicas. No todos los sistemas geotérmicos son iguales. Dependiendo de sus características particulares, principalmente condiciones de temperatura, se requerirá de diferentes tipos de plantas de potencia para lograr la generación de electricidad.

El primer tipo es la planta de vapor seco, utilizada cuando existe un fluido geotérmico (vapor) con temperaturas mayores a los 250[° C]. El segundo tipo es la planta de flasheo de vapor, para el fluido geotérmico (líquido o mezcla agua-vapor) con temperaturas mayores a los 200[° C].

Estas plantas son las más convencionales y las más empleadas. Cuando baja la presión de un líquido sometido a una alta temperatura, una parte de él se convierte súbitamente en vapor, (fenómeno conocido como flasheo); entonces en estos sistemas deben separarse de manera selectiva y eficiente ambas fases antes de la obtención de vapor. De este modo será mayor el aprovechamiento de energía en sistemas de turbogeneración de alta presión.

Cuando se trata de recursos geotérmicos someros (de muy baja temperatura) es necesario el empleo de una bomba de calor. Este equipo permite suministrar calefacción a sistemas convencionales a partir del enfriamiento de fluidos que inicialmente se encuentran a bajas temperaturas (15-20[° C]); mediante la bomba de calor se enfría el fluido del denominado foco frío y la energía que se le quita a éste es aportada al fluido del foco caliente (el circuito de calefacción) que llega a la bomba de calor a mayor temperatura que la del foco frío (figura 16.19).

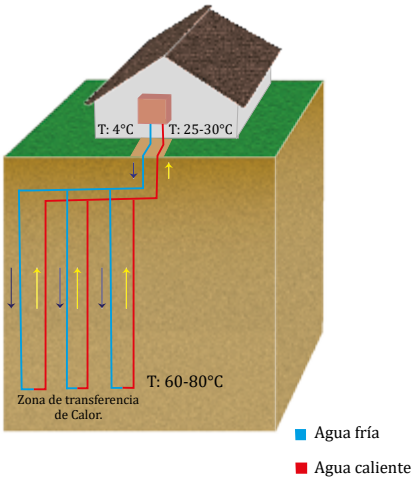


Figura 16.19. Geotermia somera. Circuito cerrado. http://www.igme.es/internet/Geotermia/inicio.htm.

Durante la explotación de este recurso poco profundo es aprovechada la estabilidad térmica del subsuelo (a escasos metros de profundidad la temperatura del terreno es estable todo el año) o la del agua subterránea. El uso de la tecnología de la bomba de calor, a diferencia del empleo de intercambiadores, permite extraer calor de un foco frío y trasladarlo a un foco más caliente para disponer de un sistema de suministro de energía térmica de gran eficiencia (Gª de la Noceda, 2007).

Existen varias posibilidades para el aprovechamiento geotérmico en sistemas someros. Los sistemas cerrados, por ejemplo, se realizan formando ciclos en la tubería por los que circula agua con anticongelante que toma calor del subsuelo y lo cede a la bomba de calor. Estos ciclos se ejecutan en disposiciones horizontales bajo el terreno a poca profundidad, en perforaciones verticales de menos de 250 [m], o conjuntamente con elementos estructurales de construcción como los pilares de edificación.

Los denominados circuitos abiertos aprovechan la temperatura estable del agua subterránea (o de otra procedencia, como el agua de minas o lo de drenaje de túneles) para suministrar calor a la bomba (figura 16.20); una vez enfriada, el agua subterránea se debe regresar al acuífero.

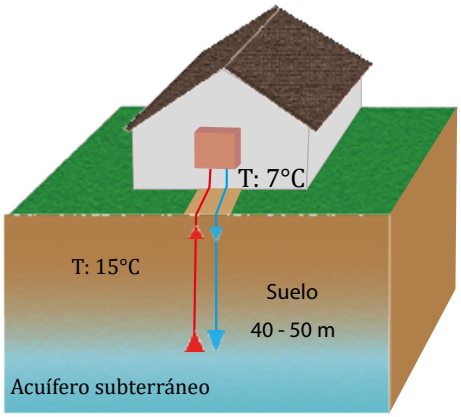


Figura 16.20. Geotermia somera. Circuito abierto. http://www.igme.es/internet/Geotermia/inicio.htm

La posibilidad de funcionamiento reversible de la bomba de calor permite que este sistema pueda funcionar como elemento de climatización durante la época de verano, cuando la temperatura sube y el clima es más cálido. El subsuelo actúa, en ese caso, como almacén del calor que se aporta desde la edificación (García de la Noceda, 2008).

Así, los diferentes tipos de centrales de generación eléctrica a partir de geotermia dependen de las características del fluido. En los casos en los que existen yacimientos de vapor seco, el cambio de energía es directa. Lo habitual es la mezcla de vapor y agua sobrecalentada. Las plantas requieren de la instalación de un separador de fases (en una o varias etapas), con los diferentes elementos de la turbina (alta y baja presión).

Cuando la temperatura no es suficiente para que el fluido geotérmico se lleve directamente a las turbinas (o cuando el contenido salino pueda ser dañino para los elementos de la turbina), se utilizan ciclos binarios: el fluido geotérmico intercambia su energía con un fluido de bajo punto de ebullición que es el que se lleva a la turbina.

A principios de los años 70 fue investigada la posibilidad de aprovechar el calor existente en macizos rocosos calientes a ciertas profundidades, aún sin existencia de fluido geotérmico. Fueron así denominados los yacimientos de *Roca Caliente Seca* (HDR), en los que se creaba artificialmente una zona fisurada en la que posteriormente se inyectaba agua y se extraía vapor para producir electricidad.

Las innovaciones en este campo se centraron en la forma de crear una zona permeable en el interior del macizo rocoso. La adaptación de técnicas utilizadas en los yacimientos de hidrocarburos fue la clave para lograr el éxito en estos yacimientos artificiales. La inyección de agua a presión a través de una primera

perforación que alcanza la zona objetivo permite abrir las fisuras preexistentes en la roca y que éstas se mantengan abiertas de forma permanente. Así, es creado en el macizo rocoso una zona permeable localmente limitada.

Tras alcanzar esta zona alterada mediante una segunda perforación, se establece un circuito geotérmico en el que uno de los pozos es utilizado para la inyección de agua y por un segundo se obtiene esta agua a la temperatura suficiente para poder llevarla a una planta geotérmica en la que se intercambia la energía para producir electricidad (figura 16.21). Estas técnicas desarrolladas para los yacimientos de roca caliente seca pueden ser empleados en aquéllos en los que pueda existir fluido aunque su permeabilidad sea muy baja. Por ello se ha extendido su campo de aplicación a los yacimientos en las que se puede mejorar la productividad, incluyendo los descartados en épocas anteriores debido a su baja permeabilidad. Por estas cualidades estos yacimientos, pertenecen a los Sistemas Geotérmicos Estimulados (EGS, acrónimo de Enhanced Geothermal Systems) que incluyen también a los yacimientos HDR.

La demostración de la viabilidad técnica y económica de los EGS permite albergar grandes expectativas para su aprovechamiento.

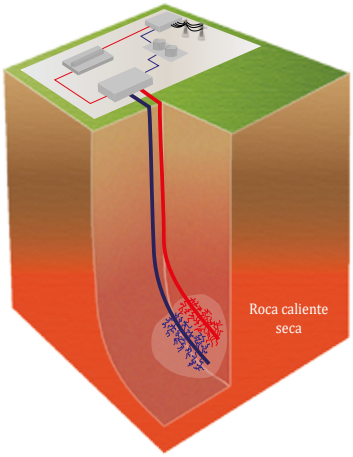


Figura 16.21. Yacimiento de roca caliente seca. Fuente: http://iga.igg.cnr.it/index.php.

16.3.1 Máquinas térmicas

El conservar la calidad de la energía, la segunda ley de la termodinámica provee los medios necesarios para determinarla, al igual que el grado de degradación que sufre la energía durante un proceso. Esta misma ley se usa para determinar los límites teóricos en el desempeño de sistemas de ingeniería de uso ordinario, como máquinas térmicas, así como predecir el grado de terminación de las reacciones químicas. Un tercer uso de la ley nos permite cuantificar el nivel de perfección de un proceso e identificar la dirección para eliminar eficazmente las imperfecciones.

El trabajo se puede convertir en otras formas de energía, pero no es fácil, se puede convertir en calor de manera directa y por completo, pero convertir el calor en trabajo requiere usar algunos dispositivos especiales llamados máquinas térmicas, las cuales se caracterizan por recibir calor de una fuente a temperatura alta; convierten parte de ese calor en trabajo; rechazan el calor de desecho hacia un sumidero de calor de baja temperatura y operan en un ciclo (figura 16.22).

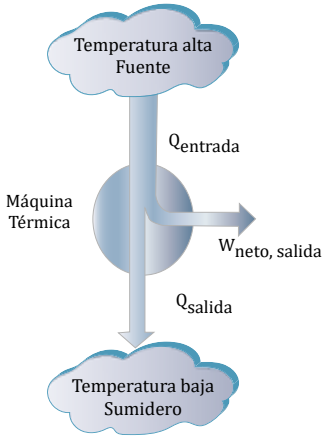


Figura 16.22. Parte del calor que recibe una máquina térmica se convierte en trabajo, mientras que el resto es rechazado a un sumidero. Tomado de Cengel Yunes A y Boles Michael A., 2011. Termodinámica, séptima edición. Mc Graw Hill.

Las máquinas térmicas y algún otro dispositivo cíclico generalmente requieren un fluido hacia y desde el cual se transfiere calor mientras experimenta un ciclo. Al fluido se le conoce como *fluido de trabajo*. Un ejemplo de dispositivo productor de trabajo es la central eléctrica de vapor, la cual es una máquina de combustión externa, en donde la energía térmica liberada durante el proceso transfiere al vapor como calor.

Las plantas para la generación de electricidad parten del mismo principio básico: en una central de potencia son utilizadas turbinas conectadas a un generador. Las turbinas son movidas o impulsadas por vapor y, al girar, inducen movimiento en el generador al que están acopladas. (figura 16.23).

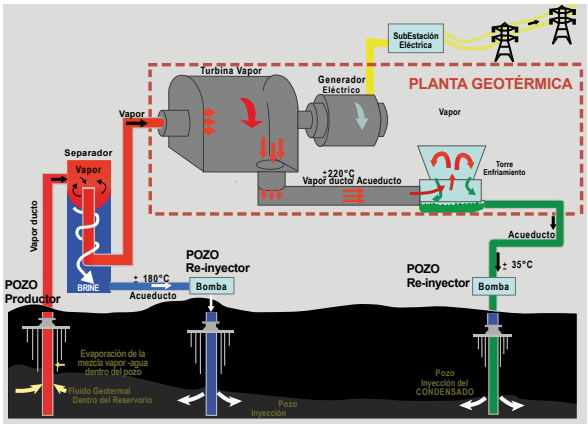


Figura 16.23. Funcionamiento de una planta geotérmica. Tomado de Jorge Mírez. (2016). J987: Diagramas de Planta Geotérmica para la Generación de Electricidad. 26-dic-2020, de Matlab/Simulink and Renewable Energy Sitio web: https://jmirez.wordpress.com/2016/08/17/j987-diagramas-de-planta-geotermica-para-la-generacion-de-electricidad/

La salida de trabajo neto de esa central eléctrica de vapor es la diferencia entre su salida de trabajo total y su entrada de trabajo total: $W_{neto,\ salida} = W_{salida} - W_{entrada}$.

Para que un sistema cerrado experimenta un ciclo, el cambio de energía interna ΔU es cero y, en consecuencia, la salida de trabajo neto del sistema también es igual a la transferencia neta de calor hacia el sistema: $W_{neto,salida} = Q_{entrada} - Q_{salida}$ (kJ).

La ecuación anterior representa la magnitud de la energía que se desperdicia con la finalidad de completar el ciclo Q_{salida} nunca es cero; por lo tanto, la salida neta de trabajo de una máquina térmica es siempre menor a la cantidad de entrada de calor, por lo que sólo parte del calor transferido a la máquina térmica se

convierte en trabajo. La fracción de la entrada de calor que se convierte en salida de trabajo neto es una medida del desempeño de una máquina térmica y se llama eficiencia térmica η_{ter} (figura 16.24).

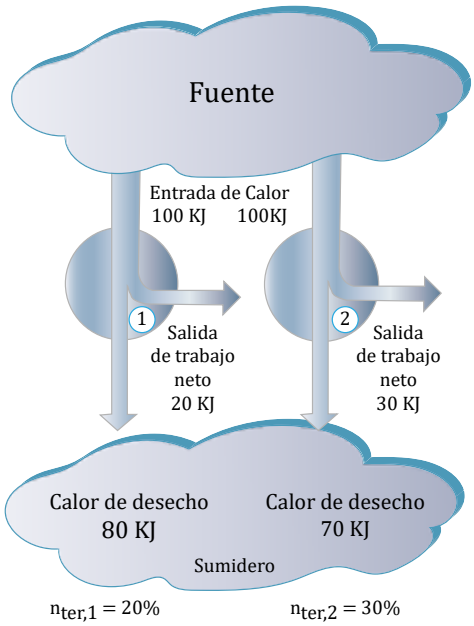


Figura 16.24. Diferencia entre el desempeño de máquinas térmicas (convierten más trabajo a partir del calor que reciben). Tomado de Cengel Yunes A y Boles Michael A., 2011. Termodinámica, séptima edición. Mc Graw Hill.

La eficiencia térmica es una medida de la eficacia de una máquina térmica al convertir el calor que recibe en trabajo y se construyen con ese propósito, buscando mejorar la operación de estos dispositivos dado que mayor eficiencia significa menos consumo de combustible y por lo tanto menores costos y menos contaminación.

La termodinámica discurre acerca de la cantidad de calor transferido a medida que un sistema pasa de un estado de equilibrio a otro. El uso de la tecnología para el aprovechamiento geotérmico depende principalmente del nivel energético del fluido. En usos de tipo directo, si el recurso es de baja temperatura, los circuitos geotérmicos deben estar protegidos contra los procesos de corrosión debido a fluidos con altos niveles de gases reactivos y a problemas de precipitación de sales y encostramientos (scaling). La transferencia de energía siempre se produce del medio que tiene la temperatura más elevada hacia el de temperatura más baja, esa transferencia se detiene cuando ambos alcanzan la misma temperatura.

16.3.2 El ciclo de vapor de Carnot

Las máquinas térmicas son dispositivos cíclicos, en donde el fluido de trabajo vuelve a su estado inicial al final de cada ciclo. Durante una parte del ciclo el fluido realiza trabajo y durante otra se hace trabajo sobre el fluido. La diferencia entre estos dos trabajos es el trabajo neto que entrega la máquina térmica. La eficiencia del ciclo de una máquina térmica depende de cómo se realice cada uno de los procesos que constituyen el ciclo. El trabajo neto y, por lo tanto, la eficiencia del ciclo, se pueden maximizar mediante procesos que requieren la mínima cantidad de trabajo y entregan lo más posible, es decir, mediante procesos reversibles.

El ciclo de Carnot, propuesto en 1824 por el francés Sadi Carnot, le dio el nombre a la máquina térmica de Carnot, la cual opera bajo este ciclo y se compone de cuatro procesos reversibles, dos isotérmicos (temperatura constante en todo el sistema) y dos adiabáticos (no pierde ni gana calor) y se llevan a cabo en un sistema cerrado o de flujo estacionario.

Los cuatro procesos reversibles que conforman el ciclo de Carnot son los siguientes:

Expansión isotérmica reversible (proceso 1-2, T_H = constante). Inicialmente (estado 1), la temperatura del gas es T_H y la cabeza del cilindro está en contacto estrecho con una fuente a temperatura T_H. Se permite que el gas se expanda lentamente y que realice trabajo sobre los alrededores. Cuando el gas se expande su temperatura tiende a disminuir, pero tan pronto como disminuyendo la temperatura en una cantidad infinitesimal dT, cierta cantidad de calor se transfiere del depósito hacia el gas, de modo que la temperatura de este se eleva a T_H. Así, la temperatura del gas se mantiene constante en T_H. Como la diferencia de temperatura entre el gas y el depósito nunca excede una cantidad diferencial dT, este es un proceso reversible de transferencia de calor. El proceso continúa hasta que el émbolo alcanza la posición 2. La cantidad de calor total transferido al gas durante este proceso es Q_H.

Expansión adiabática reversible (proceso 2-3, la temperatura disminuye de T_H a T_L). En el estado 2, el depósito que estuvo en contacto con la cabeza del cilindro se elimina y se reemplaza por aislamiento para que el sistema se vuelva adiabático. El gas continúa expandiéndose lentamente y realiza trabajo sobre los alrededores hasta que su temperatura disminuye de T_H a T_L (estado 3). Se supone que el émbolo no experimenta fricción y el proceso está en cuasiequilibrio, de modo que el proceso es reversible, así como adiabático.

Compresión isotérmica reversible (proceso 3-4, T_L = constante). En el estado 3, se retira el aislamiento de la cabeza del cilindro y se pone a este en contacto con un sumidero a temperatura T_L. Después una fuerza externa empuja al cilindro hacia el interior, de modo que se realiza trabajo sobre el gas. A medida que el gas se comprime, su temperatura tiende a incrementarse, pero tan pronto como aumenta una cantidad infinitesimal dT, el calor se transfiere desde el gas hacia el sumidero, lo que causa que la temperatura del gas descienda a T_L. Así, la temperatura del gas permanece constante en T_L. Como la diferencia de temperatura entre el gas y el sumidero nunca excede una cantidad diferencial dT, este es un proceso de transferencia de calor reversible, el cual continúa hasta que el émbolo alcanza el estado 4. La cantidad de calor rechazado del gas durante este proceso es Q_L.

Compresión adiabática reversible (proceso 4-1, la temperatura sube de T_L a T_H). El estado 4 es tal que cuando se elimina el depósito de baja temperatura, se coloca el aislamiento de nuevo en la cabeza del cilindro y se comprime el gas de manera reversible, entonces el gas vuelve a su estado

inicial (estado 1). La temperatura sube de T_L a T_H durante este proceso de compresión adiabático reversible, que completa el ciclo.

El diagrama P-V de este ciclo se muestra en la figura 16.25. En donde el área bajo la curva del proceso representa el trabajo de frontera para procesos en cuasiequilibrio (internamente reversible); se observa entonces que para este caso el área bajo la curva 1-2-3 es el trabajo que realiza el gas durante la parte de expansión del ciclo, y el área bajo la curva 3-4-1 es el trabajo realizado sobre el gas durante la parte de compresión del ciclo. El área que encierra la trayectoria del ciclo (área 1-2-3-4-1) es la diferencia entre estas dos y representa el trabajo neto hecho durante el ciclo.

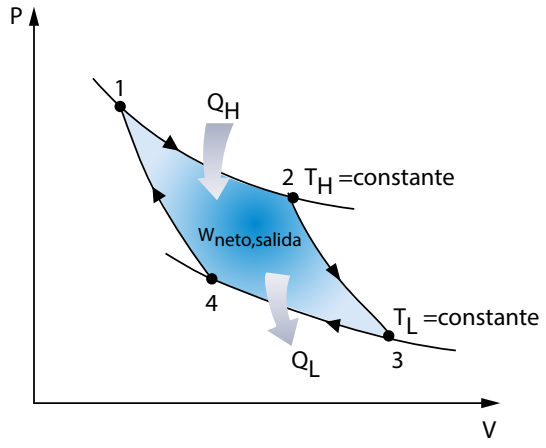


Figura 16.25. Diagrama P – V de un ciclo de Carnot. Tomado de Cengel Yunes A y Boles Michael A., 2011. Termodinámica, séptima edición. Mc Graw Hill.

En un esfuerzo por ahorrar Q_L, si se comprimiese el gas de forma adiabática en el estado 3 en lugar de hacerlo de modo isotérmico, se terminaría de nuevo en el estado 2, de manera que se volvería a trazar la trayectoria de proceso 3-2. De este modo se ahorraría Q_L pero no se podría obtener ninguna salida de trabajo neto de esta máquina. Esto muestra una vez más la necesidad de que una máquina térmica intercambie calor con al menos dos depósitos a diferentes temperaturas para operar en un ciclo y producir una cantidad neta de trabajo.

Por ser un ciclo reversible, el de Carnot es el más eficiente que opera entre dos límites de temperatura especificados. Aun cuando el ciclo de Carnot no se puede lograr en la realidad, la eficiencia de los ciclos reales se mejora al intentar aproximarse lo más posible al de Carnot.

La constante demanda de eficiencias térmicas más altas ha producido algunas modificaciones innovadoras en el ciclo básico de potencia de vapor, como los ciclos con recalentamiento y regenerativo, así como ciclos combinados de potencia de gas y vapor. El vapor de agua es el fluido de trabajo usado más comúnmente en ciclos de potencia de vapor debido a sus características, como bajo costo, disponibilidad y alta entalpía de vaporización.

Si consideramos un ciclo de Carnot de flujo estacionario (cuando la velocidad del fluido “v” en cualquier punto no varía con el tiempo) realizado dentro de la curva de saturación de una sustancia pura (figura 16.26a). El fluido se calienta de manera reversible e isotérmicamente en una caldera (proceso 1-2); se expande isentrópicamente (la entropía del sistema permanece constante) en una turbina (proceso 2-3); se condensa reversible e isotérmicamente en un condensador (proceso 3-4), y se comprime de manera isentrópica mediante un compresor hasta su estado inicial (proceso 4-1).

Con este ciclo se asocian varias situaciones imprácticas:

1. La transferencia isotérmica de calor hacia o desde un sistema de dos fases no es difícil de alcanzar en la práctica, porque una presión constante en el dispositivo fija automáticamente la temperatura en el valor de saturación. Por consiguiente, los procesos 1-2 y 3-4 pueden aproximarse bastante a los de las calderas y los condensadores reales. Sin embargo, restringir los procesos de transferencia de calor a sistemas de dos fases limita severamente la temperatura máxima que puede utilizarse en el ciclo (tiene que permanecer debajo del valor del punto crítico, el cual es de 374[° C] para el agua). Restringir la temperatura máxima en el ciclo limita también la eficiencia térmica. Cualquier intento por elevar la temperatura máxima en el ciclo implica la transferencia de calor hacia el fluido de trabajo en una sola fase, lo que no es fácil de realizar de modo isotérmico.

2. El proceso de expansión isentrópica (proceso 2-3) puede aproximarse bastante mediante una turbina bien diseñada. Sin embargo, la calidad del vapor disminuye durante este proceso, como se observa en el diagrama T-s de la figura 26a. Por lo tanto, la turbina tiene que manejar vapor con baja calidad, es decir, vapor con un alto contenido de humedad. El choque de gotas liquidas sobre los álabes de la turbina produce desgaste. Así, el vapor con calidades menores a 90% no puede ser tolerado en la operación de centrales eléctricas. Este problema podría eliminarse utilizando un fluido de trabajo con una línea muy inclinada de vapor saturado.

3. El proceso de compresión isentrópica (proceso 4-1) implica la compresión de una mezcla de líquido y vapor hasta un líquido saturado. Hay dos dificultades asociadas con este proceso: primero, no es fácil controlar el proceso de condensación de manera tan precisa como para obtener finalmente la calidad deseada en el estado 4; y segundo, no es práctico diseñar un compresor que maneje dos fases.

Algunos de estos problemas pueden eliminarse al ejecutar el ciclo de Carnot de manera diferente, como se observa en la figura 16.26b). Sin embargo, este ciclo presenta otros problemas, como la compresión isentrópica a presiones extremadamente altas y la transferencia isotérmica de calor a presiones variables. Por lo tanto, el ciclo de Carnot no puede lograrse en los dispositivos reales y no es un modelo realista para los ciclos de potencia de vapor.

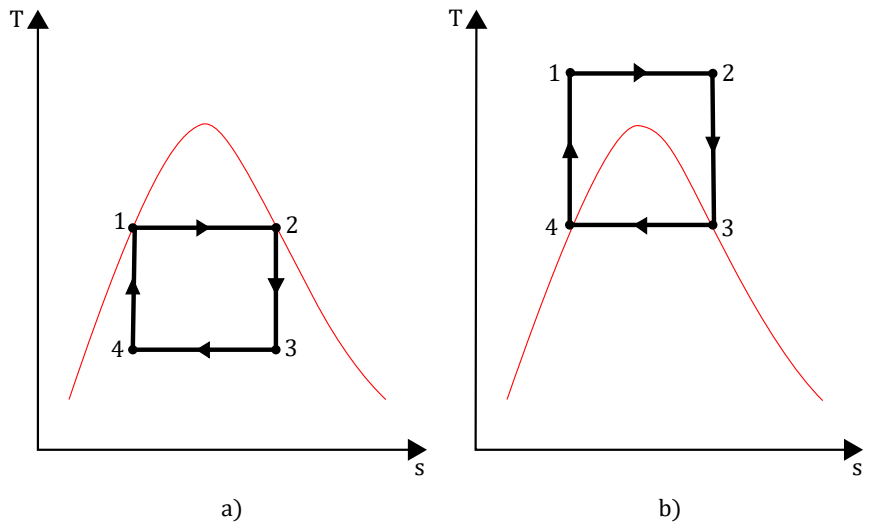


Figura 16.26. Diagrama T-s para dos ciclos de vapor de Carnot. Tomado de Cengel Yunes A y Boles Michael A., 2011. Termodinámica, séptima edición. Mc Graw Hill.

16.3.3. Ciclo Rankine: El ciclo ideal para los ciclos de potencia de vapor

Es el ciclo ideal para las centrales termoeléctricas que operan con vapor, el fluido de trabajo circula por una serie de dispositivos de flujo estacionario, como la turbina y el condensador.

Si el vapor es sobrecalentado en la caldera y condensado por completo en el condensador, como se muestra en el diagrama T-s de la figura 16.27. Lo que resulta es el ciclo Rankine, el cual es el ciclo ideal para las centrales eléctricas de vapor. Este ciclo no incluye ninguna irreversibilidad interna y consta de los siguientes procesos:

1-2 Compresión isentrópica en una bomba

2-3 Adición de calor a presión constante en una caldera

3-4 Expansión isentrópica en una turbina

4-1 Rechazo de calor a presión constante en un condensador

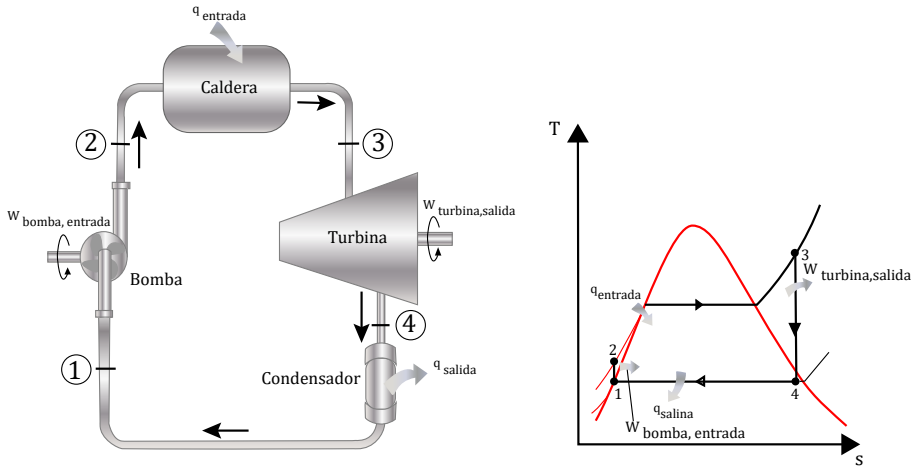


Figura 16.27. Ciclo Rankine ideal simple. Tomado de Cengel Yunes A y Boles Michael A., 2011. Termodinámica, séptima edición. Mc Graw Hill.

El agua entra a la bomba en el estado 1 como líquido saturado y se condensa isentrópicamente hasta la presión de operación de la caldera. La temperatura del agua aumenta un poco durante este proceso de compresión isentrópica debido a una ligera disminución en el volumen específico del agua. La distancia vertical entre los estados 1 y 2 en el diagrama T-s se exagera para mayor claridad.

El agua entra a la caldera como líquido comprimido en el estado 2 y sale como vapor sobrecalentado en el estado 3. La caldera es básicamente un gran intercambiador de calor donde el calor que se origina en los gases de combustión, reactores nucleares u otras fuentes, se transfiere al agua esencialmente a presión constante. La caldera, junto con la sección (sobrecalentador) donde el vapor se sobrecalienta, recibe el nombre de generador de vapor.

El vapor sobrecalentado en el estado 3 entra a la turbina donde se expande isentrópicamente y produce trabajo al hacer girar el eje conectado a un generador eléctrico. La presión y la temperatura del vapor disminuyen durante este proceso hasta los valores en el estado 4, donde el vapor entra al condensador. En este estado el vapor es por lo general un vapor húmedo con una alta calidad. El vapor se condensa a presión constante en el condensador, el cual es básicamente un gran intercambiador de calor, rechazando el calor hacia un medio de enfriamiento como un lago, un río o la atmósfera. El vapor sale del condensador como líquido saturado y entra a la bomba, completando el ciclo.

En sitios de escasez de agua, las centrales eléctricas son enfriadas con aire en lugar de agua. Este método de enfriamiento, es conocido como enfriamiento seco. Varias centrales eléctricas en el mundo utilizan enfriamiento seco para conservar el agua.

El área bajo la curva del proceso en un diagrama T-s representa la transferencia de calor para procesos internamente reversibles; el área bajo la curva del proceso 2-3 representa el calor transferido hacia el agua en la caldera y el área bajo la curva del proceso 4-1 representa el calor rechazado en el condensador. La diferencia entre estas dos (el área encerrada por el ciclo) es el trabajo neto producido durante el ciclo.

16.3.4. ¿Cómo incrementar la eficiencia del ciclo Rankine?

Ya que las centrales eléctricas de vapor, producen la mayor parte de la energía eléctrica del mundo, pequeños incrementos en la eficiencia térmica pueden significar grandes ahorros en los requerimientos de combustible. Por lo que es válido cualquier mejora en la eficiencia del ciclo con que operan las centrales eléctricas de vapor.

Para incrementar la eficiencia térmica de un ciclo de potencia, se debe incrementar la temperatura promedio a la que el calor se transfiere al fluido de trabajo en la caldera, o disminuir la temperatura promedio a la que el calor se rechaza del fluido de trabajo en el condensador. Es decir, la temperatura promedio del fluido debe ser lo más alta posible durante la adición de calor y lo más baja posible durante el rechazo de calor. Esto se puede logar de las siguientes maneras:

- Reducción de la presión del condensador (reducción de $T_{baja,prom}$)

El agua existe como un vapor húmedo en el condensador a la temperatura de saturación correspondiente a la presión dentro del condensador. Por consiguiente, la reducción de la presión de operación del condensador reduce automáticamente la temperatura del vapor, y por lo tanto la temperatura a la cual el calor es rechazado.

Para aprovechar el aumento de eficiencia a bajas presiones, los condensadores de las centrales eléctricas de vapor suelen operar muy por debajo de la presión atmosférica. Esto no representa un problema mayor porque los ciclos de potencia de vapor operan en un circuito cerrado. Sin embargo, hay un límite inferior a utilizar para la presión del condensador, límite que no puede ser menor a la presión de saturación correspondiente a la temperatura del medio de enfriamiento.

Sin embargo, la reducción de la presión del condensador no deja de tener efectos colaterales. Por un lado, crea la posibilidad de las filtraciones de aire dentro del condensador; y más importante aún es el incremento del contenido de humedad del vapor en las etapas finales de la turbina. La presencia de grandes cantidades de humedad es indeseable en las turbinas, porque disminuye su eficiencia y desgastan sus álabes.

- Sobrecalentamiento del vapor a altas temperaturas (incremento de $T_{alta,prom}$)

La temperatura promedio a la que el calor es transferido hacia el vapor puede ser incrementada sin aumentar la presión de la caldera, gracias al sobrecalentamiento del vapor a altas temperaturas. De este modo, tanto el trabajo neto como la entrada de calor aumentan como resultado del sobrecalentamiento del vapor a una temperatura más alta. Sin embargo, el efecto total es un incremento en la eficiencia térmica, porque aumenta la temperatura promedio a la cual se añade calor. El sobrecalentamiento del vapor a temperaturas más altas tiene otro efecto muy conveniente: disminuye el contenido de humedad del vapor a la salida de la turbina.

Sin embargo, la temperatura a la que el vapor se sobrecalienta está limitada debido a consideraciones metalúrgicas. En la actualidad la temperatura de vapor más alta permisible en la entrada de la turbina es de aproximadamente 620[° C] (1 150[° F]). Cualquier incremento en este valor depende del mejoramiento de los materiales actuales o del descubrimiento de otros nuevos que puedan soportar temperaturas más altas. Las cerámicas son muy promisorias en este aspecto.

- Incremento de la presión de la caldera (incremento de $T_{alta,prom}$)

Otra manera de incrementar la temperatura promedio durante el proceso de adición de calor es aumentar la presión de operación de la caldera, lo cual eleva automáticamente la temperatura a la que sucede la ebullición. Esto a su vez eleva la temperatura promedio a la cual se transfiere calor al vapor y de ese modo incrementa la eficiencia térmica del ciclo.

Las presiones de operación de las calderas se han incrementado en forma gradual a lo largo de los años desde 2.7 [MPa] (400 [psia]) en 1922, hasta más de 30 [MPa] (4 500 [psia]) en la actualidad, generando el suficiente vapor para producir una salida neta de potencia de 1,000 [MW] o más en una central eléctrica grande de vapor. Actualmente muchas de estas modernas centrales operan a presiones súper críticas (P > 22.06 [MPa]) y tienen eficiencias térmicas de 40% en el caso de centrales que funcionan con combustibles fósiles y de 34% para las nucleoeléctricas.

16.3.5 El ciclo Rankine ideal con recalentamiento

El aumento en la presión de la caldera incrementa la eficiencia térmica del ciclo Rankine, pero también incrementa el contenido de humedad del vapor a niveles inaceptables. Entonces, cómo podemos aprovechar las mayores eficiencias a presiones más altas de la caldera sin tener que enfrentar el problema de humedad excesiva en las etapas finales de la turbina. Existen dos posibilidades:

1. Sobrecalentar el vapor a temperaturas muy altas antes de que entre a la turbina. Esta sería la solución deseable porque la temperatura promedio a la que se añade calor también se incrementaría, lo cual aumentaría la eficiencia del ciclo. Sin embargo, no es una solución viable ya que requiere elevar la temperatura del vapor hasta niveles metalúrgicamente inseguros.
2. Expandir el vapor en la turbina en dos etapas y recalentarlo entre ellas. En otras palabras, modificar el ciclo Rankine ideal simple con un proceso de recalentamiento. El recalentamiento es una solución práctica al problema de humedad excesiva en turbinas y es comúnmente utilizada en modernas centrales eléctricas de vapor.

La incorporación de un recalentamiento simple en una central eléctrica moderna mejora la eficiencia del ciclo en 4 o 5%, ya que se incrementa la temperatura promedio a la cual el calor se transfiere al vapor.

La temperatura promedio durante el proceso de recalentamiento puede incrementarse aumentando el número de etapas de expansión y recalentamiento. Cuando se hace esto, los procesos de expansión y recalentamiento se acercan a un proceso isotérmico a la temperatura máxima. Sin embargo, el uso de más de dos etapas de recalentamiento no es práctico. El mejoramiento teórico en la eficiencia debido al segundo recalentamiento es cercano a la mitad del mejoramiento debido a un solo recalentamiento. Si la presión de entrada de la turbina no es lo suficientemente alta, el doble recalentamiento resulta en un escape sobrecalentado. Esto es indeseable porque causaría que la temperatura promedio para el rechazo de calor aumente y de esta manera la eficiencia del ciclo disminuye. Por lo tanto, el doble recalentamiento se utiliza solamente en centrales eléctricas de presión súper crítica (P > 22.06 [MPa]). Una tercera etapa de recalentamiento incrementa la eficiencia del ciclo en casi la mitad de la mejora alcanzada por el segundo recalentamiento. Esta ganancia es tan pequeña que no justifica el costo y la complejidad adicional.

El único propósito del ciclo de recalentamiento es reducir el contenido de humedad del vapor en las etapas finales del proceso de expansión. Si se contara con materiales que soportan temperaturas suficientemente altas, no habría necesidad del ciclo de recalentamiento.

16.4 Sistemas termodinámicos para recursos de media y alta entalpía

Debido a la gran variedad de recursos geotérmicos, existen también diversas configuraciones que permiten aprovechar las fuentes de calor para obtener energía eléctrica. Estas dependen, en general, de la temperatura, la presión, el caudal, el título y la composición del fluido. La generación de potencia es viable para recursos de media y alta entalpía.

Actualmente son aplicadas distintas configuraciones genéricas para la obtención de potencia:

i. Sistemas de conversión directa
ii. Sistemas de expansión súbita de una etapa o simple flash
iii. Sistemas de expansión súbita de doble etapa o doble flash
iv. Sistemas de ciclo binario
v. Sistemas de ciclo combinado

16.4.1 Conversión directa

Esta configuración es la más sencilla para el aprovechamiento del recurso geotérmico. Se utiliza en los yacimientos donde predomina el vapor saturado o sobresaturado. Inicialmente son separadas las partículas coloidales finas y los gases no condensables como CO_2 y H_2S (denominados, NCG, por sus siglas en inglés) para evitar la corrosión. Después, el vapor limpio es inyectado directamente a la turbina donde se genera la cantidad de energía que el sistema intercambia con su entorno (entalpía), dando paso a la generación de potencia eléctrica.

A continuación, el fluido sale de la turbina con menor entalpía, menor presión y un título característico, por lo que es necesario disminuir esa entalpía mediante la refrigeración del ciclo hasta que el fluido sea un líquido saturado y pueda ser reinyectado al pozo. (Figura 16.28).

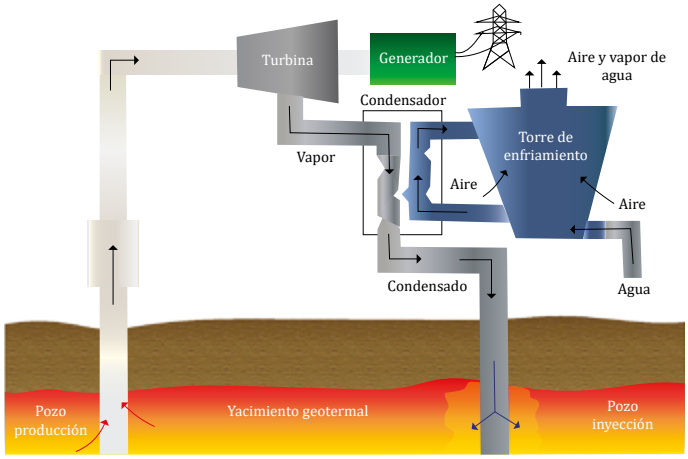


Figura 16.28. Sistema de conversión directa.

16.4.2 Expansión súbita de una etapa o simple flash

Este sistema es empleado donde predomina el vapor húmedo, como se observa en la figura 16.29, pues cuando este asciende, puede sufrir una evaporación súbita debido a la caída de presión o encontrarse a una presión cercana a la del acuífero.

En general, el fluido es una mezcla de agua-vapor con líquido dominante (dependiendo de cada yacimiento), por lo que es necesario que llegue a un separador de fase con menor presión que se encarga de enviar el vapor saturado a la turbina y el líquido al pozo de reinyección.

Generalmente, se intenta evitar la evaporación súbita de la salmuera manteniendo bajo presión el pozo de extracción (lo cual requiere energía extra). De este modo se impide la precipitación de minerales sobre las paredes del pozo, evento que podría provocar obstrucciones costosas e irreversibles.

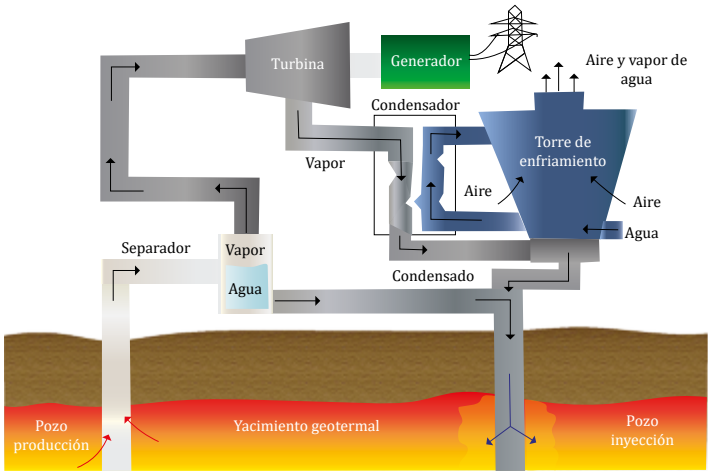


Figura 16.29. Sistema de conversión por evaporación súbita.

16.4.3 Expansión súbita de doble etapa o doble flash

En estos sistemas existen dos etapas de expansión, cuyo cometido consiste en aumentar el rendimiento del ciclo. Al ascender, el vapor húmedo puede sufrir una evaporación súbita debido a la caída de presión o puede encontrarse a una presión cercana a la del acuífero.

En general, el fluido es una mezcla de agua-vapor con líquido dominante (dependiendo de cada yacimiento), por lo que es necesario que la mezcla llegue a un separador de fase con menor presión, cuyo objetivo consiste en enviar el vapor saturado a una turbina de alta presión y la salmuera a otra cámara de expansión de menor presión, la cual genera vapor adicional en el ciclo en relación al sistema de simple flash, enviando el vapor saturado a una turbina de menor presión. A esta turbina llega, adicionalmente, el fluido de salida de la primera turbina. La potencia generada es la suma de las potencias de ambas turbinas.

Gracias a la segunda expansión es generado más vapor obteniendo mayor eficiencia que en el sistema de simple flash (figura 16.30).

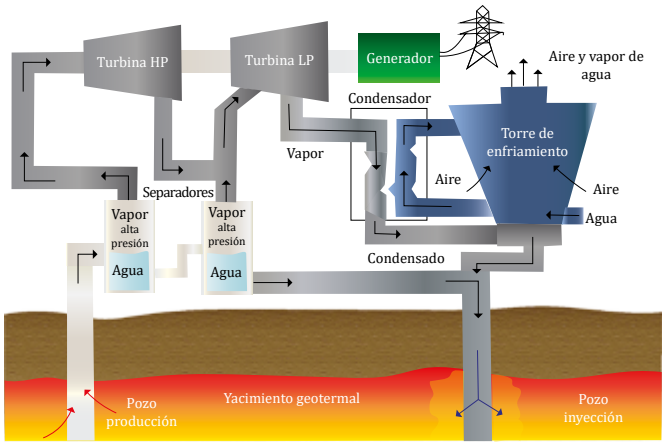


Figura 16.30. Sistema de expansión súbita de dos etapas.

16.4.4 Ciclo binario

Cuando el agua separada del vapor presenta aún condiciones de temperatura entre 100 y 180[° C], en estas mismas plantas se puede llevar a cabo una segunda separación para el aprovechamiento integral de la energía térmica restante del fluido. El vapor secundario, producto de esta segunda separación, es empleado para incrementar la producción de electricidad a través de sistemas de turbo generación que operan a una menor presión de trabajo.

En general, se utilizan en yacimientos de media entalpía ya que el fluido es un líquido dominante de baja temperatura. Aplicar un ciclo simple flash o doble flash derivaría en una baja eficiencia termodinámica.

En estas plantas el fluido geotérmico no pasa directamente al sistema de turbo generación, sino que transfiere su energía o calor a un fluido de bajo punto de ebullición, conocido como *fluido secundario*, en un ciclo termodinámico de tipo Rankine o tipo Kalina.

El ciclo Rankine es un ciclo termodinámico que consiste en una sucesión cerrada de cuatro procesos: presurización de líquido, calentamiento-evaporación, expansión del vapor y enfriamiento-condensación.

16.4.4.1 Rankine orgánico

El ciclo Rankine orgánico (Figura 16.31), está dividido en dos circuitos: uno primario y otro secundario. La salmuera geotérmica es bombeada manteniendo la presión a la que se encuentra en el yacimiento hidrotermal evitando su evaporación súbita y se pone en contacto, a través de un intercambiador de calor, con el fluido de trabajo que habrá de ser evaporado.

Producida la transferencia de calor entre ambos circuitos, el vapor generado del fluido de trabajo es dirigido a la turbina.

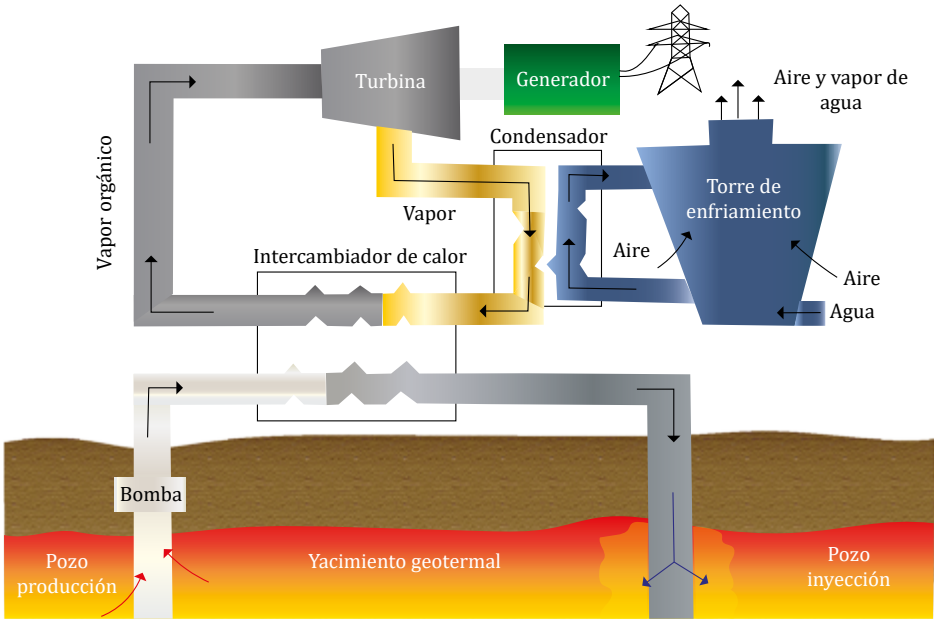


Figura 16.31. Sistema Rankine orgánico.

16.4.4.2 Rankine orgánico regenerativo

Este ciclo es análogo al anterior. La diferencia radica en que el Rankine orgánico regenerativo, utiliza un intercambiador que recupera calor: es decir, se realiza un intercambio térmico entre el fluido que sale de la turbina y el que está a continuación de la bomba de agua, obteniendo una mayor cantidad de energía, mejorando la eficiencia y aumentando la potencia obtenible para el mismo recurso (figura 16.32).

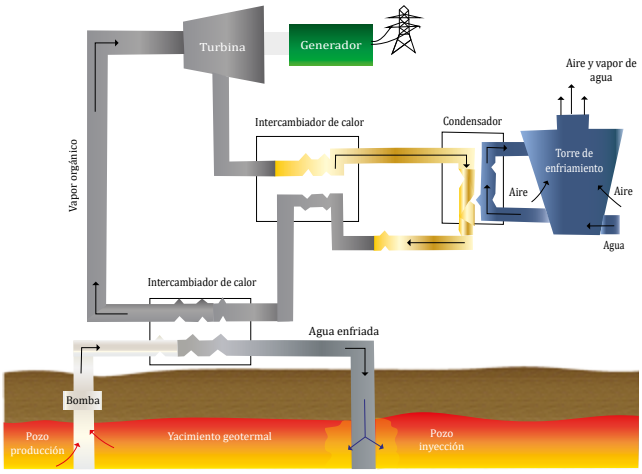


Figura 16.32. Sistema Rankine regenerativo.

16.4.4.3 Kalina

Este ciclo termodinámico está orientado hacia yacimientos de media entalpía. Emplea una mezcla de agua y amoniaco como fluido de trabajo en lugar de un fluido orgánico simple y, junto con varios procesos de recuperación de calor mejoran la eficiencia térmica. Pertenece a la familia de los ciclos binarios, en los cuales los porcentajes de amoniaco-agua de cada componente de la solución varían a lo largo del ciclo.

Este cambio de composición corresponde a un grado de libertad adicional respecto a otro fluido de trabajo en un ciclo binario ya que las propiedades termodinámicas de la mezcla varían junto con la variación de la fracción másica del amoniaco. Debido a la presencia de fluidos con distintas propiedades, los intercambios de energía se realizan a temperatura variable, aprovechando de mejor manera el intercambio térmico y reduciendo la cantidad de agua de refrigeración, ya que el agua refrigerante puede llegar a una temperatura superior en relación con los demás ciclos expuestos.

Esta configuración termodinámica (figura 16.33) consta de un separador, posterior al evaporador que se encarga de separar la fase gaseosa de la líquida. Después, el líquido se dirige a un recuperador de calor. El resto del fluido va a la turbina, donde es obtenida la potencia eléctrica. Luego, son mezclados nuevamente los fluidos remanentes del recuperador de calor y de la turbina y entregan energía a otro recuperador de calor.

A continuación, el fluido pierde energía en el condensador hasta convertirse completamente en líquido. Una vez logrado esto, la bomba se encarga de dotar la presión necesaria a la solución, la cual posteriormente, ganará energía en los dos recuperadores de calor y, por último, en el intercambio térmico con el fluido geotérmico.

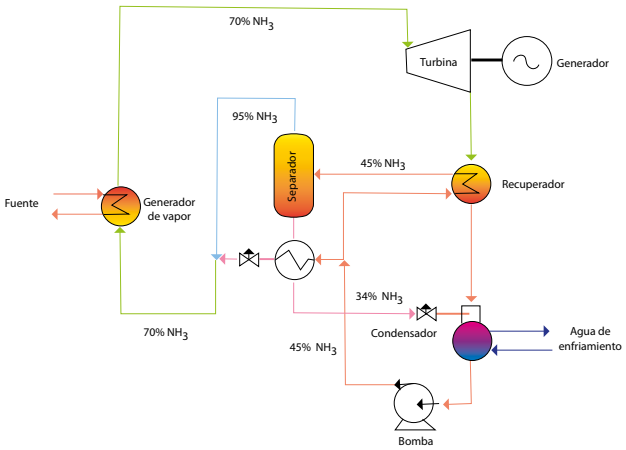


Figura 16.33. Ciclo Kalina. Tomado de Micak, H A. An introduction to the Kalina cycle. United States: N. p., 1996. Web.

16.4.5 Ciclo combinado

Estos sistemas son aplicados para mejorar el aprovechamiento de la energía proveniente del yacimiento geotérmico y generar mayor potencia que la producida con la implementación de los ciclos por separado (figura 16.34).

En general se emplean ciclos de expansión súbita donde la salmuera remanente del separador entrega la energía necesaria, a través de un intercambiador de calor, a un ciclo binario cuyo fluido de trabajo tiene una menor temperatura de vaporización. De esta manera se aprovecha la cualidad del fluido geotérmico ya que el vapor pasa por una turbina de vapor perteneciente al ciclo de expansión súbita y la salmuera es la fuente energética del ciclo binario. Actualmente sólo se utilizan combinaciones con ciclos de expansión súbita de una etapa.

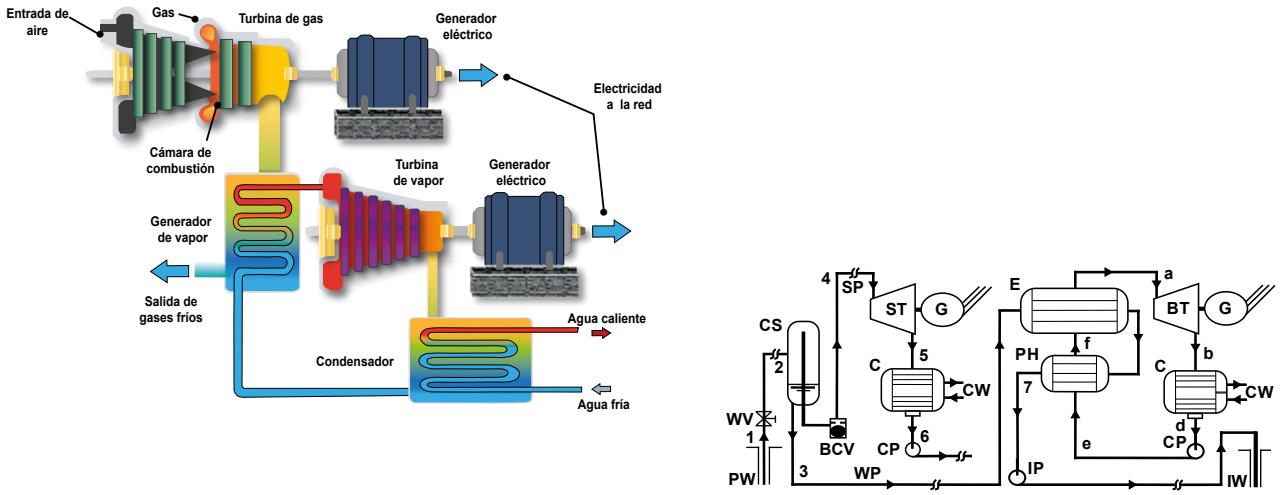


Figura 16.34. Esquema de una central de ciclo combinado. Tomado de Pedro Landín. (2012). Centrales de ciclo combinado. Animaciones flash. 26-dic-2020, de Pelandintecno-Tecnología ESO Sitio web: http://pelandintecno.blogspot.com/2012/11/centrales-de-ciclo-combinado.html

16.5 Cogeneración

Recientemente se han explorado nuevas tecnologías para aumentar la eficiencia de transformación de la energía geotérmica en energía eléctrica, manejando la explotación con varias etapas de separación de vapor, adicionando plantas de ciclo binario cuando la temperatura ya ha bajado hasta hacer la separación de vapor ineficiente para extraer la energía del agua. La parte restante del calor se libera en ríos, lagos, océanos o atmósfera como calor de desecho, debido a que su calidad (o grado) es baja como para tener algún uso práctico. Desperdiciar una gran cantidad de calor es un precio que se tiene que pagar para producir trabajo, debido a que el trabajo eléctrico o mecánico es la única forma de energía sobre la que muchos dispositivos de ingeniería pueden operar.

Sin embargo, muchos sistemas o dispositivos requieren la entrada de energía en forma de calor, también denominado *calor de proceso*. Algunas industrias que se basan en procesos de calor son la química, de pulpa y papel, de producción y refinación de petróleo, fabricación de acero, procesamiento de alimentos y de textiles. El calor de proceso en estas industrias suele suministrarse por medio de vapor entre 5 a 7 atmósferas y 150 a 200[°C] (de 300 a 400[° F]).

Las industrias que utilizan grandes cantidades de calor para sus procesos también consumen una gran cantidad de energía eléctrica. Por consiguiente, desde el punto de vista de la ingeniería es más económico utilizar el potencial de trabajo ya existente para producir energía en vez de permitir que se desperdicie. El resultado es una central que produce electricidad mientras cubre los requerimientos de calor de ciertos procesos industriales. Una central de este tipo es llamada planta de cogeneración. En general, la cogeneración es la producción de más de una forma útil de energía (como calor de proceso y energía eléctrica) a partir de la misma fuente de energía.

Tanto un ciclo de turbina de vapor (Rankine) como otro de turbina de gas (Brayton), o incluso ciclo combinado, pueden utilizarse como ciclos de potencia en una planta de cogeneración.

El uso de la cogeneración data de principios del siglo XX, cuando las centrales eléctricas se integraron a la comunidad para proporcionar calentamiento en zonas urbanas, es decir, para espacios, agua caliente y calentamiento de unos procesos en edificios residenciales y comerciales. Los sistemas de calentamiento en zonas urbanas perdieron su popularidad en la década de 1940 debido a los bajos precios de los combustibles. Sin embargo, el aumento de los precios en los combustibles durante los años 70´s impulsó el interés por el calentamiento en zonas urbanas.

Las plantas de cogeneración han probado ser económicamente atractivas. Por lo que se han instalado una gran cantidad en los últimos años y se pronostica que serán instaladas aún más.

16.6 Conclusiones

La producción de energía eléctrica con fluidos geotérmicos se inició desde el siglo pasado, dicha producción se basa principalmente en la explotación de recursos geotérmicos convencionales, sin embargo, las posibilidades de crecimiento en el futuro son muy grandes si se contemplan dos aspectos importantes: la exploración de recursos que hasta ahora no se han considerado, como son los campos geotérmicos mejorados, los sistemas geopresurizados, los de baja entalpía y los hidrotermales submarinos; así como el rápido desarrollo de nuevas tecnologías.

Además de su uso en la producción de electricidad, la energía geotérmica posee una versatilidad que hace posible incluso su utilización directa en procesos industriales, en sistemas de calefacción y aire acondicionado. Dicha utilización de los fluidos geotérmicos genera una importante contribución a la sustitución de combustibles fósiles y la disminución de generación de CO_2.

Las plantas convencionales que producen energía geotermoeléctica se basan en la producción de vapor, a través de pozos que descargan directamente de yacimientos dominados por vapor, o bien usando separadores de vapor-líquido en yacimientos dominados por líquido. El vapor se inyecta en turbinas que generan electricidad con métodos convencionales. Esta tecnología requiere que el yacimiento tenga una temperatura superior a los 200[° C], lo cual limita la explotación geotérmica a los yacimientos de alta entalpía. Con el objetivo de aprovechar los yacimientos con temperaturas más bajas se desarrollan las plantas de ciclo binario que utilizan un fluido con un punto de ebullición más bajo que el agua, la cual le transfieren la energía geotérmica con intercambiadores de calor (Yaro, 2010).

Se han estado explorando nuevas tecnologías para aumentar la eficiencia de transformación de la energía geotérmica en energía eléctrica, manejando la explotación con varias etapas de separación de vapor, adicionando plantas de ciclo binario cuando la temperatura ya ha bajado hasta hacer la separación de vapor ineficiente para extraer la energía del agua (Ratlamwala & Dincer, 2012). Una vez que se ha extraído la energía que puede ser transformada eficientemente en energía eléctrica, el agua caliente de desecho puede ser empleada directamente en usos industriales o bien en sistemas de climatización de edificios.

Se espera que en el futuro los recursos disponibles en los sistemas geotérmicos sirvan para generar una mayor cantidad de energía que la que hasta hoy se produce con la tecnología que se ha empleado convencionalmente.

16.7 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. Como se define la energía geotérmica
   a) Energía renovable
   b) Puede generar electricidad
   c) Usa el calor almacenado en el interior de la Tierra
   d) Los volcanes es un ejemplo de esta energía
   e) Todas las anteriores
   f) Ninguna de las anteriores

2. De donde proviene el 70% del calor interno de la Tierra
   a) Derivado desde la formación de la Tierra
   b) Corrientes de convección
   c) Desintegración de isótopos
   d) Ninguna de las anteriores

3. Son manifestaciones superficiales de un yacimiento geotérmico
   a) Géiseres
   b) Manantiales de agua fría
   c) Suelos a temperatura ambiente
   d) Piscinas /Volcanes de lodo
   e) Volcanes extintos
   f) Suelos vaporizantes / calientes

4. ¿Qué condiciones son necesarias para definir un campo geotérmico?
   a) El calor sea transferido y liberado por medio de convección
   b) El sitio se localice dentro de los límites del territorio nacional
   c) El agua no sea apta para el consumo humano
   d) Geológicas y Factores técnicos

5. ¿Cuáles son los parámetros físico-químicos fundamentales para conocer el potencial energético de un área?
   a) Temperatura, salinidad, pH
   b) Temperatura, Eh, Si
   c) Temperatura, pH, STD
   d) Temperatura, % de gas, Eh

6. De acuerdo con la teoría de la tectónica de Placas ¿Cuáles son considerados ambientes geodinámicos favorables para el emplazamiento de anomalías termales?
   a) Límites de placas, zonas volcánicas
   b) Márgenes convergentes, Márgenes Divergentes, Sistemas Transformantes
   c) Zonas de subducción, Rifting, Desplazamientos horizontales, zonas sísmicas
   d) Ninguna de las anteriores

7. ¿Cuáles son los parámetros termofísicos relevantes a evaluar que favorecen la existencia de anomalías geotérmicas?
   a) Temperatura, conductividad térmica, viscosidad
   b) Conductividad térmica, capacidad calorífica específica, densidad
   c) Temperatura, capacidad calorífica específica, Densidad de flujo de calor
   d) Conductividad térmica, densidad de flujo de calor, permeabilidad

8. Bajo condiciones ideales y una vez que existen pozos de gradiente geotérmico o exploratorios de detalle ¿Cuáles son las técnicas geofísicas de medición que se pueden aplicar?
   a) Temperatura, Rayos gamma, Acústicos
   b) Rayos gamma, eléctricos, sísmicos
   c) Calibre, densidad. sísmicos
   d) Caudal, rayos gamma, eléctricos

9. Para una correcta interpretación geofísica, ¿Cuáles son las propiedades del subsuelo sujetas a estudios?
   a) Gravimétricas, magnetométricos, petrofísicas
   b) Densidad de los cuerpos, porosidad, permeabilidad
   c) Eléctricas, magnéticas, temperatura
   d) Eléctricas, densidad de los cuerpos, magnéticas, acústicas

10. ¿Gases que pueden monitorearse en áreas geotérmicas?
   a) CO_2, CH_4, He
   b) CO_2, H_2S, B, CH_4
   c) H_2, N_2, Ar
   d) H_2S, O_2, Ne

11. ¿Cuáles son los beneficios del uso de la energía geotérmica?
    a) Fuente de energía renovable
    b) Con tecnología sólida
    c) Limpia
    d) De múltiples aplicaciones
    e) Todas las anteriores
    f) Ninguna de las anteriores

12. ¿Por qué la energía geotérmica es un recurso renovable?
    a) Procede de recursos caloríficos ilimitados generados por el núcleo terrestre
    b) Factor de planta mayor al 90%
    c) Depende de las condiciones meteorológicas
    d) Provee electricidad a comunidades remotas

13. ¿De qué dependen los diferentes tipos de centrales de generación de energía eléctrica?
    a) De las características de instalación de las plantas
    b) De las condiciones climáticas del sitio donde se instala
    c) De las características del fluido
    d) De la temperatura estable del agua

14. ¿Cómo se define la eficiencia térmica?
    a) Depende del nivel energético del fluido
    b) Protección de los circuitos geotérmicos contra los procesos de corrosión
    c) Medida en la que una máquina térmica convierte el calor que reciben trabajo
    d) Cantidad de transferencia de energía del medio de mayor a menor temperatura

15. ¿Cuáles son las características de los procesos bajo los cuáles opera el ciclo de Carnot?
    a) Dos isotérmicos y dos adiabáticos
    b) Dos isotérmicos, flujo estacionario, isentrópica
    c) Dos adiabáticos, isentrópica, isotérmico
    d) Ninguno de los anteriores

16. ¿Cuál planta geotérmica no genera emisiones?
    a) Tipo flash
    b) Conversión directa
    c) Ciclo combinado
    d) Binarias

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. De acuerdo con la figura 16.35:

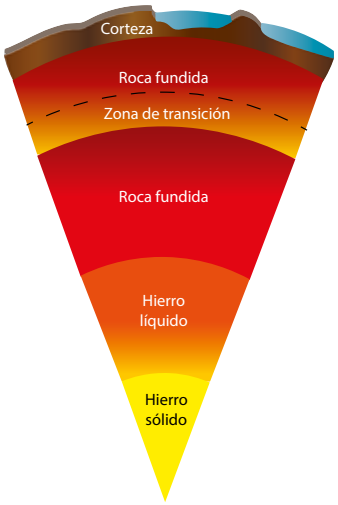


Figura 16.35. Modelo del interior de la Tierra

   a) ¿Bajo qué criterios se clasifica la estructura del planeta Tierra?
   b) ¿Indique las profundidades respectivas y límites de la estructura interna de la Tierra y describa la composición de cada capa en la que ésta se divide?

2. Define los siguientes mecanismos de transferencia de energía:
3. El valor promedio global del gradiente geotérmico para la zona cortical es de 25 a 30[° C], por cada kilómetro de profundidad, ¿Calcula el valor del gradiente geotérmico: ¿a) 2, b) 3 y 5 [km] de profundidad?
4. Cálculo del gradiente geotérmico (thermal gradient)

   Diversos estudios indican que el valor de la temperatura se incrementa con la profundidad hacia el interior de la Tierra. La ecuación que determina este valor es:

   $\Delta T / \Delta D$…….. Eq. 1

   Y conociendo la conductividad térmica del medio (λ) por el cual se transfiere el calor es posible calcular el Flujo de Calor (heat flow) de acuerdo a la expresión:

   $Q_Z = \Delta T / \lambda \Delta D$…..…… Eq. 2

   Investigue y defina con sus propias palabras:

   Conductividad térmica

   Flujo de Calor

5. En programas exploratorios de la industria petrolera los dos parámetros anteriores, Qz y λ son muy importantes para conocer condiciones de yacimiento productivo, pero difícilmente se cuenta con sus valores (Forrest, et al., 2007). Por tanto, se utiliza la ecuación básica siguiente: Geothermal Gradient = Formation temperature – Mean Anual Surface temperature / Formation Depth

La temperatura media superficial es sustraída de la medición de la temperatura de formación BHT (bore hole temperature).

¿Calcule el gradiente geotérmico a una profundidad de 800 [m] y considerando BHT de 65[° C] para una estimación de temperatura media anual superficial de 15[° C]?

6. Defina ¿Qué es una Provincia Geotérmica?
7. Describe la clasificación de los yacimientos geotérmicos de acuerdo a su temperatura.
8. Gradiente, es el incremento de una variable entre dos puntos del espacio, en relación con la distancia entre los puntos considerados. Si la variable estudiada fuera la altitud de cada punto, el gradiente sería la pendiente entro los dos puntos considerados. Tal concepto deriva de la Ley de Darcy: q = - K (dh/dl). Explica porque el signo negativo.
9. ¿Cuántos tipos de tecnologías para plantas geotérmicas de generación de electricidad existen?
10. ¿Cómo se define una máquina térmica?
11. ¿Cuál es el principio básico de funcionamiento de las plantas para generación de electricidad?
12. ¿Qué es una planta EGS?
13. De acuerdo con la imagen identifica los procesos del ciclo Rankine (figura 16.26)

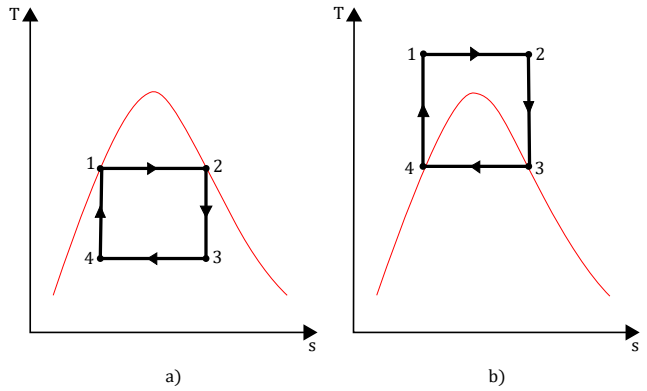


Figura 16.26. Ciclo de Rankine.

14. ¿Cómo se incrementa la eficiencia del ciclo Rankine?
15. Menciona los cuatro sistemas termodinámicos para recursos de media y alta entalpía.

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. e)	7. c)	13. c)
2. c)	8. a), b)	14. c)
3. a), d), f)	9. d)	15. a)
4. d)	10. a), b), c)	16. d)
5. c)	11. e)	
6. b)	12. a)	

Respuestas a las preguntas abiertas.

1.

a) Criterios geofísicos de acuerdo a sus propiedades físicas y geoquímicas, de acuerdo con la distribución de elementos mayores.

b) Del núcleo a la corteza la Discontinuidad de Lehman, de Wiecherth-Gutenberg, Repiti, la discontinuidad del Moho y la de Conrad. El núcleo predominantemente de Ni-Fe, de Azufre y oxígeno asociado a minerales de Ni-F, región de óxidos y silicatos fundidos de Fe-Mg-Al-Ca-Ti-Ni y Cr, pasando a la región de espinelas, perovskitas y granates, y en capas corticales profundas con silicatos de alta temperatura como minerales del grupo del olivino, piroxenos y anfíboles.

2.

- Conducción: A nivel atómico, los átomos de las regiones más calientes tienen más energía cinética, en promedio, que los más fríos, así que les transfieren algo de su energía, generando una reacción en cadena a través del material. Los átomos en sí no se mueven de una región del material a otra, pero su energía sí. Sólo hay transferencia de calor entre regiones que están a diferente temperatura, y la dirección de flujo siempre es de la temperatura más alta a la más baja.
- Convección: Transferencia de calor por movimiento de una masa de fluido de una región del espacio a otra.
- Radiación: La energía se transporta en forma de ondas de radiación electromagnética como la luz visible, el infrarrojo y la radiación ultravioleta.

3.

- 60[° C]
- 90[° C]
- 150[° C]

4.

- Conductividad térmica es “la capacidad de un material de transportar energía térmica en forma de calor”
- Flujo de Calor es “una medida de la transmisión de energía –calor- de una substancia a otra por unidad de tiempo en J/s”

5.

- GG = (65 -15)[º C] / 800 [m]
- GG = 62.5[º C /km]

6. Porción del territorio que por sus condiciones morfotectónicas, térmicas, hidrogeoquímicas e hidrogeológicas, adquiere a escala regional una naturaleza geotérmica distinta respecto a su entorno y que se puede diferenciar del resto del territorio.

7.

- Baja temperatura: Se pueden incluir los acuíferos y el propio subsuelo a escasa profundidad, en general inferior a 250 [m]. La tecnología de la bomba de calor permite utilizar estos recursos.
- Media temperatura: Entre los 90 y 150[° C] que permite la producción de electricidad con ciclos binarios mediante el empleo de fluidos críticos intermedios de bajo punto de ebullición.

8. Es debido a que siendo el caudal una magnitud vectorial, la dirección es hacia dh decrecientes; esto es dh es negativo y por tanto el caudal de flujo será positivo.

9. Hay tres tecnologías de centrales geotérmicas capaces de convertir los fluidos hidrotermales en electricidad: las de vapor seco, vapor flash y de ciclo binario. El tipo de conversión utilizado (seleccionado en el desarrollo) depende del estado del fluido (agua o vapor) y su temperatura.

10. Dispositivo que convierte el calor en trabajo, las cuales se caracterizan por recibir calor de una fuente a temperatura alta; convierten parte de ese calor en trabajo; rechazan el calor de desecho hacia un sumidero de calor de baja temperatura y operan en un ciclo.

11. En una central de potencia se usan turbinas conectadas a un generador, donde las turbinas son movidas o impulsadas por vapor y al girar se induce un movimiento en el generador al que están acopladas para producir electricidad.

12. Un sistema geotérmico estimulado (EGS) es un depósito geotérmico forzado, donde existe roca caliente, pero con insuficiente permeabilidad natural o saturación de fluido. En un EGS, el fluido es inyectado en el subsuelo bajo condiciones cuidadosamente controladas que reabren fracturas preexistentes permitiendo la permeabilidad.

13.

- 1-2 Compresión isentrópica en una bomba
- 2-3 Adición de calor a presión constante en una caldera
- 3-4 Expansión isentrópica en una turbina
- 4-1 Rechazo de calor a presión constante en un condensador

14. Para incrementar la eficiencia térmica de un ciclo de potencia, se debe incrementar la temperatura promedio a la que el calor se transfiere al fluido de trabajo en la caldera, o disminuir la temperatura promedio a la que el calor se rechaza del fluido de trabajo en el condensador. Es decir, la temperatura promedio del fluido debe ser lo más alta posible durante la adición de calor y lo más baja posible durante el rechazo de calor.

15.

- Sistemas de conversión directa
- Sistemas de expansión súbita de una etapa
- Sistemas de expansión súbita de doble etapa
- Sistemas de ciclo binario

16.8 Referencias Bibliográficas

1. Aguilar Dumas, A., 2009. Áreas para exploración en los alrededores del campo geotérmico de Cerro Prieto, BC. Geotermia, Vol. 22, No.2.
2. Camacho Hernández, J. M., 2009. Zonas de alteración hidrotermal y condiciones actuales del yacimiento: un enfoque para determinar zonas productoras al oriente del campo geotérmico de Cerro Prieto, BC. Geotermia, Vol. 22, No.2.
3. Cataldi, R. 2006. De la celebración del centenario de la industria geotermoeléctrica al desarrollo de la energía geotérmica en Italia en el siglo XXI. Geotermia. Vol. 19, No. 2. 61-68.
4. Cengel, A. Y. y Boles A. M. (2011). Termodinámica, séptima edición. New York, N.Y., U.S.A.: Mc Graw Hill.
5. Davies, J. H. y Davies, D. R., 2010. Earth´s surface heat flux. Solid Earth, 1, 5-24.
6. Fernández, D. P., Energía Geotérmica.
7. Gallardo, Federico, V. I., Macías Valdez, G., Salas Contreras, P., 2012. Actualización del modelo geológico del campo geotérmico de Cerro Prieto, BC, y zonas adyacentes. Memorias del XX Congreso Anual - I Congreso Geotérmico Latinoamericano Morelia, Mich., México, 26-28 de septiembre.
8. García, de la Noceda, C., 2008, Perspectivas para la geotermia en el sector de la edificación. Obras urbanas 12, 50-52.
9. Garciadiego Martínez, M. A., Coronado Triviño, Y. C., Quezada Muñoz, A., 2016. Metodología para la elaboración de un modelo conceptual a partir de datos geológicos, geofísicos y geoquímicos en la fase de reconocimiento y prefactibilidad de un proyecto geotérmico Revista Geotermia Vol. 29, Núm. 2. ISSN 0186 5897.
10. González-Partida, E., Birkle, P., Torres Alvarado, I. S., 2000. Evolution of the hydrothermal system at Los Azufres, Mexico, based on petrologic, fluid inclusion and isotopic data. Journal of Volcanology and Geothermal Research. Volume 104, Issues 1–4. P. 277-296
11. Grupo del plan estratégico del Centro Mexicano de Innovación en Energía Geotérmica (CEMIE-Geo). La Geotermia en el futuro energético sustentable de México. MÉXICO.
12. Hiriart, L. B.G. 2011. Evaluación de la Energía Geotérmica en México. Informe para el Banco Interamericano de Desarrollo y la Comisión Reguladora de Energía.
13. Hulen, J. B., & Wright, P. M. (2001). Geothermal Energy: Clean Sustainable Energy for the Benefit of Humanity and the Environment. Energy & Geoscience Institute, University of Utah.
14. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE) y el Instituto geológico y Minero de España (IGME). 2008. Manual de Geotermia.
15. Izquierdo, G., Arellano, V. M., Aragón, A., 2008. Características mineralógicas y microtermométricas del yacimiento geotérmico de Los Humeros, Pue., México. Geotermia, Volumen 21, No. 2. ISSN 0186-5897.
16. Jorquera, C. (2021). Subvención de la Oficina de Tecnologías Geotérmicas para el monitoreo de fracturas en sistemas geotermales EGS. Piensa en Geotermia: https://www.piensageotermia.com/
17. Kipng'ok, y Nyamongo, 2013. Fumarole gas geochemistry of Paka geothermal prospect, north Rift, Kenya. Transactions - Geothermal Resources Council 37: 411-415.
18. Lermo, J., Urban, E., Antayhua, Y., 2011. Sismicidad en Campos Geotérmicos de México. Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México.
19. LEG, 2014. Ley de Energía Geotérmica. Nueva Ley publicada en el Diario Oficial de la Federación el 11 de agosto de 2014.
20. LIAG, Instituto Leibniz de Geofísica Aplicada, 2017. Energía Geotérmica Profunda. Fundamentos y posibilidades de usos en Alemania. Primera edición. ISBN: 978-3-9817896-2-1
21. Llopis, T.G., y Rodrigo, A.V. Guía de la Energía Geotérmica. Industria, Energía y Minas. Consejería de Economía y Consumo, Comunidad de Madrid.
22. Manual de Geotermia. Instituto Geológico y Minero de España [En línea] <http://www.igme.es/Geotermia/Ficheros%20PDF/Manual_Geotermia_2,5.pdf> [Consulta 3 de noviembre 2020]
23. Maripangui, R. I. (2015). Caracterización y Optimización Termodinámica de Recursos Geotérmicos Nacionales Específicos. diciembre 18,2020, de Universidad de chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento

de Ingeniería Mecánica Sitio web: http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/133107/Caracterizacion-y-optimizacion-termodinamica-de-recursos-geotermicos....pdf?sequence=1&isAllowed=y

24. Martínez-Reyes, J., González-Partida, E., Pérez, J. R. 2010. Physical-chemical model of the Los Humeros geothermal field, México. Extended Abstract.
25. Matamala, J.G. (2014). Análisis y Comparación de ciclos termodinámicos para la generación de potencia a partir de recursos geotermales de media y alta entalpia. diciembre 8,2020, de Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Mecánica Sitio web: epositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/131589/Analisis-y-comparacion-de-ciclos-termodinamicos-para-la-generacion-de-potencia....pdf?sequence=1&isAllowed=y
26. Maya, G. R. y Gutiérrez, N. L. Recursos Geotérmicos para generar electricidad en México. Revista Digital Universitaria. 10 de diciembre de 2007, Vol. 8, No. 12.
27. Micak, H.A. An introduction to the Kalina cycle. United States: N. p., 1996. Web.
28. Molina, A. III., Honda, M., El-Qady, G., Ushijima, K., 2006. Exploration of the geothermal reservoir of Cerritos Colorados, Jal., Mexico, using 1-D and 2-D inversion of resistivity data. Geotermia, Vol. 19, No. 1.
29. Neale, C. M. U., Sivarajan, S., Akasheh, Z., Jaworowski, C., and Heasler, H., 2009. Using Airborne Thermal Infrared Remote Sensing. Remote Sensing for Agriculture, Ecosystems, and Hydrology XI, edited by Christopher M. U. Neale, Antonino Maltese, Proc. of SPIE Vol. 7472, 747210.
30. Prol-Ledesma, Rosa María y Nieva, David, 2013. El Futuro de la geotermia en el siglo XXI. MÉXICO, Instituto de Geofísica, UNAM.
31. Ratlamwala, T.A.H. & Dincer, I., 2012. Comparative efficiency assessment of novel multi-flash integrated geotermal systems for power and hydrogen production, Applied Thermal Engineering, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2012.04.039.
32. Rodríguez, M. H., 2011. Presencia de flujo cruzado en el campo geotérmico de Cerro Prieto, BC. Geotermia, Vol. 24, No.1. ISSN 0186-5897.
33. Sánchez Luviano, M., Diez León, H. D., Ortega Méndez, M. T., 2014. Inestabilidad productiva en el pozo H-37, debido a la comunicación 22 con el pozo Inyector H-38, del campo geotérmico de Los Humeros, Pue. Geotermia, Volumen 27, No.2. · ISSN 0186 5897.
34. Suárez-Arriaga, M. C., 2017. Propiedades Termodinámicas del Agua Geotérmica con la Formulación IAPWS-95 Programada y Ampliada. Revista Geotermia Vol. 30, Núm. 2 julio-diciembre.
35. Torres-Rodríguez, et al., 2005. Geotermia en México. Programa Universitario de Energía. Documentos de Análisis y Prospectiva del Programa Universitario de Energía. Universidad Nacional Autónoma de México.
36. Villanueva-Estrada, R. E., Salazar Macías, E. A., Rodríguez Díaz, A. A., Pita de la Paz, C., Sánchez G. A., Rocha Miller, R., y Rubio R., M. A., 2019. Mapa de provincias geotérmicas para la república mexicana a partir de la geoquímica de fluidos, geofísica y geología. Memorias del XXVI Congreso Anual – Morelia, Mich., 10, 11 y 12 de abril de 2019.
37. Weed, W. H., 1921. Geysers of the Yellowstone National Park. National Park Service.
38. Yari, M., 2010, Exergetic analys of various types of gethermal power plants. Renewable Energy 2010;35:112e21.

Capítulo 17

Aspectos Meteorológicos y Termodinámicos de la Atmósfera

David Jonathan Kahl,
Rogelio Soto Ayala,
Alexander Herrera García,
Fernanda Arroyo Valenzuela

Sumario

17.1 Introducción
17.2 Origen, composición y estructura vertical de la atmósfera
17.3 Propiedades físicas del aire
17.4 Vapor de agua en el aire
17.5 Equilibrio hidrostático
17.6 Primera ley de la termodinámica aplicada a algunos procesos atmosféricos
17.7 La Segunda ley de la termodinámica y la atmósfera
17.8 Autoevaluación
17.9 Referencias bibliográficas

17.1 Introducción

La atmósfera es la envoltura gaseosa que rodea al planeta. Debido a su naturaleza fluídica tiene un papel preponderante en la transferencia de masa y energía entre una región y otra del globo terráqueo. Esto es posible gracias a los desplazamientos locales y a gran escala que sufren las corrientes de aire cuando transitan de una región a otra. La circulación atmosférica constituye un ingrediente clave en el balance energético global, al ser parte fundamental de los ciclos bióticos e hídricos.

La termodinámica atmosférica se enfoca al estudio de las propiedades físicas del aire, así como a los procesos que éste experimenta debido a las variaciones en sus propiedades termodinámicas.

Puesto que esta disciplina está íntimamente relacionada con los procesos energéticos que ocurren en la naturaleza, no es de extrañar que constituya una herramienta fundamental para explicar los fenómenos que ocurren en la atmósfera.

Evidentemente, para lograr dicha comprensión es indispensable llevar a cabo observaciones y mediciones temporales muy rigurosas para establecer modelos termodinámicos confiables con objeto de conocer, predecir y modificar, si es posible, los procesos que ocurren en la atmósfera. Tales estudios favorecen la mejor toma de decisiones en política ambiental en beneficio de una mejor calidad de vida para los que habitamos este planeta.

La metodología empleada para estudiar algún aspecto termodinámico de la atmósfera es, prácticamente, la misma que la utilizada para realizar un balance energético en un sistema termodinámico: la selección de un volumen de control, que, en este caso, se realiza a través del estudio de lo que se denomina **parcela de aire**, que satisface ciertas condiciones y cuyas propiedades termodinámicas pueden ser determinadas a través de una **ecuación de estado**. Debido a la magnitud de las presiones existentes en la atmósfera, la **ecuación de gas ideal** es la ecuación de estado habitualmente utilizada.

La termodinámica juega un papel fundamental en la comprensión de los fenómenos atmosféricos que van desde los procesos microfísicos que ocurren en las nubes más pequeñas, hasta la circulación general de la atmósfera. Es una disciplina fundamental que ofrece soporte a muchas otras áreas relacionadas con el estudio de la atmósfera, tales como la meteorología, que es una disciplina científica y técnica que se encarga de estudiar y predecir los diversos fenómenos que se producen en la atmósfera, con el objeto de establecer predicciones confiables que repercutan en un mejor desarrollo en nuestras actividades humanas, tales como la agricultura, la aeronáutica, la navegación, etc., y la dinámica de la atmósfera, la cual se encarga del estudio de la presencia y evolución de las masas de aire que se localizan en la tropósfera.

17.2 Origen, composición y estructura vertical de la atmósfera

17.2.1 Origen y composición de la atmósfera

La formación de la atmósfera comenzó hace, aproximadamente, 4600 millones de años, simultáneamente con la aparición de la Tierra.

La evolución de la atmósfera terrestre ha sido un tema controvertido. Un modelo propone que inicialmente la atmósfera fue reductora; es decir, contenía hidrógeno y algo de vapor de agua, pero no oxígeno; se presume que también pudo haber contenido amoníaco, metano y nitrógeno en cantidades menores.

A medida que transcurrió el tiempo, la atmósfera sufrió un cambió paulatino para adquirir un carácter oxidante, siendo fundamental el proceso de fotosíntesis en esta etapa. A lo largo del tiempo geológico ocurrieron eventos de explosión de vida, como en el Carbonífero y en el Paleógeno que tuvieron gran influencia en la atmósfera. También hubo episodios de extinciones masivas de organismos en la Tierra,

que ocasionaron cambios importantes en la atmósfera, como el evento de finales del Paleozoico y de finales del Cretácico, ocurrido hace aproximadamente 250 millones de años, denominado la gran extinción del Pérmico-Triásico, donde desaparecieron la mayor parte de las especies animales y vegetales. Los geólogos atribuyen esta extinción a la intensa actividad volcánica que dio lugar a un calentamiento global que convirtió a la Tierra en un lugar inhóspito.

Hace unos 3800 millones de años, el vapor de agua se acumuló en la atmósfera hasta que la temperatura terrestre descendió por debajo de los 100 [^{0}C], época en la cual existieron indicios de una primera cubierta líquida al condensarse el vapor de agua en la corteza terrestre.

Hipotéticamente, esas lluvias continuas formaron un océano que, al principio, era rico en ácido carbónico. Con el tiempo, este ácido finalmente se precipitó para formar las primeras rocas carbonatadas, lo que repercutió en la gradual desaparición del dióxido de carbono de la atmósfera, y en su sedimentación en las profundidades oceánicas.

Finalmente, la vida misma cambió la atmósfera. Hace unos 3800 millones de años, aparecieron las primigenias bacterias fotosintéticas que comenzaron a liberar oxígeno, circunstancia que promovió el desarrollo de la vida marina. Una vez que la atmósfera recibió el suficiente oxígeno, se desarrollaron organismos que sobrevivieron en virtud de la composición del aire atmosférico, propicio para la evolución.

A través de este proceso evolutivo, la composición de los principales gases atmosféricos, actualmente, es prácticamente constante, empero, la aportación de otros gases, producto de las actividades humanas, carentes de una regulación apropiada, ha generado un efecto nocivo sobre la atmósfera misma y sobre nuestros ecosistemas.

La tabla 17.1 muestra la composición actual de la atmósfera terrestre. Como se observa, el nitrógeno contabiliza aproximadamente las 3/4 partes del volumen de la atmósfera. El segundo en importancia es el oxígeno molecular (O_2) que representa la quinta parte. En conjunto estos dos gases contribuyen con el 99% en volumen de los gases atmosféricos. El argón, un gas asociado con el decaimiento radiactivo de la corteza terrestre, contribuye con la mayor parte del volumen atmosférico restante.

Constituyente	Símbolo	Porcentaje [%]
Gases fijos		
Nitrógeno	N_2	78.08
Oxígeno	O_2	20.95
Argón	Ar	0.93
Gases variables		
Vapor de agua	H_2O	0.0003-4.0
Dióxido de carbono	CO_2	~ 0.0365
Monóxido de carbono	CO	$1x10^{-6}$ – 0.001
Ozono	O_3	$1x10^{-6}$ – 0.0012
Dióxido de azufre	SO_2	$1x10^{-9}$ – $3x10^{-6}$
Metano	CH_4	$1.5x10^{-5}$ – 0.0003

Tabla 17.1. Composición actual de la atmósfera.

Los **gases variables** son aquellos constituyentes atmosféricos cuyas concentraciones cambian con el tiempo. El más importante, desde el punto de vista meteorológico, es el vapor de agua, ya que juega un papel primordial en el balance energético de la atmósfera, así como en la formación de nubes, lluvia y nieve. Su concentración depende del tipo de superficie sobre la cual se localiza (tierra u océano), temperatura, posición geográfica y la altitud. El dióxido de carbono es un gas asociado con los procesos de combustión y contribuye al efecto invernadero.

No obstante que los otros gases existen en concentraciones mínimas en la atmósfera, juegan un papel muy importante en los procesos químicos que se llevan a cabo en ella.

17.2.2 Estructura vertical de la atmósfera. Tasa de lapso adiabático seco.

La atmósfera terrestre está altamente comprimida. En los primeros 50 [km] se ubica, aproximadamente, el 99% de su volumen. La relación del espesor atmosférico respecto al diámetro terrestre es de aproximadamente 0.0004. Para ejemplificar, se argumenta que es la misma relación existente entre el espesor de la cáscara de una manzana y su diámetro. Es razonable, por lo tanto, aseverar que la atmósfera es tan delgada como la piel de una manzana.

Para su adecuado análisis y estudio, es apropiado dividirla en capas concéntricas, cada una caracterizada por su propio perfil de temperatura. De menor a mayor altura estas capas son denominadas: **tropósfera**, **estratósfera**, **mesósfera** y **termósfer**a. Las zonas de transición que separan estas capas se denominan **tropopausa**, **estratopausa** y **mesopausa**, respectivamente.

Debido a que la atmósfera es tan delgada, las variaciones verticales en sus propiedades adquieren una importancia relevante. En la figura 17.1 se muestra el perfil de temperatura en la atmósfera. Es un hecho conocido que, en la tropósfera, la capa inferior cuyo espesor es de 10 [km], aproximadamente, la temperatura decrece con la altitud a razón de $10[\frac{^\circ c}{km}]$ cuando el aire está seco. Esta rapidez en la variación de la temperatura con la altura se denomina **tasa de lapso adiabático seco** y juega un papel muy importante en el campo de la meteorología. Se le suele denotar con Γ_d y está definida como:

$$\Gamma_d = -\frac{\partial T}{\partial z} \quad ...(1)$$

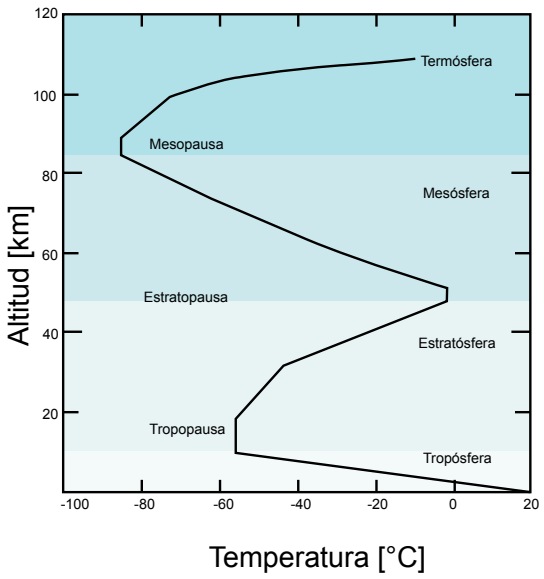


Figura 17.1. Variación de la temperatura de la atmósfera en función de la altitud.

La tasa de lapso adiabático seco causa que la tropósfera esté, generalmente, bien mezclada, en cuanto a que el aire más caliente que se encuentra a menor altitud, ascienda y el aire más frío, descienda. Esta circunstancia genera turbulencias que favorecen la dispersión de contaminantes. Aproximadamente el 80% de la masa de la atmósfera, y prácticamente todo el vapor de agua, nubes y precipitaciones se ubican en la tropósfera. Asimismo, los problemas asociados con la contaminación atmosférica están confinados a esta capa.

Inmediatamente arriba de la tropósfera se encuentra la estratósfera, la cual se extiende desde los 10 [km] hasta los 48 [km]. En esta capa, la temperatura aumenta con la altitud. Sin embargo, en la mesósfera, capa que va de los 48 [km] a los 80 [km], aproximadamente, la temperatura nuevamente vuelve a disminuir.

Estas variaciones fluctuantes en la temperatura contrastan con un comportamiento más definido de la variación de la presión atmosférica con la altura. En la figura 17.2 se muestra que la presión decrece en forma exponencial con la altura. Este comportamiento más regular ha contribuido significativamente a una mejor comprensión de los fenómenos que ocurren en la atmósfera.

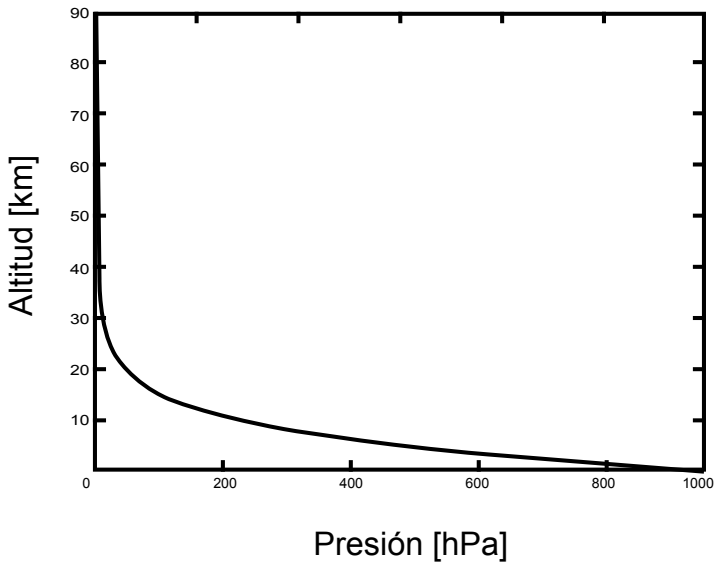


Figura 17.2. Variación de la presión atmosférica en función de la altitud.

La estratósfera, por otra parte, constituye una capa de aire seco relativamente estable. Los contaminantes ubicados ahí permanecen mucho tiempo, a menos que exista un flujo de materia a la tropósfera que origine su eliminación mediante procesos de precipitación o condensación. En esta capa, el ozono (O_3) y el oxígeno absorben radiación ultravioleta de corta longitud de onda, provocando un calentamiento del aire, entre otras cosas, y dando lugar a un incremento de temperatura en esa región.

Consideradas en conjunto, la tropósfera y la estratósfera se extienden a una altura de 50 km, aproximadamente. En ambas capas se ubica el 99.9 % de la masa total de la atmósfera.

Por encima de los 50 [km] el calentamiento por absorción ultravioleta no puede competir con los procesos de enfriamiento y la temperatura decrece nuevamente hasta alcanzar un mínimo en la mesopausa, cerca de los 90 [km]. Sin embargo, a diferencia de la tropósfera, donde el valor de la tasa de lapso adiabático seco es suficiente para que la convección ocurra, en la mesósfera, donde la tasa de lapso adiabático seco es de solo 2.8 $[\frac{°c}{km}]$, la capa permanece relativamente estable.

Finalmente, la termósfera está formada por una capa de gases ionizados muy caliente y no presenta una frontera superior bien definida. La temperatura en la región más externa de la termósfera depende fuertemente de la actividad solar, pudiendo ser en algunas ocasiones de 600 [°C] y en otras de hasta 2000 [°C]. En esta capa, la función del oxígeno atómico es muy importante por la gran absorción de energía que ejerce.

Las variaciones de la presión, la densidad y la temperatura en las diferentes capas que conforman la atmósfera aparecen ilustradas en la figura 17.3.

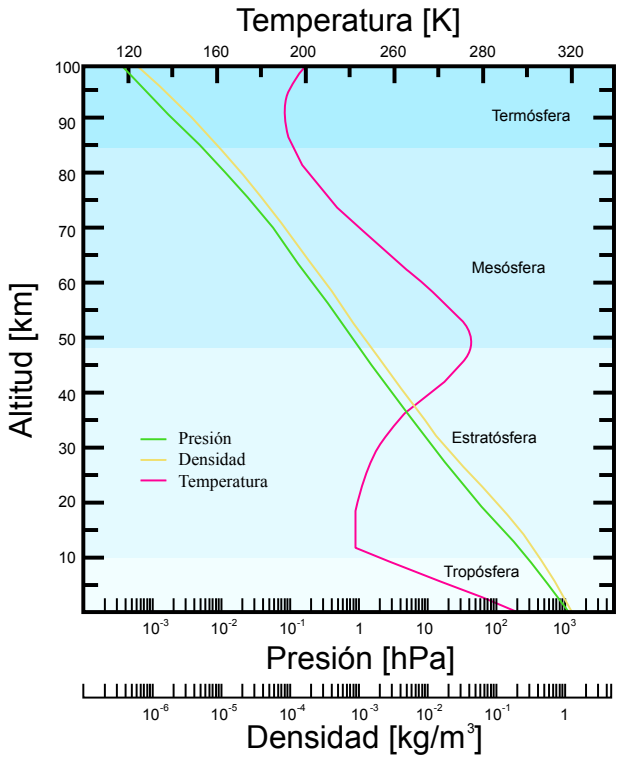


Figura 17.3. Variación de la temperatura, presión y densidad en las diferentes capas que componen la atmósfera, en función de la altitud (Tomada de United States National Oceanic and Atmospheric Administration, United States National Aeronautics and Space Administration, United States Committee on Extension to the Standard Atmosphere, 1976).

Con respecto a la densidad, el valor de este parámetro, a nivel del mar, oscila alrededor de 1.20 $[\frac{kg}{m^3}]$ a 20 [ºC]. La presión y la densidad del aire decrecen en forma exponencial con la altura, z, según,

$$P = P_0 \exp\left[-\frac{z}{H}\right] \quad ...(2)$$

Donde H representa **la altura de escala**, definida como la altura a la cual la presión se reduce por un factor $\frac{1}{e}$ de su valor a cierto nivel de referencia, P_0, normalmente considerada como la presión a nivel del mar (z=0). En los primeros 100 [km] de la atmósfera, la altura de escala tiene un valor entre 7 [km] y 8 [km], aproximadamente.

Si se divide la ecuación anterior entre P_0, y se toma el logaritmo natural en ambos miembros de la igualdad, se obtiene:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{z}{H} \quad ...(3)$$

Esta relación es muy útil para estimar la altura a varios niveles de presión en la atmósfera terrestre, como se puede apreciar en el ejemplo siguiente:

Ejemplo.

A partir de la conocida ecuación barométrica:

$$P = P_0 \exp\left[-\frac{Mgz}{R_u T}\right]$$

a) Indique la expresión que relaciona la altura de escala, H, con la temperatura del aire atmosférico.

b) Determine el valor de la altura de escala si:

b.1) La temperatura del aire fuera independiente de la altitud.

b.2) Se considerará que la temperatura del aire decrece 6.5 [^{0}C] por cada kilómetro de altitud.

Tome el valor de la temperatura del aire a nivel del mar como 25 [^{0}C] y suponga que el valor de la aceleración gravitacional es independiente de la altura.

Resolución.

La ecuación barométrica está dada por:

$$P = P_0 \exp\left[-\frac{Mgz}{R_u T}\right]$$

Donde M es la masa molar del aire, g, la aceleración gravitacional, R_u, la constante universal de los gases, y T, la temperatura absoluta del aire.

Mediante una comparación de esta ecuación con la ecuación (2), se observa que la altura de escala, H, está definida como:

$$\text{a) } H = \frac{R_u T}{Mg}$$

Al sustituir los valores de cada una de las variables,

$$\text{b.1) } H = \frac{8314\,[\frac{J}{kgmol\,K}]\,(298.15\,[K])}{29\,[\frac{kg}{kgmol}]\,(9.81[\frac{m}{s^2}])} = 8713.20\ [m] = 8.71\ [km]$$

$$\text{b.2) } H = \frac{8314\,[\frac{J}{kgmol\,K}]\,(241.53\,[K])}{29\,[\frac{kg}{kgmol}]\,(9.81\,[\frac{m}{s^2}])} = 7058.\ 53\ [m] = 7.06\ [km]$$

Donde el valor de 241.53 [K] es la temperatura del aire a los 8.71 [km], considerando una disminución en la temperatura de 6.5 $[\frac{^0C}{km}]$.

Como se observa, la altura de escala tiene un valor entre 7 [km] y 8 [km], como se comentó anteriormente.

Se deja como ejercicio al lector demostrar que si la altura de escala tuviera un valor de 7.5 [km], la densidad del aire tendría un valor de 1 $[\frac{kg}{m^3}]$ a una altura de 1.7 [km], mientras que la altura a la cual la presión tendría un valor de 100 [Pa] (1 [hPa]) sería de 52 [km], aproximadamente. De aquí se ve la importancia que tiene el usar la altura de escala como una variable más común en los cálculos que involucran presión y densidad.

Es importante subrayar que, en la práctica, es más común determinar el valor promedio de la variación de la temperatura con la altura, $\frac{\Delta T}{\Delta z}$, en lugar de utilizar derivadas del perfil de temperaturas. Es decir,

$$\Gamma_d \approx -\frac{T_2 - T_1}{z_2 - z_1} \quad \ldots (4)$$

Una interrogante que surge de forma natural es por qué la temperatura de la atmósfera se comporta de forma tan errática con la altura: en unas ocasiones aumentando su valor, y en otras, disminuyéndolo. La capa de ozono tiene mucho que ver en este comportamiento: la molécula de ozono absorbe radiación ultravioleta de bajas longitudes de onda entre 230 [nm] y 320 [nm]. Tal absorción determina el perfil vertical de la temperatura en la estratósfera, ejerciendo un efecto de calentamiento entre los 20 [km] y los 50 [km].

17.3 Propiedades físicas del aire

17.3.1 Hipótesis de Avogadro

Para diversos propósitos prácticos, el aire que existe en la atmósfera se puede considerar que se comporta como un gas ideal; por ello, la **ecuación del gas ideal** es tan relevante en la estimación de las propiedades físicas del fluido que nos rodea. Existen, empero, otros conceptos que es muy importante conocer para obtener una mejor comprensión de la atmósfera. Uno de ellos se refiere a la **Hipótesis de Avogadro**.

En la atmósfera se llevan a cabo reacciones químicas entre gases y existe una proporción simple entre los volúmenes de los gases que reaccionan y los volúmenes de los productos formados. Por ejemplo, cuando se genera dióxido de carbono a partir de la oxidación de monóxido de carbono:

$$2\ CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ CO_{2(g)}$$

Se observa que, a una cierta presión y temperatura, dos volúmenes de monóxido de carbono reaccionan con un volumen de oxígeno para producir dos volúmenes de dióxido de carbono. Esta observación está sustentada en la hipótesis de Avogadro que establece lo siguiente: Volúmenes iguales de gases diferentes a la misma presión y temperatura contienen el mismo número de moléculas. Esto se puede visualizar a partir de la ecuación del gas ideal:

$$PV = nR_uT \quad \ldots(5)$$

En virtud de que el número de moles del gas, n, es igual al número de moléculas, N, dividido por el número de Avogadro, N_A, la expresión anterior se puede escribir como:

$$PV = \frac{N}{N_A}R_uT \quad \ldots(6)$$

La cual indica que, para cierto valor de presión y temperatura, previamente definidos, el número de moléculas de un gas es directamente proporcional al volumen del mismo. Así, la reacción anterior, podría ser interpretada diciendo que 2N moléculas de monóxido de carbono reaccionan con N moléculas de oxígeno para generar 2N moléculas de dióxido de carbono. Un enunciado alternativo de la hipótesis de Avogadro es el siguiente: Un mol de cualquier gas a una presión y temperatura determinados ocupa el mismo volumen. Este valor en las condiciones normales de presión y temperatura (1 [atm] y 0 [^{0}C]) vale:

$$V = \frac{nR_uT}{P} = \frac{1\,[mol]\,(8.314\,[\frac{J}{mol\,K}])(273.15\,[K])}{1.013x10^5\,[Pa]} = 0.0224\ [m^3] = 22.4\ [L]$$

17.3.2 Mezcla de gases ideales. Ley de Dalton

En vista de que la atmósfera es una mezcla de gases considerados como ideales, es muy importante saber cómo determinar la presión total de una mezcla de gases en función de la presión que ejercen cada uno de ellos. Esto es lo que se conoce como la **Ley de Dalton** de las presiones parciales, la cual establece que: “la presión total ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de cada uno de los componentes de la mezcla”, entendiendo la presión parcial como aquélla que ejercería un componente si él solo ocupara todo el volumen del recipiente a la misma temperatura que la mezcla gaseosa. Es decir,

$$P = \sum_{i=1}^{k} P_i \quad \ldots (7)$$

donde P representa la presión total de la mezcla y P_i es la presión parcial de cada componente gaseoso.

Si la masa de cada componente se denota como m_i, su masa molar como M_i y su volumen como V_i, que también corresponde al volumen de la mezcla, V, la presión parcial de cada componente se puede expresar como:

$$P_i = \frac{m_i R_u T}{M_i V} \quad \ldots (8)$$

y la presión total se representa entonces de la manera siguiente:

$$P = \sum_{i=1}^{k} \frac{m_i R_u T}{M_i V} \quad \ldots (9)$$

Debido a que la constante universal de los gases, la temperatura y el volumen son constantes:

$$P = \frac{R_u T}{V} \sum_{i=1}^{k} \frac{m_i}{M_i} \quad \ldots (10)$$

La masa total de la mezcla, m, se puede expresar como la suma de las masas de los componentes, $m = \sum_{i=1}^{k} m_i$, de tal manera que la expresión (10) adquiere la siguiente forma, al multiplicar y dividir entre m:

$$P = \frac{m R_u T \sum_{i=1}^{k} \frac{m_i}{M_i}}{V \sum_{i=1}^{k} m_i} \quad \ldots (11)$$

Por otra parte, para que la mezcla se comporte de acuerdo con la ecuación del gas ideal se debe cumplir que:

$$P = \frac{m R_u T}{\underline{M} V} \quad \ldots (12)$$

donde $\underline{M}$ es la masa molar promedio de la mezcla.

Para que las dos expresiones anteriores sean iguales entre sí, se debe satisfacer que,

$$\underline{M} = \frac{\sum_{i=1}^{k} m_i}{\sum_{i=1}^{k} \frac{m_i}{M_i}} \quad \ldots (13)$$

Esta expresión permite calcular la masa molar promedio de una mezcla de gases en función de las masas de los gases individuales y de sus masas molares.

Ejercicio.

Determine:

a) La masa molar promedio de una mezcla de aire seco. Considere que la mezcla contiene 78.1% de N_2, 20.9% de O_2, 0.96% de Ar y 0.04% de CO_2.

b) La masa molar promedio de una mezcla de aire seco saturada con vapor de agua que se encuentra a 0 [°C] y 1 [atm], considerando que la presión parcial del vapor de agua a 0 [°C] es 6.11 [mbar].

Resolución.

a) Si consideramos una muestra de 100 [g] de aire seco, la masa molar promedio de la mezcla será:

$$\underline{M} = \frac{m_{N_2} + m_{O_2} + m_{Ar} + m_{CO_2}}{\frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} + \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{m_{Ar}}{M_{Ar}} + \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}}}$$

$$\underline{M} = \frac{78.1\,[g] + 20.9\,[g] + 0.96\,[g] + 0.04\,[g]}{\frac{78.1\,[g]}{28\,[\frac{g}{mol}]} + \frac{20.9\,[g]}{32\,[\frac{g}{mol}]} + \frac{0.96\,[g]}{40\,[\frac{g}{mol}]} + \frac{0.04\,[g]}{44\,[\frac{g}{mol}]}} = 28.84[\frac{g}{mol}]$$

b) La masa molar promedio de la mezcla es:

$$\underline{M} = \frac{\sum_{i=1}^{k} m_i}{\sum_{i=1}^{k} \frac{m_i}{M_i}} = \frac{\sum_{i=1}^{k} n_i M_i}{n} = \sum_{i=1}^{k} \frac{n_i}{n} M_i$$

donde n es el número total de moles de los componentes de la mezcla y n_i es el número de moles de cada uno de los componentes.

Si la ecuación del gas ideal para la mezcla y para cada uno de los componentes es:

$$PV = nR_u T$$

Y

$$P_i V = n_i R_u T$$

entonces:

$$\frac{P}{P_i} = \frac{n}{n_i}$$

Por lo tanto, la masa molar promedio se puede expresar como:

$$\underline{M} = \sum_{i=1}^{k} \frac{P_i}{P} M_i$$

Si se considera que sólo hay 2 componentes: aire seco (a) y vapor de agua (v):

$$\underline{M} = \frac{P_a}{P} M_a + \frac{P_v}{P} M_v = \frac{P - P_v}{P} M_a + \frac{P_v}{P} M_v$$

$$\underline{M} = \frac{1\,[atm] - 0.00602\,[atm]}{1\,[atm]} \left(28.84\,[\frac{g}{mol}]\right) + \frac{0.00602\,[atm]}{1\,[atm]} (18\,[\frac{g}{mol}]) = 28.77\,[\frac{g}{mol}]$$

Se observa que la masa molar promedio del aire seco que contiene vapor de agua es ligeramente menor que la del aire seco, esto se debe a que la masa molar del vapor de agua es menor que la del aire seco y a la pequeña contribución que ejerce la presión de vapor del agua en la presión total.

17.4 Vapor de agua en el aire

17.4.1 Ecuación del gas ideal para el vapor de agua

El vapor de agua, constituyente variable en la atmósfera, es responsable de gran parte del intercambio de energía que ocurre en ella. Por ello, es relevante conocer de qué manera influye en la variación de las propiedades termodinámicas de la atmósfera, así como en su comportamiento.

Una de las interrogantes que surgen de manera natural es si el vapor de agua en la atmósfera se comporta como un gas ideal.

La ecuación del gas ideal considera, entre otras cosas, que no hay interacciones entre las partículas que conforman el gas. Desde este punto de vista, considerar el vapor de agua como gas ideal no es totalmente

aceptable debido a que entre las moléculas de agua se generan fuerzas de atracción electrostática; sin embargo, el error en el que se incurre al hacer esta consideración suele ser pequeño sobre todo en aplicaciones meteorológicas.

En la figura 17.4 se observa que, a presiones inferiores a 10 [kPa], el vapor de agua puede ser tratado como un gas ideal, sin importar su temperatura, con un error menor del 0.1 %. Sin embargo, a mayores presiones, esta consideración origina errores que no son tan pequeños, sobre todo en la vecindad del punto crítico, como se observa en la misma Figura. Esta información es particularmente relevante en sistemas de aire acondicionado, así como en plantas de generación de potencia, donde el considerar al vapor de agua como un gas ideal o no, es muy importante para una mejor interpretación del proceso que se lleva a cabo.

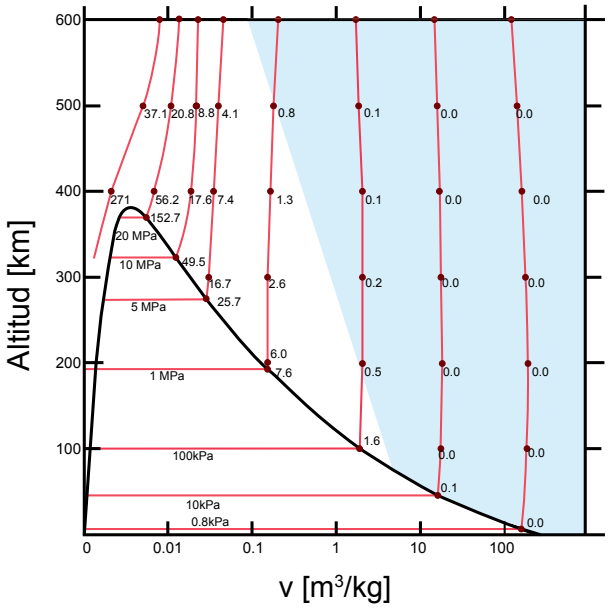


Figura 17.4. Gráfica que muestra que a presiones menores a 10 [kPa] el vapor de agua puede ser considerado como un gas ideal con un error menor del 0.1 %.

Para el aire seco, constituyente de la atmósfera, la ecuación del gas ideal se puede expresar como:

$$P_a v_a = R_a T$$

donde P_a, v_a, R_a y T representan la presión, el volumen específico, la constante particular del aire y la temperatura del aire seco, respectivamente.

Mientras que para el vapor de agua, considerado como gas ideal, la ecuación suele escribirse como:

$$e = \rho_v R_v T$$

donde *e,* representa la presión del vapor de agua y ρ_v, es la densidad del vapor, también denominada **humedad absoluta**. La constante particular del vapor de agua, R_v, se puede calcular a partir de la constante universal de los gases y la masa molar del agua:

$$R_v = \frac{8314\ [\frac{J}{kgmol\,K}]}{18\ [\frac{kg}{kgmol}]} = 462\ [\frac{J}{kgK}]$$

Ejercicio.

Si el volumen específico del agua líquida a la temperatura de ebullición correspondiente a la presión atmosférica es 0.001043 $[\frac{m^3}{kg}]$, ¿Por qué factor el volumen del agua se incrementa cuando cambia de líquido a vapor a dicha temperatura?

Resolución.

Se busca en las tablas de vapor de agua saturada, el volumen específico del vapor saturado a 100 [^{0}C]. El valor que reportan las tablas es 1.6720 $[\frac{m^3}{kg}]$, esto representa un incremento en el volumen de $\frac{1.6720}{0.001043}$ = 1603 veces al transformarse el agua líquida en vapor a 100 [^{0}C].

Sin embargo, en la atmósfera, el vapor de agua y el aire seco no se encuentran por separado, sino formando una mezcla. Considerando la mezcla formada por estos dos componentes, su presión total, de acuerdo con la ley de Dalton, es igual a la suma de las presiones parciales de cada uno de ellos:

$$P = P_a + e$$

En meteorología es útil describir el contenido de humedad usando variables relativas. Una de ellas es la humedad específica, q, definida como:

$$q = \frac{m_v}{m_v + m_a}$$

en la que m_v, es la masa de vapor de agua dentro de cierto volumen de aire, y m_a, es la masa de aire seco; es decir, la masa de todos los componentes menos la del vapor de agua. La humedad específica representa, entonces, la proporción de vapor de agua que existe en cierta cantidad de aire húmedo.

Una forma alterna de expresar el contenido de vapor es mediante lo que se conoce como **relación de mezcla**, r,

$$r = \frac{m_v}{m_a}$$

Para la relación de mezcla, la proporción se toma con respecto al aire seco y no con respecto a la masa total del aire. La relación entre la humedad específica y la relación de mezcla es:

$$q = \frac{r}{1+r}$$

o bien,

$$r = \frac{q}{1-q}$$

La humedad específica y la relación de mezcla son cantidades adimensionales y sus valores oscilan entre 0.00003 y 0.040. En vista de que el vapor de agua suele contribuir muy poco a la masa total del aire, a q y a r, es común expresarlos también en $[\frac{g}{kg}]$ (gramos de vapor de agua por kilogramo de aire).

Asimismo, es posible expresar la relación de mezcla en función de las densidades del vapor de agua y del aire seco:

$$r = \frac{\rho_v}{\rho_a}$$

Al considerar la ecuación de gas ideal, se tiene:

$$r = \frac{\frac{e}{R_v T}}{\frac{P-e}{R_a T}}$$

donde $P - e$ representa la presión parcial del aire seco. Si definimos como ε a la razón entre la constante particular del aire seco y la constante particular del vapor de agua:

$$\varepsilon = \frac{R_a}{R_v}$$

La relación de mezcla se expresa, entonces, como:

$$r = \varepsilon \frac{e}{P-e}$$

Y la presión parcial del vapor de agua es,

$$e = P \frac{r}{\varepsilon + r}$$

Ejercicio.

Si la **humedad específica** del aire es 4.3 $[\frac{g}{kg}]$ y la presión atmosférica es 101.325 [kPa], determine la presión parcial del vapor de agua.

Resolución.

Se expresa primero el valor de q en forma adimensional,

$$q = (4.3\ [\frac{g}{k_g}])(\frac{1\ [k_g]}{10^3\ [g]}) = 0.0043$$

Con este valor, se determina la relación de mezcla,

$$r = \frac{q}{1-q} = \frac{0.0043}{1-0.0043} = 0.004319$$

El valor de ε es:

$$\varepsilon = \frac{287\ [\frac{J}{k_g\ K}]}{462\ [\frac{J}{k_g}\ K]} = 0.62$$

Así, el valor de la presión del vapor de agua es:

$$e = 101.325\ [kPa]\ (\frac{0.004319}{0.62+0.004319}) = 0.70\ [kPa]$$

Este valor representa sólo un 0.69% de la presión total. Lo cual concuerda con el intervalo de valores indicado en la tabla 17.1 para el vapor de agua en la atmósfera: 0.0003% al 4%.

La humedad específica citada representa la proporción de vapor de agua que existe en cierta cantidad de aire húmedo. Por otra parte, la **humedad relativa**, RH, es la relación entre la cantidad de vapor de agua contenida en el aire y la máxima cantidad que el aire sería capaz de contener a esa temperatura. En otras palabras, la humedad relativa es la fracción con la que contribuye la presión de vapor del agua en una muestra de aire, e, con respecto a la presión de vapor de saturación a dicha temperatura, e_s. Es decir,

$$RH = \frac{e}{e_s} \quad ...(14)$$

Como la humedad relativa es también una medida de la rapidez a la cual ocurre la evaporación, juega un papel muy importante en nuestra percepción y efectos que experimentamos con respecto al medio que nos rodea. Si la humedad relativa es alta en un día cálido, entonces la perspiración por evaporación causa la sensación de “ropa empapada”.

La humedad relativa no es una medida muy útil del contenido de la humedad absoluta del aire, debido a que e_s cambia cuando lo hace la temperatura, y, en consecuencia, también la RH, aun si e permanece constante.

17.5 Equilibrio hidrostático

El aire tiende a fluir de regiones de mayor presión a regiones de menor presión, generando los vientos. Este evento es equiparable a la acción de inflar un globo. Si se desanuda, permitiendo que el aire interior, que se encuentra a mayor presión que los alrededores, salga, se producirá una corriente de aire que desplazará al globo y que se mantendrá hasta que las presiones en ambas regiones se igualen.

Esto significa que la causa de los vientos en la atmósfera es debido a la existencia de gradientes de presión en la misma. En la tropósfera se generan enormes gradientes de presión, del orden de 700 [hPa], a una altura de tan sólo 7 [km]. Cabe preguntar: ¿Por qué este enorme gradiente de presiones no crea un flujo de aire vertical que haga que este fluido se separe del planeta? O bien: ¿Cómo puede existir nuestra atmósfera a pesar del surgimiento de este fenómeno que tendería a alejar el aire de la Tierra?

La respuesta a este dilema está fundamentada en el equilibrio hidrostático, que se establece cuando, la tendencia del aire a moverse hacia arriba por los gradientes de presión que existen en la atmósfera, se ve contrarrestada por la tendencia del aire a moverse hacia abajo debido a la fuerza de gravedad que actúa sobre el fluido.

En virtud de que la presión atmosférica se debe al peso que ejerce la atmósfera sobre los cuerpos colocados sobre la superficie terrestre, su valor disminuye con la altitud. Cuando la fuerza ascendente que actúa sobre una capa horizontal de aire debido al decrecimiento en la presión atmosférica con la altura es compensada por la fuerza gravitatoria que actúa sobre dicha capa, se afirma que existe un equilibrio hidrostático.

En la figura 17.5 se muestran las fuerzas que actúan sobre una capa de aire seleccionada para el análisis. La masa de aire entre las alturas y y y+dy en la capa es ρAdy, donde ρ es la densidad del aire a la altura y, y A es el área de la sección transversal de la capa. La fuerza hacia abajo que actúa sobre la capa de aire, debida a su peso, es ρgAdy.

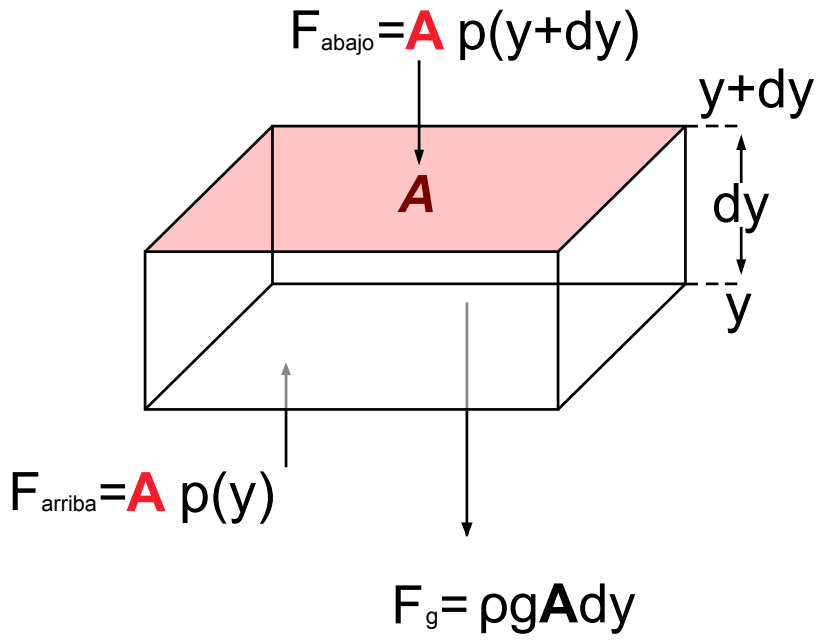


Figura 17.5. Fuerzas que actúan sobre una capa de aire en la atmósfera.

El fluido que rodea a la capa genera en la cara inferior de ésta una fuerza mayor que sobre la cara superior, en vista de que la presión aumenta con la profundidad. Por lo tanto, la fuerza neta, F_n, si existe balance hidrostático, está dirigida hacia arriba y compensa exactamente al peso de la capa de aire. Así, se tendrá que,

$$F_n = -AdP = \rho g A dy \quad ...(15)$$

$$-dP = \rho g dy \quad ...(16)$$

o bien,

$$\frac{dP}{dy} = -\rho g \quad ...(17)$$

y al integrar entre límites:

$$\int_{P_0}^{P} dP = -\rho g \int_{0}^{y} dy$$

donde el límite inferior de integración se ha elegido como la presión atmosférica, a nivel del mar, P_0, cuyo valor es 101325 [Pa].

Así, la presión a cualquier altura de la atmósfera estará dada por:

$$P = P_0 - \rho g y \quad ...(18)$$

Ejemplo.

En la mitad inferior de la tropósfera la presión disminuye en, aproximadamente, 1 [hPa] por cada incremento de 10 [m] en la altitud. Determine la densidad promedio del aire, considerando que no contiene vapor de agua.

Resolución:

Despejando la densidad del aire de la expresión (17):

$$\frac{dP}{dy} = -\rho g$$

Se tiene que:

$$\rho = -\frac{1}{g}\frac{dP}{dy}$$

Al insertar datos,

$$\rho = -\frac{1}{9.8\,[\frac{m}{s^2}]}\left(-\frac{100\,[Pa]}{10\,[m]}\right) = 1.02[\frac{kg}{m^3}]$$

17.6 Primera ley de la termodinámica aplicada a algunos procesos atmosféricos

17.6.1 La parcela de aire

Este concepto es primordial en el estudio de la termodinámica atmosférica: una parcela es una muestra imaginaria de aire, representativa de cierta región dentro de la atmósfera. No obstante que representa una idealización, es muy útil, ya que nos permite predecir las modificaciones que sufre la muestra de aire sin preocuparnos de los efectos de dilución por efecto del aire atmosférico que la rodea.

La parcela de aire se puede considerar como un sistema cerrado en una escala de tiempo pequeña, antes de que pueda mezclarse significativamente con el aire que se encuentra alrededor de ella.

Asimismo, se concibe como una masa ideal de aire cuyo tamaño es suficientemente pequeño para comportarse como un cuerpo homogéneo en relación con el aire ambiental que la rodea, con la misma presión en todo su volumen, pero con una temperatura y densidad influenciadas por las modificaciones circundantes. Se considera, asimismo, que el intercambio de calor entre la parcela de aire y la atmósfera es despreciable, de tal manera que los procesos que ocurren entre ambas regiones se consideran adiabáticos.

No obstante que la parcela se considera pequeña, en realidad consiste en una gran cantidad (millones) de moléculas en un volumen de varios metros cúbicos que se mueven de forma más o menos continua, lo cual ejemplifica a "un gran globo, pero sin paredes".

Se considera térmicamente aislada de su entorno, de modo que su temperatura cambia adiabáticamente cuando asciende o desciende, manteniendo la misma presión que el aire ambiental que se encuentra al mismo nivel, y en equilibrio hidrostático. Otra característica es que se mueve particularmente lenta tal que su energía cinética constituye una fracción despreciable de su energía total.

17.6.2 La Primera ley de la termodinámica y la atmósfera

Cuando un sistema sufre un cambio de volumen a cierta presión, está realizando trabajo P-v sobre sus alrededores o los alrededores están realizando trabajo sobre el sistema. En el primer caso, la energía necesaria para realizar el trabajo puede provenir del calor suministrado por los alrededores al sistema, de la energía interna del mismo sistema o de una combinación de ambos efectos. En el segundo caso, la energía proviene de los alrededores. Bajo cualquier circunstancia, se cumple el principio de conservación de la energía, que, matemáticamente se expresa como:

$$\delta q + \delta w = du \quad \ldots(19)$$

Ya que:

$$\delta w = -Pdv \quad \ldots(20)$$

$$\delta q - Pdv = du \quad \ldots(21)$$

Para un gas ideal, por definición constituido por moléculas puntuales que no interaccionan entre sí, la energía interna es proporcional a la temperatura del sistema (parcela de aire).

En cuanto al término Pv, si se aplica la diferencial total, se obtiene:

$$d\,(Pv) = Pdv + vdP \quad \ldots(22)$$

Pero, de acuerdo con la ecuación del gas ideal, Pv = RT:

$$d\,(RT) = Pdv + vdP \quad \ldots(23)$$

o bien:

$$Pdv = RdT - vdP \quad \ldots(24)$$

Al sustituir esta ecuación en la (21), resulta que:

$$\delta q = du + Pdv = c_v\,dT + RdT - vdP \quad \ldots(25)$$

donde la variación de la energía interna de un gas ideal es su capacidad térmica específica a volumen constante por la variación de temperatura que sufre el fluido.

Así:

$$\delta q = (c_v + R)dT - vdP = c_p dT - vdP \quad \ldots(26)$$

expresión que muestra que la capacidad térmica específica a presión constante, c_p, es igual a la capacidad térmica a volumen constante, c_v, más la constante particular del gas.

17.6.3 Procesos adiabáticos y temperatura potencial.

Como ya es conocido, un proceso adiabático es un proceso termodinámico, en el que el sistema no intercambia calor con sus alrededores. El único intercambio energético que puede ocurrir es debido a una transferencia de energía en forma de trabajo.

La aplicación de la ecuación (26) que se obtuvo en la sección anterior:

$$\delta q = c_p\, dT - v dP \quad ...(26)$$

en un proceso adiabático da lugar a:

$$c_p\, dT = v dP \quad ...(27)$$

donde se puede sustituir el volumen específico de un gas ideal, v = $\frac{RT}{P}$, para dar lugar a:

$$c_p\, dT = \frac{RT}{P} dP \quad ...(28)$$

En el caso del aire, la ecuación anterior conduce a:

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{c_p}\frac{dP}{P} = \frac{287\,[\frac{J}{kg\,K}]}{1004\,[\frac{J}{kg\,K}]}\frac{dP}{P} = 0.286\,\frac{dP}{P}$$

El factor 0.286 se puede expresar en función del índice adiabático del aire, k, siendo igual a $\frac{k-1}{k}$, de tal manera que al integrar la ecuación anterior y despejar el cociente de la temperatura final entre la inicial, se obtiene:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad ...(29)$$

Esta igualdad se conoce como **Ecuación de Poisson** y permite calcular las propiedades termodinámicas del aire en cierto estado termodinámico cuando el fluido sufre un proceso adiabático.

Por otra parte, la **temperatura potencial**, θ, se define como aquella temperatura que tendría una parcela de aire, si se expandiera o se comprimiera adiabáticamente, desde la presión y la temperatura que posee originalmente la parcela, hasta una presión estándar. Generalmente la presión estándar se toma como 1000 [hPa].

La temperatura potencial se puede obtener a partir de la expresión (29), simplemente sustituyendo θ por T_2, T por T_1, P_2 por P_0 y P_1 por P. Al efectuar este cambio de variables, se obtiene:

$$\theta = T\left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{R}{c_p}} = T\left(\frac{1000\,[hPa]}{P}\right)^{\frac{R}{c_p}} \quad ...(30)$$

La temperatura potencial es un parámetro extremadamente útil en la termodinámica atmosférica. Es importante tener presente que:

a) Si una parcela de aire posee una temperatura potencial,θ,conocida, entonces la ecuación anterior da la presión de la parcela en función de la temperatura.

b) La temperatura potencial es igual a la temperatura final de una parcela si se conoce la presión, P, y la temperatura, T, al comprimirse o expandirse dicha parcela.

En cualquier proceso adiabático seco, θ, es constante; es decir, no importa de qué manera se modifique la presión P, la temperatura, T, cambiará de tal forma que θ permanezca constante.

La demostración matemática de esta proposición implica sacar el logaritmo natural de cada uno de los términos de la ecuación (30) y diferenciar con respecto a la altura, z:

$$\frac{1}{\theta}\frac{d\theta}{dz} = \frac{1}{T}\frac{dT}{dz} - \frac{R}{c_p}\frac{1}{P}\frac{dP}{dz} \quad \ldots (31)$$

donde, al sustituir las expresiones ya conocidas:

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{MgP}{R_u T} \text{ y } \frac{dT}{dz} = -\Gamma_d \quad \ldots (32)$$

se obtiene:

$$\frac{1}{\theta}\frac{d\theta}{dz} = \frac{1}{T}\left(\frac{dT}{dz} + \frac{g}{c_p}\right) \quad \ldots (33)$$

Es factible demostrar en esta última expresión que el término $\frac{g}{c_p}$ corresponde también a la tasa de lapso adiabático seco, Γ_d. Para ello, se parte de la ecuación (27):

$$c_p dT = v dP \quad \ldots (27)$$

Si se despeja el volumen específico de la ecuación del gas ideal y se sustituye en la expresión anterior, se obtiene:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{RT}{P\,c_p} \quad \ldots (34)$$

De este modo, se tiene que para el aire seco:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{dT}{dP}\frac{dP}{dz} = \frac{RT}{P\,c_p}\frac{dP}{dz} \quad \ldots (35)$$

Como la presión de la parcela corresponde a la presión de los alrededores, se puede utilizar la ecuación hidrostática para sustituir el cambio de presión con la altura, $\frac{dP}{dz}$, en la ecuación anterior, dando lugar a:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{RT}{P\,c_p}(-\rho_{alr} g) = \frac{RT}{P\,c_p}\left(-\frac{P}{RT_{alr}} g\right) \quad \ldots (36)$$

La temperatura de la parcela y del aire de los alrededores no varían significativamente entre sí, de manera que la ecuación se simplifica a:

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{g}{c_p} = -\Gamma_d \quad \ldots (37)$$

Así, la ecuación (33), se puede escribir como:

$$\frac{1}{\theta}\frac{d\theta}{dz} = \frac{1}{T}\left(\frac{dT}{dz} + \Gamma_d\right) = 0 \quad \ldots (38)$$

lo cual indica que θ es constante.

A partir de la ecuación (36) es factible obtener el valor de la tasa del índice adiabático seco. Si se sustituyen los valores de g = 9.806 $[\frac{m}{s^2}]$ y la capacidad térmica específica, c_P, del aire seco, como 1005 $[\frac{J}{kg\,K}]$,se obtiene:

$$\Gamma_d = -\frac{dT}{dz} = \frac{g}{c_p} = \frac{9.806\,[\frac{m}{s^2}]}{1005\,[\frac{J}{kg\,K}]} = 0.009757\,[\frac{K}{m}] = 9.76\,[\frac{K}{km}] = 9.76\,[\frac{^0C}{km}]$$

Si con el incremento de la altura, el descenso de la temperatura real es más rápido que la tasa de lapso adiabático seco, se creará una inestabilidad en el aire, lo cual hará que éste se mezcle rápidamente y se favorezca la disolución de contaminantes. Ahora bien, si el descenso de la temperatura real es más lento que la tasa de lapso adiabático seco, el aire permanecerá estable y los contaminantes se concentrarán en esta área.

La temperatura potencial, entonces, se emplea en meteorología para comparar la temperatura de parcelas de aire bajo condiciones idénticas. También es útil en el análisis de estabilidad de la atmósfera.

Así como la termodinámica está fundamentada en el estudio de los estados de equilibrio de un sistema, en la termodinámica atmosférica ocurre lo mismo. Si una parcela de aire está en equilibrio con sus alrededores, ningún cambio se lleva a cabo en ellos; sin embargo, la situación más común es que el cambio en alguna de las propiedades termodinámicas de los alrededores tenga un efecto sobre la parcela o viceversa. Tal es el caso, por ejemplo, de un cambio en la presión de los alrededores. Si la presión de los alrededores cambia, la fuerza asociada con el cambio de presión hará que la parcela de aire ya no esté en equilibrio y, por lo tanto, experimentará una expansión o una compresión hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

¿Existe una relación entre el trabajo de expansión o compresión de la parcela con la variación de energía cinética de la misma? El tratamiento que aparece a continuación aborda este aspecto.

El trabajo asociado con la expansión o la compresión está dado por la ecuación (20):

$$\delta W = -PdV$$

Así, si el sistema se expande, la parcela realiza trabajo sobre los alrededores y el trabajo es negativo. En el caso de una compresión, los alrededores realizan trabajo sobre el sistema y el trabajo es positivo.

La magnitud del trabajo total realizado cuando el sistema cambia de un estado inicial a un estado final es:

$$|W| = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad \ldots(39)$$

Por otra parte, la diferencial del volumen se puede expresar como:

$$dV = dAds \quad \ldots(40)$$

donde dA representa una diferencial de área y ds una diferencial de desplazamiento. Así, la diferencial de trabajo se expresa como:

$$\delta|W| = PdV = PdAds = Fds = Fvdt \quad \ldots(41)$$

en la que v representa la velocidad de la parcela y la potencia se expresa como:

$$\frac{\delta|W|}{dt} = Fv = m\frac{dv}{dt}v \quad \ldots(42)$$

o bien:

$$\frac{\delta|W|}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{mv^2}{2}\right) = \frac{dE_c}{dt} \quad \ldots(43)$$

Se deduce que la rapidez a la cual se lleva a cabo la expansión o la compresión del sistema repercute en una variación de la energía cinética de la parcela.

La primera ley de la termodinámica establece que la energía no se puede crear ni destruir, sólo puede cambiar de una forma a otra. Esto significa que cuando un sistema sufre una transformación, la energía del sistema se incrementa o disminuye a expensas de los alrededores o del mismo sistema. Por ejemplo, si en la atmósfera, un sistema adiabático cerrado sufre un determinado proceso, la variación de su energía interna se puede evaluar a partir de la primera ley de la termodinámica:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{ad} \quad \ldots(44)$$

Donde W_{ad} representa el trabajo involucrado en el proceso adiabático. Ya que la energía interna sólo depende de los estados inicial y final del proceso, es decir, es una función de estado, se concluye que el W_{ad}, tampoco depende de la trayectoria del proceso. Esta conclusión, aparentemente es contradictoria con

el hecho ya conocido de que tanto el trabajo como el calor no son diferenciales exactas; sin embargo, esta discrepancia se justifica debido a que se está considerando un proceso adiabático y, bajo estas condiciones, el trabajo no depende de la trayectoria por la cual el sistema evoluciona desde un estado inicial a un estado final.

17.6.4 La tasa de lapso adiabático húmedo.

Los cálculos realizados hasta el momento consideran que el aire es un gas ideal que se desplaza de una posición a otra sin que haya transferencia de calor con su entorno y, además, que no contiene vapor de agua, situación que en realidad no se observa habitualmente en la atmósfera. Si se considera el hecho de que la atmósfera contiene suficiente vapor de agua que puede llegar a condensarse, la situación cambia rotundamente, ya que el calor generado en el proceso ocasiona que el aire no se enfríe tan rápido como ocurre con el aire seco y el valor de la tasa de lapso adiabático húmedo, o tasa de lapso adiabático saturado, Γ_s, término con el cual se le conoce también, es menor en magnitud que Γ_d.

Para determinar la expresión de la tasa de lapso adiabático saturado habría que incluir el término que se refiere a la condensación del vapor en la ecuación (28):

$$c_p\, dT = \frac{RT}{P}\, dP$$

para dar lugar a:

$$c_p\, dT = \frac{RT}{P}\, dP + h_{gf} \quad \ldots (45)$$

en la que h_{gf} representa la entalpía de condensación del vapor. Este parámetro depende de la temperatura. Su valor a 0 [^{0}C] es 2500 $[\frac{J}{g}]$, mientras que a 100 [^{0}C] vale 2250 $[\frac{J}{g}]$.

El valor de la tasa de lapso adiabático saturado depende, por lo tanto, de la cantidad de vapor de agua que contenga la parcela de aire. Su valor puede disminuir hasta el 60% del valor de la tasa de lapso adiabático seco.

La figura 17.6 muestra el perfil de la tasa de lapso adiabático seco (Γ_d) y de la tasa de lapso adiabático saturado (Γ_s) en la tropósfera.

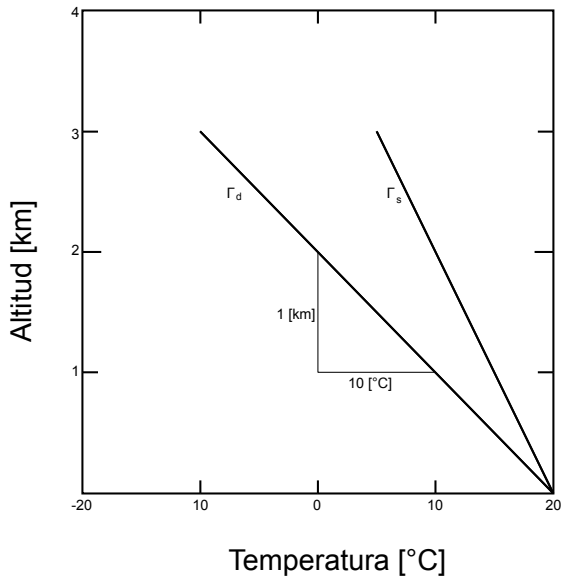


Figura 17.6. Tasa de lapso adiabático seco (Γ_d) y saturado (Γ_s) en la tropósfera.

17.7 La Segunda ley de la termodinámica y la atmósfera

La aplicación de esta ley, a través del concepto de la entropía y su relación con otras propiedades termodinámicas permite una mejor comprensión de nuestra atmósfera. Es importante recordar algunos aspectos sobre los que se fundamenta la segunda ley de la termodinámica:

Un proceso para el cual un sistema puede ser restituido a su estado inicial sin dejar huella sobre el sistema o sus alrededores es un proceso reversible. Esto implica que dicho proceso debe estar libre de fricción, y los cambios deben ocurrir tan lentamente (de manera casiestática) que el sistema siempre debe permanecer en un estado de equilibrio termodinámico. Esto, sin duda, representa una idealización. Los procesos naturales no satisfacen estas condiciones, pues se observa que, si un proceso natural invierte su dirección, origina un cambio en el sistema o en los alrededores, manifestando su carácter irreversible.

La irreversibilidad ocurre cuando un sistema se aleja del equilibrio termodinámico debido a un cambio finito en sus propiedades físicas o termodinámicas. Por ejemplo: la transferencia de calor entre un sistema y sus alrededores a raíz de una diferencia finita de temperatura entre ambos, la realización del trabajo de expansión o de compresión de un gas por efecto de una diferencia finita de presiones, etc. Estos son sólo algunos ejemplos que dan lugar a que los procesos naturales tengan un carácter irreversible.

La Segunda ley de la termodinámica está sustentada en el hecho de que, bajo condiciones reversibles, la cantidad $\frac{\delta Q}{T}$ es independiente de la trayectoria que un sistema sigue para evolucionar de un estado inicial a un estado final. Dicha cantidad denominada **entropía**, s, constituye una función de estado, y es una propiedad fundamental que da mucha información sobre los procesos termodinámicos.

De esta manera, la entropía queda definida como:

$$ds = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_{rev} \quad \text{.... (46)}$$

17.7.1 La ecuación de Clausius-Clapeyron

En virtud de que los cambios de fase que experimenta el agua son fenómenos muy comunes en la atmósfera, el conocimiento de la variación de la presión de saturación con respecto a la temperatura, es fundamental. Esta información se obtiene a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron. La deducción se realiza a partir de la ecuación de la Primera ley de la termodinámica (25):

$$\delta q = du + Pdv$$

El primer término, que involucra el calor intercambiado entre el sistema y los alrededores, se puede identificar con la entalpía de transformación de una sustancia. Si esa transformación es de la fase líquida a la fase vapor, la entalpía de transformación se conoce como **entalpía de vaporización** y se denota como h_{fg} ; si va de la fase sólida a la líquida, se llama **entalpía de fusión**, h_{sf} , y si ocurre de la fase sólida a la fase vapor, se habla de la **entalpía de sublimación**, h_{sg}.

Al integrar la ecuación anterior y suponiendo que el proceso es de vaporización, se obtiene:

$$\int \delta q = h_{fg} = \int_{u_1}^{u_2} du + \int_{v_1}^{v_2} Pdv = (u_2 - u_1) + P_s (v_2 - v_1) \quad \text{... (47)}$$

donde P_s es la presión de saturación de la sustancia en el cambio de fase, la cual es constante. Como la temperatura también se mantiene constante, la ecuación se puede escribir como:

$$h_{fg} = T\int \frac{\delta q}{T} = T \int_{s_1}^{s_2} ds = T\,(s_2 - s_1) \quad \text{... (48)}$$

Al igualar ambas ecuaciones resulta que:

$$u_1 + P_s v_1 - Ts_1 = u_2 + P_s v_2 - Ts_2 \quad \text{... (49)}$$

Pero la suma: u + P_sv – Ts es la energía libre de Gibbs, G:

$$G = u + P_s v - Ts \quad ...(50)$$

lo cual significa que:

$$G1 = G2 \quad ...(51)$$

La energía libre de Gibbs durante la vaporización, adquiere el mismo valor tanto para la fase líquida como para la fase de vapor.

Al diferenciar la expresión para G se obtiene:

$$dG = du + P_s dv + v dP_s - Tds - sdT \quad ...(52)$$

Sin embargo, ya que Tds = du + $P_s$dv,

$$dG = du + P_s dv + v dP_s - du - P_s dv - sdT = v dP_s - sdT \quad ...(53)$$

En vista de que $dG_1 = dG_2$:

$$v_1\, dP_s - s_1\, dT = v_2\, dPs - s_2\, dT \quad ...(54)$$

Por lo tanto:

$$\frac{dP_s}{dT}(v_2 - v_1) = s_2 - s_1 \quad ...(55)$$

Y:

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{h_{fg}}{T\,(v_2 - v_1)} \quad ...(56)$$

Esta es la ecuación de Clausius-Clapeyron, la cual establece de qué manera varía la presión de saturación con la temperatura durante el cambio de fase (en este caso, la vaporización).

La ecuación puede adquirir otra forma al considerar que el volumen específico del vapor ($v_2 = v_g$) es mucho mayor que el del líquido ($v_1 = v_l$), $v_g > v_l$. Si se parte, además, de la consideración de que el vapor de agua se comporta como un gas ideal, entonces:

$$v_g = \frac{R_v\, T}{P_s}.$$

Por lo tanto:

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{h_{fg}}{T\,(v_2 - v_1)} = \frac{h_{fg}}{T v_g} = \frac{P_s\, h_{fg}}{R_v T^2} \quad ...(57)$$

Al integrar la ecuación se obtiene:

$$P_s = P_{s_0} \exp\left[\frac{h_{fg}}{R_v}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad ...(58)$$

R_v, representa la constante particular del vapor de agua, y P_{s_0} es la presión de saturación del sistema a la temperatura T_0.

Es habitual elegir como referencia el valor de P_{s_0} como 611 [Pa] a T_0 = 273.15 [K].

Ejemplo.

La ecuación de Clausius-Clapeyron es a veces muy útil cuando es invertida, ya que entonces $\frac{dT}{dP_s}$, proporciona la dependencia de la temperatura de saturación con la presión de saturación, lo que permite, por ejemplo, encontrar la respuesta a la siguiente pregunta:

¿Cuál es el cambio en el punto de ebullición del agua a una atmósfera ocasionado por una variación en la presión de 100 [mmHg]?

La densidad del agua líquida y del vapor de agua a 100 [^{0}C], son 0.958 $[\frac{g}{cm^3}]$ y 5.98 x 10^{-4} $[\frac{g}{cm^3}]$, respectivamente. Considere que el valor de la entalpía de vaporización del agua es 44.012 $[\frac{kJ}{mol}]$.

Resolución.

Si se consideran incrementos finitos, la ecuación de Clausius-Clapeyron se escribe como:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T\,(v_2 - v_1)}{h_{fg}} = \frac{373.15\,[K]\left(\frac{1}{5.98x10^{-4}} - \frac{1}{0.958}\right)[\frac{cm^3}{g}]\left(\frac{1x10^{-6}\,[m^3]}{1\,[cm^3]}\right)}{44012\,[\frac{Pa\,m^3}{mol}]\left(\frac{1\,[mol]}{18\,[g]}\right)} = 2.53 \text{ x } 10^{-4}\,[\frac{K}{Pa}]$$

$$\Delta T = 2.53 \text{ x } 10^{-4}\,[\frac{K}{Pa}]\,(\frac{860\,[mmHg]}{760\,[mmHg]} - 1)\,[\text{atm}]\left(\frac{1.013x10^5\,[Pa]}{1\,[atm]}\right) = 3.37\,[\text{K}]$$

17.7.2 Enunciado generalizado de la Segunda ley de la termodinámica.

La Segunda ley establece que en un proceso reversible no hay cambio en la entropía del universo. En otras palabras, si un sistema recibe calor reversiblemente, el incremento en su entropía es exactamente igual en magnitud al decrecimiento en la entropía de los alrededores.

Si un sistema recibe calor δq_{irrev} a la temperatura T, durante una transformación irreversible, el cambio en la entropía del sistema no es igual $\frac{\delta q_{irrev}}{T}$. En una transformación irreversible no hay una relación simple entre el cambio de entropía del sistema y el cambio de entropía de los alrededores.

Sin embargo, lo que sí se cumple necesariamente, independientemente del tipo de proceso que se lleve a cabo, es que el cambio de entropía del universo, entendiendo universo como el sistema y los alrededores, es siempre mayor o igual que cero:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sma} + \Delta S_{alr} \geq 0 \quad \ldots (59)$$

Ejemplo.

Partiendo del hecho de que en un proceso, el cambio de entropía del universo no puede decrecer, demuestra que un gas ideal puede sufrir un proceso de expansión espontáneamente (expansión libre), pero no de compresión.

Resolución.

En vista de que el proceso es adiabático, se cumple que:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{gas}$$

De acuerdo con la definición de entropía:

$$\Delta S_{gas} = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

y de la Primera ley de la termodinámica:

$$\delta q = c_p\,dT - vdP$$

El cambio de entropía del gas, se puede escribir como:

$$\Delta S_{gas} = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{c_p\,dT - vdP}{T} = c_p \int_1^2 \frac{dT}{T} - R\int_1^2 \frac{dP}{P}$$

donde la última expresión se ha obtenido al sustituir el cociente $\frac{v}{T} = \frac{R}{P}$, debido a que se trata de un gas ideal.

Al integrar, se obtiene:

$$\Delta S_{gas} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Pero ya que en una expansión libre, tanto el calor como el trabajo valen cero, no habrá variación en la energía interna del gas, lo cual significa que las temperaturas inicial y final son iguales, y como en un proceso isotérmico se cumple que:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{v_1}{v_2}$$

el cambio de entropía del gas será igual a:

$$\Delta S_{gas} = R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Como $v_2 > v_1$, el cambio de entropía del gas es mayor que cero, lo que significa que:

$$\Delta S_{univ} > 0$$

Este resultado confirma el hecho de que el cambio de entropía del universo es positivo cuando se lleva a cabo un proceso irreversible. El proceso de compresión no sería factible pues se violaría la Segunda ley de la termodinámica.

17.8 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Cuál es la relación entre el porcentaje en volumen de nitrógeno y el porcentaje en volumen de oxígeno en la atmósfera?

   a) $\frac{90}{27}$

   b) $\frac{80}{27}$

   c) $\frac{100}{27}$

   d) $\frac{27}{100}$

2. ¿Cuál es el radio de la Tierra si se considera que en los primeros 50 [km] se ubica prácticamente todo el volumen de la atmósfera y que la relación entre el espesor asociado a este volumen y el diámetro terrestre es 4×10^{-3}?

   a) 6250 [km]

   b) 6750 [km]

   c) 6500 [km]

   d) 5950 [km]

3. Si la tasa de lapso adiabático seco en la tropósfera, cuyo espesor se calcula en 10 [km], es -10 $[\frac{^0C}{km}]$, ¿qué temperatura experimentaría una persona, que se encuentra inicialmente a nivel del mar a 15 [^{0}C], al ser trasladada a dicha altura?

   a) -100 [^{0}C]

   b) -85 [^{0}C]

   c) -115 [^{0}C]

   d) -95 [^{0}C]

4. ¿Cuál sería la masa molar promedio de la mezcla si la atmósfera terrestre estuviese sólo conformada por nitrógeno (78.1%) y oxígeno (21.9%)?

   a) 28.20 $[\frac{g}{mol}]$

   b) 28.79 $[\frac{g}{mol}]$

   c) 29.10 $[\frac{g}{mol}]$

   d) 29.15 $[\frac{g}{mol}]$

5. ¿Cuál es la altura a la cual la presión atmosférica (101325 [Pa]) se reduce a la mitad?

   a) 4068 [m]

   b) 6068 [m]

   c) 4568 [m]

   d) 5068 [m]

6. ¿Cuál es la temperatura de una parcela correspondiente a 100 [hPa] para un valor de temperatura potencial , θ, de 310 [K]?

   a) 161 [K]

   b) 180 [K]

   c) 140 [K]

   d) 200 [K]

7. Una parcela de aire seco sufre un ciclo de Carnot. El primer proceso es una compresión adiabática desde un estado P_1 = 600 [hPa] y T_1 = 0 [^{0}C], hasta un estado donde T_2 = 25 [^{0}C]. ¿Cuál es el trabajo específico realizado sobre la parcela de aire?

   a) 1.00×10^4 $[\frac{J}{kg}]$

   b) 1.52×10^4 $[\frac{J}{kg}]$

   c) 1.79×10^4 $[\frac{J}{kg}]$

   d) 2.05×10^4 $[\frac{J}{kg}]$

8. ¿Cuál es la temperatura de rocío que corresponde a una relación de mezcla r = 20 $[\frac{g}{kg}]$ a 1000 [hPa] y 35 [^{0}C], considerando que la temperatura de rocío es la temperatura más alta a la que empieza a condensarse el vapor contenido en el aire?

   a) 15 [^{0}C]

   b) 19 [^{0}C]

   c) 22 [^{0}C]

   d) 25 [^{0}C]

9. Si una corriente de aire fluye a 18 $[\frac{m}{s}]$ sobre un bosque y éste convierte $\frac{2}{3}$ de la energía cinética del fluido en calor, ¿cuál es la variación de temperatura que sufre el aire debido a este proceso isobárico?

   a) 0.15 [K]

   b) 0.11 [K]

   c) 0.21 [K]

   d) 0.25 [K]

10. ¿Cuál es el cambio de entropía que sufren 14 [g] de nitrógeno, N_2, en una expansión libre cuando se triplica su volumen inicial?

   a) 3.50 $[\frac{J}{K}]$

   b) 4.57 $[\frac{J}{K}]$

   c) 5.20 $[\frac{J}{K}]$

   d) 6.15 $[\frac{J}{K}]$

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Cuáles son las disciplinas relacionadas con los fenómenos atmosféricos y que se benefician de las aportaciones de la termodinámica?
2. ¿Cuáles son los gases variables en la atmósfera?
3. ¿Qué capa atmosférica favorece la dispersión de contaminantes?
4. ¿Cuál es la energía transportada por un fotón de luz ultravioleta cuya longitud de onda es 230 [nm]?
5. ¿Qué hipótesis establece que volúmenes iguales de gases diferentes a la misma presión y temperatura, contienen el mismo número de moléculas?
6. ¿Energía que adquiere el mismo valor tanto para la fase líquida como para la fase de vapor durante un proceso de vaporización?
7. ¿Cómo se llama la relación entre la cantidad de vapor de agua contenida en el aire y la máxima cantidad que el aire es capaz de contener a dicha temperatura?
8. ¿Cuál es la región de la atmósfera, térmicamente aislada de sus alrededores, cuya temperatura cambia cuando asciende o desciende y que se encuentra en equilibrio hidrostático con el aire ambiente ubicado a su mismo nivel?
9. ¿Cómo se llama el proceso mediante el cual un sistema y sus alrededores regresan a sus condiciones iniciales después de que tal proceso es efectuado?
10. ¿En qué proceso el cambio de entropía del universo es mayor que cero?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1.	c)	6.	a)
2.	a)	7.	c)
3.	b)	8.	d)
4.	b)	9.	b)
5.	d)	10.	b)

Respuestas a las preguntas abiertas.

1. Meteorología y Dinámica de la Atmósfera.
2. Vapor de agua, dióxido de carbono, ozono.
3. Tropósfera.
4. $E = h\nu = h\,\frac{c}{\lambda} = 6.62x10^{-34}$ [J s] $\left(\frac{3x10^{8}\,[\frac{m}{s}]}{2.3x10^{-7}\,[m]}\right) = 8.63x10^{-19}\,[J]$
5. Hipótesis de Avogadro.
6. Energía libre de Gibbs.
7. Humedad relativa.

8. Parcela de aire.
9. Proceso reversible.
10. Proceso irreversible.

17.9 Referencias bibliográficas

1. Garreaud, R., (2007), *Estructura y estabilidad de la atmósfera*, Chile, mct.dgf.uchile.cl. Recuperado de http://mct.dgf.uchile.cl/CURSOS/Clases_Atmosfera/clase2_estructura_oto2007.pdf
2. Hunt, J.M., (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology*, W.H. Freeman & Company.
3. Leite, D., (2011), *¿Qué es la meteorología?*, MeteorologíaenRed.com. Recuperado de https://www.meteorologiaenred.com/%C2%BFque-es-la-meteorologia.html
4. Lomas Intriago, A., (2017), *Gradiente vertical de temperatura Parcela de aire*, San Francisco, CA, E.U., Academia.edu. Recuperado de https://www.academia.edu/33164656/Gradiente_vertical_de_temperatura_Parcela_de_aire
5. Martínez Herranz, I., (2010). *Termodinámica de la atmósfera*. "IAA. Ingeniería aeronáutica y astronáutica"; pp. 28-39. ISSN 0020-1006.
6. Masters, G. & Ela, W., (2008). *Introducción a la Ingeniería Medioambiental*, Pearson. Prentice Hall, Tercera Edición.
7. Petty, G., (2008). *A First Course in Atmospheric Thermodynamics*. Sundog Publishing.
8. Rincón Solidario, (s.f.). *Meteorología para todos*, Rincón Solidario, rinconsolidario.org. Recuperado de http://www.rinconsolidario.org/meteorologia/webs/dinconcep.htm
9. Salby, M. y Salby, M., (2012). Murry L. Salby. *Physics of the atmosphere and climate*. Cambridge University Press.
10. Sarochar, H., (s.f.). *Introducción a la meteorología general*. Universidad Nacional de Plata, Facultad de ciencias astronómicas y geofísicas: Secretaría de difusión.
11. Tsonis. A., (2002). *An introduction to atmospheric thermodynamics*. Cambridge University Press.
12. United States National Oceanic and Atmospheric Administration, United States National Aeronautics and Space Administration, United States Committee on Extension to the Standard Atmosphere, (1976). *U.S. Standard Atmosphere*. National Oceanic and Atmospheric Administration, Washington, E.U.A., 227 pp.
13. Unocero, (2016), *¿Cómo se formó la atmósfera de la Tierra?*, UNOCERO, unocero.com. Recuperado de https://www.unocero.com/noticias/como-se-formo-la-atmosfera-de-la-tierra/
14. Wallace, J., Hobbs, P., (2006). *Atmospheric Science. An Introduction Survey*. Second Edition. Elsevier/AP.

Capítulo 18

La Termodinámica en la Disolución y Precipitación Mineral del Carbonato de Calcio (calcita-aragonita)

Noé Santillán Piña
Luz Ailinne Miranda Abad
José Luis Arcos Hernández
Jonathan Abimael Anaya

Sumario

18.1 Introducción
18.2 La disolución y la precipitación del $CaCO_3$
18.3 Condiciones termodinámicas (presión y temperatura) favorables para la disolución y precipitación del $CaCO_3$
18.4 Reacciones termodinámicas durante la disolución y precipitación de la calcita-aragonita
18.5 La porosidad de los yacimientos petroleros
18.6 Conclusiones
18.7 Autoevaluación
18.8 Referencias bibliográficas

18.1 Introducción

El fenómeno de disolución sobreviene cuando se rompe la red cristalina de un sólido, venciendo las fuerzas de atracción que mantienen unidos a los iones. Esto ocurre por medio de la hidratación; es decir, a través de la atracción entre los iones y las moléculas de agua. Por su parte, la solubilidad es la capacidad que tiene una sustancia de disolverse, condicionada a múltiples factores ambientales como la temperatura. Por lo general, la solubilidad aumenta cuando la temperatura incrementa, aunque hay algunas excepciones como ocurre con los compuestos de calcio (Barreto, 2011).

Los minerales carbonatados están conformados por dos cationes divalentes (*2+*), como el calcio o el magnesio, combinados con un anión carbonato $(CO_3)^{2-}$. Sabemos de la existencia de 60 minerales carbonatados, aproximadamente, sin embargo, solamente tres son abundantes en nuestro planeta: la calcita, la aragonita y la dolomita (Prothero y Schwab, 2014).

El carbonato de calcio ($CaCO_3$) es un compuesto químico común en nuestro planeta. Puede ser encontrado en los arrecifes de coral o en forma de estalactitas y estalagmitas dentro de cuevas; siendo el principal componente de las rocas calcáreas, como las encontradas en las cuencas sedimentarias de la zona sureste de México.

Este compuesto puede presentarse en dos fases mineralógicas diferentes: calcita o aragonito, los cuales son considerados como polimorfos puesto que, pese a tener la misma composición química, poseen propiedades físicas diferentes, en virtud del ordenamiento interno de sus moléculas; es decir, de su red cristalina.

La calcita presenta un sistema cristalino trigonal y su forma (hábito cristalino) varía considerablemente, dependiendo de las condiciones de su crecimiento. No obstante, es muy conocida por parecer un romboedro, como la calcita variedad espato de Islandia. En cambio, el aragonito, polimorfo de la calcita, pertenece al sistema cristalino ortorrómbico, cuya estructura es mucho más abierta que la de la calcita; por ello sus cationes pueden ser sustituidos más fácilmente que en la estructura de la calcita (Prothero y Schwab, 2014).

Desde el punto de vista químico, el aragonito es estable a 25 [ºC], con una presión superior a 4 [kbar], inestable cuando es sometido a presiones más bajas, y reversible a calcita cuando es calentado (Vera y Torres, 1987).

Las constantes termodinámicas para el producto de solubilidad son estimadas a partir del producto de la actividad iónica, el cual puede ser expresado de la siguiente manera:

$$[a\ Ca^{2+}] \cdot [a\ CO_3^{2-}] = K$$

Las constantes fueron calculadas como $K_{aragonita}$= 6.9 x10^{-9} y $K_{calcita}$ = 4.7 x10^{-9}, valores que permiten reconocer que la aragonita es más soluble que la calcita, en virtud de que es el polimorfo con menor simetría (Vera y Torres, 1987).

La termodinámica juega un papel importante en la disolución y precipitación del carbonato de calcio, en donde las Leyes de la Termodinámica sientan las bases para comprender con mayor detalle en qué momentos y bajo qué circunstancias de presión y temperatura se pueden llevar a cabo estos procesos.

18.2 La disolución y la precipitación del $CaCO_3$.

La formación de carbonatos o rocas carbonatadas no ocurre en todas las regiones del mundo, debido a que existen factores ambientales, físicos y químicos que rigen su precipitación y disolución. Las condiciones ideales para su formación se ubican entre las latitudes 40º N y 40º S (Wilson, 1975).

De acuerdo con Schlager (2005), la precipitación de carbonatos en ambientes marinos se lleva a cabo de tres maneras diferentes:

1. Abiótica

Los organismos y la materia orgánica influyen de tantas y variadas formas en la precipitación de los carbonatos que es casi imposible demostrar que algún carbonato haya sido precipitado de manera

inorgánica o de forma abiótica. Sin embargo, existen materiales carbonatados cuya influencia orgánica es tan insignificante que puede ser omitida. De hecho, algunos experimentos realizados en el laboratorio reproducen tanto la mineralogía como la textura de forma abiótica.

Un carbonato precipitado de esta manera es el cementante, que se forma en el espacio de poro durante las etapas tempranas de la diagénesis, cuando el material depositado aún está *in situ* en el ambiente de depósito.

2. Controlada bióticamente

Actualmente, gran parte de la precipitación de los carbonatos es controlada por la actividad de organismos; en primera instancia, por la bioquímica de algunas algas, foraminíferos o corales, influenciada por las condiciones ambientales como la cantidad de luz que reciben, la temperatura y saturación del agua en cuanto a iones carbonato.

Aquí surgen dos tipos de organismos: 1) Aquellos que generan sus propios nutrientes mediante la fotosíntesis, llamados autótrofos, los cuales dependen de cierta cantidad de luz para vivir. A este grupo pertenecen las cianobacterias, las algas cocolitofóridas, las algas verdes y rojas, ciertos bivalvos como los rudistas, y los corales hermatípicos; estos dos últimos, considerados como organismos autotróficos simbióticos. 2) Aquellos que no puede generar su alimento, sino que requieren de materia orgánica para sustentarse, llamados heterotróficos, entre los que destacan los foraminíferos, las esponjas, los corales ahermatípicos, muchos bivalvos, gasterópodos, y braquiópodos, entre otros.

En la precipitación de carbonatos esqueletales es trascendental la luz debido a que predominan los organismos autotróficos en la producción de carbonatos. Es pertinente plantear la reacción de fotosíntesis como:

$$CO_2 + H_2O + energía\ solar \rightarrow HCHO + O_2$$

Mediante el proceso fotosintético el CO_2 es extraído del agua de mar, incrementando la concentración de carbonatos y facilitando su precipitación, la cual favorece que los organismos generen esqueletos, útiles como sistema de protección.

3. Bióticamente inducida

Una gran cantidad de carbonatos no-esqueletales ha sido precipitada bajo la influencia de organismos vivos, razón por la que no puede ser clasificada como abiótica. Principalmente, estos materiales son depositados por microorganismos como bacterias y cianobacterias, y tienen la cualidad de ser cuasi independientes de la concentración de luz que hay en el ambiente. Es decir, los precipitados a partir de microorganismos pueden estar en la zona fótica o por debajo de ella, hasta unos 400 [m].

En estas condiciones biológicas, la micrita es el material comúnmente depositado, y puede ser encontrada en los intersticios de corales y carbonatos esqueletales.

De acuerdo con Wilson (1975), cualquier proceso que remueve el CO_2 del agua tiende a cambiar los iones bicarbonatos a iones carbonatos, cuya precipitación resulta favorecida. Se conocen, cuando menos, seis factores que juegan un papel fundamental en la precipitación de los carbonatos:

- pH: los carbonatos precipitan en ambientes básicos.
- Temperatura: a mayor temperatura, menor concentración de CO_2, lo que significa que habrá más carbonatos en aguas cálidas.
- Presión: a menor presión, menor cantidad de CO_2 y, por lo tanto, mayor precipitación de carbonatos en aguas someras.
- Grado de turbidez: cuando el agua contiene partículas de arcilla suspendidas, éstas inhiben la producción del carbonato de calcio debido a que el agua turbia impide la penetración de los rayos del sol, y la fotosíntesis, por tanto, no se efectúa en su totalidad. Este evento afecta negativamente a las algas calcáreas, primordialmente, y a los invertebrados bentónicos, ambos, importantes fuentes de carbonatos.
- Salinidad: a baja salinidad, aumenta la disolución de $CaCO_3$.
- Evaporación intensa: propicia la concentración de los iones carbonato y su precipitación.

Para Vera y Torres (1987) el pH se define como el "logaritmo decimal de la concentración del ion hidrógeno, con signo negativo".

Cuando disolvemos el *HCl* en agua, obtenemos la siguiente reacción, en la cual la solución consiste en iones de H^+ y Cl^-:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

Lo que sucede al disolver una base fuerte en agua es visible con el *NaOH*:

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

En ambos casos, tanto la disolución del ácido como la de la base fuerte en agua, dan como resultado la ionización de sus partes. Entonces, al poner en contacto un ácido y una base fuerte, inducimos una reacción de neutralización, tal como podemos observar al mezclar los compuestos anteriores (Vera y Torres, 1987):

$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$$

Es decir, la reacción neta al mezclar *HCl* y *NaOH* es H_2O. Esta neutralización se logra cuando las concentraciones del ácido y de la base son de 10^{-7} moles. De aquí parte la constante universal, denominada constante de ionización del agua:

$$K_w = (H^+)(OH^-) = (10^{-7}[mol])\,(10^{-7}[mol]) = 10^{-14}$$

En estos términos, si añadimos más H^+, la solución se volverá más ácida. Entonces, la acidez o la alcalinidad de una solución puede ser expresada mediante la concentración de H^+ u OH^-. Así surge el potencial de Hidrógeno (pH), el cual es la concentración de H^+ en una solución.

$$pH = -\log\,(H^+)$$

Al aumentar la cantidad de iones H^+, el pH disminuye convirtiendo a la solución en ácida. Entonces, si tenemos 1 [L] de una solución con pH = 3, esta tiene 10^{-3} moles de H^+, lo que la hace una solución moderadamente ácida (figura 18.1).

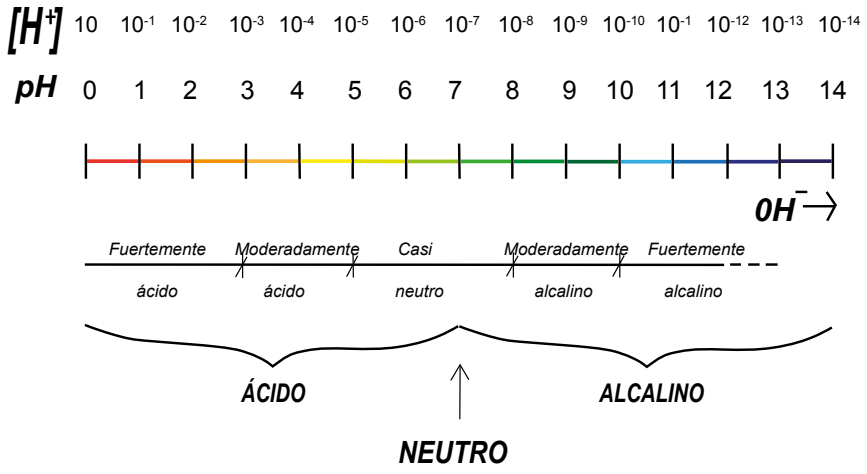


Figura 18.1. Escala de valores de pH (Modificado de Vera y Torres, 1987).

Es pertinente destacar que el 90 % de los carbonatos que se encuentran en la Tierra son precipitados en aguas marinas someras, en las cuales el pH tiende a presentar valores entre 7.8 y 8.4, debido a las reacciones que se efectúan entre el $CaCO_3$ y el HCO_3^-.

Los océanos contienen una cantidad infinita de partículas de carbonato de calcio suspendidas en la superficie del agua; en ellos, el exceso de iones H^+ es consumido durante su misma disolución (Misra, 2012). Este proceso puede ser explicado mediante la siguiente reacción:

$$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrows Ca^{2+} + HCO_3^-$$

En otras palabras, el ion H^+ vuelve ácida el agua de mar, provocando que en ella el $CaCO_3$ se disocie formando iones de Ca^{2+} y iones bicarbonato (HCO_3^-).

Sin embargo, ocurre lo contrario si se incorpora el ion OH^- al producto de la reacción anterior:

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \leftrightarrows CaCO_3 + H_2O$$

En este caso, el ion OH^- neutraliza a los iones H^+, aumentando el pH, mientras que el Ca^{2+} puede unirse al ion CO_3^{2-} para formar $CaCO_3$ en algunas de sus formas más comunes, como la calcita y el aragonito.

A partir de las reacciones anteriores, concluimos que la disolución de los carbonatos se lleva a cabo en ambientes ácidos, mientras que la precipitación de estos sucede en ambientes principalmente alcalinos.

De acuerdo con Prothero & Schwab (2014), para que se pueda llevar a cabo la precipitación de carbonatos en aguas marinas deben ocurrir, simultáneamente, cuatro reacciones:

$$CO_2\ (g) + H_2O\ (l) \leftrightarrows H_2CO_3 \qquad (1)$$

En ésta, el dióxido de carbono de la atmósfera se combina con el agua marina para formar ácido carbónico (H_2CO_3).

$$H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^- \qquad (2)$$

Durante esta reacción, el ácido carbónico, generado durante la primera reacción, se disocia en cationes hidrógeno (H^+) y en aniones bicarbonato (HCO_3^-).

$$HCO_3 \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-} \qquad (3)$$

En el curso de la reacción tres, el bicarbonato producido en la segunda reacción se disocia en más cationes hidrógeno y aniones carbonato.

$$Ca^{2+} + (CO_3)^{2-} \leftrightarrows CaCO_3 \qquad (4)$$

Es importante destacar que la solubilidad de los gases disminuye si se aumenta la temperatura y la salinidad del ambiente. Este incremento es consecuencia del aumento de la presión, la cual está estrechamente relacionada con la profundidad. Consiguientemente, cuando el bicarbonato es consumido por fotosíntesis o por fuga a la atmósfera, la concentración de H^+ disminuye, incrementando el pH. Este proceso acontece primordialmente, en la zona fótica; es decir, en la zona donde penetra la luz del sol.

Generalmente, en aguas superficiales el aumento de pH por acción del CO_2 no supera 8.4, siendo estas condiciones de pH, favorables para que haya precipitación de carbonatos. Sin embargo, por debajo de la zona fótica, el CO_2 aumenta en respuesta a la respiración y por la disolución de exoesqueletos de carbonato de calcio. Entonces, al haber mayor concentración de CO_2 la reacción (3) se mueve hacia la derecha, incrementando la concentración de iones H^+ y, finalmente, repercutiendo en el pH de las aguas, ya que las vuelve ácidas. De ahí que, los carbonatos no precipitan, sino se disuelven.

En aguas marinas, la presión (P) y la temperatura (T) tienen una relación inversa: conforme se incrementa la profundidad, aumenta la presión y la temperatura disminuye; a su vez, la diversidad de especies animales y plantas también decrece. El CO_2 juega un papel fundamental en estas variables, puesto que el carbonato de calcio comienza a disolverse a profundidades de entre 4000 y 5000 [m], a una temperatura entre 5 [ºC] y 0 [ºC], dependiendo de la latitud, debido a que la concentración de CO_2 aumenta conforme es mayor la profundidad (Oppenheimer et al., 1952; Vera y Torres, 1987; Prothero y Schwab, 2014).

Esta profundidad, conocida como Profundidad de Compensación de los Carbonatos, CCD por sus siglas en inglés (*Carbonate Compensation Depth*), marca la distancia entre la superficie marina y el punto en el sedimento calcáreo es disuelto a la misma velocidad de aporte. Esta disolución depende de la temperatura del ambiente: en zonas ecuatoriales, donde el clima es cálido, la CCD varía de 4500 [m] a 5000 [m], lo que representa un rango de presión hidráulica de 450 [atm] a 500 [atm], mientras que en aguas polares es de unos 3000 [m] (300 [atm]) (Oppenheimer et al., 1952; Prothero y Schwab, 2014).

La profundidad en la que la disolución es significativa se conoce como lisoclina, evidente por la drástica disminución del carbonato de calcio en los sedimentos. Ocurre cerca de los 4000 [m] (400 [atm]). Cabe destacar que hay acumulación de $CaCO_3$ en la lisoclina y por encima de ella, debido a que la velocidad de arribo de los exoesqueletos es mayor que la velocidad de disolución (figura 18.2).

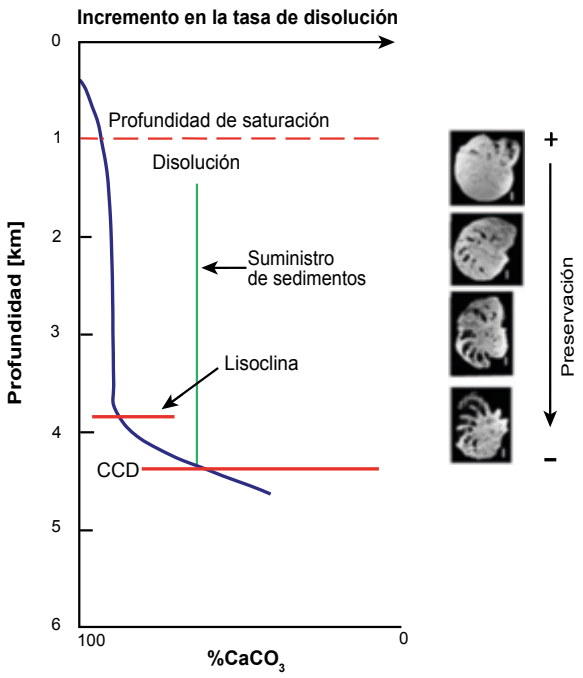


Figura 18.2 Profundidad de disolución del carbonato de calcio en ambientes marinos (Modificado de Reading, 1996).

18.3 Condiciones termodinámicas (presión y temperatura) favorables para la disolución y precipitación del $CaCO_3$

La ley de acción de masas de la termodinámica establece que, si mezclamos dos sustancias X y Y en un contenedor cerrado, a una temperatura apropiada, estas reaccionarán químicamente para formar otras: C y D. A partir de esta reacción, pueden suscitarse dos posibilidades: 1) Que la reacción derive en una conversión completa de X y Y en C y D, o bien, 2) Que la reacción no sea completada debido a una reacción inversa (Misra, 2012):

$$C + D \leftrightarrows X + Y \qquad (5)$$

El equilibrio químico sucede cuando la rapidez de la reacción directa es semejante a la rapidez de la reacción inversa. De esta forma, las concentraciones de los productos permanecen constantes y proporcionales a las concentraciones de los reactivos. Sin embargo, esto sólo ocurre en reacciones químicas reversibles. Por tanto, las reacciones irreversibles no pueden alcanzar el equilibrio químico (Misra, 2012; Prothero & Schwab, 2014).

Supongamos que la reacción X + Y ⇆ C + D es reversible: la reacción directa (R_D) y la reacción inversa (R_I) podrían ser expresadas, en cualquier momento de la reacción, como:

$$R_D = k_D[X][Y] \qquad (6)$$

$$R_I = k_I[C][D] \qquad (7)$$

donde [X], [Y], [C] y [D] representan la concentración y k_D y k_I las constantes de proporcionalidad.

De tal forma que, mientras ocurre la reacción química, [X] y [Y] disminuyen y las concentraciones de C y D aumentan proporcionalmente, hasta que alcanzan el equilibrio. O sea: $R_D = R_I$ (figura 18.3).

Es conveniente resaltar que las propiedades del sistema continúan siendo constantes, en el transcurso del tiempo, una vez que la reacción alcanza el equilibrio químico (Misra, 2012).

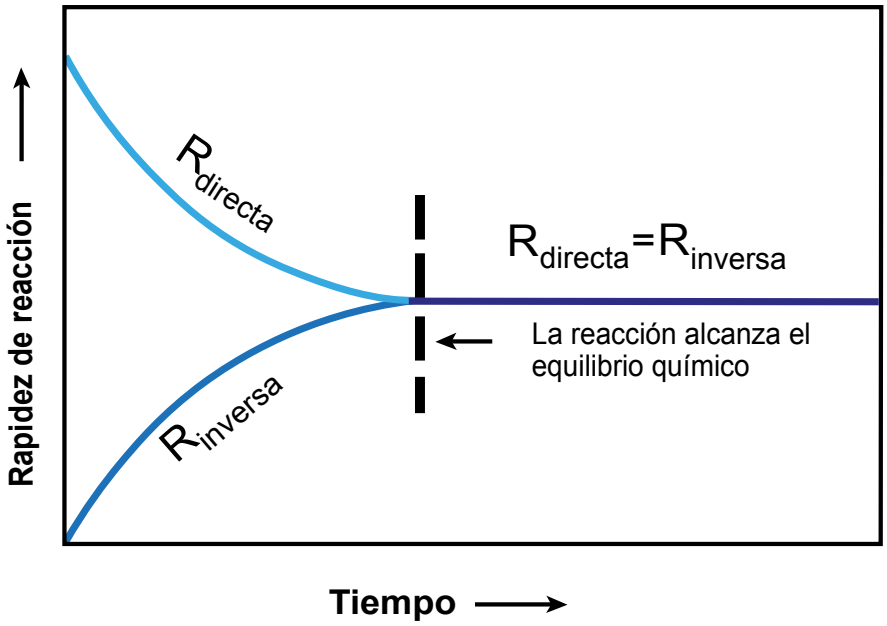


Figura 18.3. La reacción alcanza el equilibrio químico cuando la rapidez para formar producto es igual a la rapidez para formar reactivos (Modificado de Misra, 2012).

A partir de las ecuaciones (6) y (7), se puede establecer la siguiente expresión:

$$k_D[X][Y] = k_I[C][D] \qquad (8)$$

donde k_D y k_I son constantes que pueden expresarse en términos generales como K. De este modo, despejando K, conseguimos que:

$$\frac{k_1}{k_D} = \frac{[X][Y]}{[C][D]} = Keq \qquad (9)$$

En esta ecuación, conocida como la Ley de Acción de Masas, el numerador representa las concentraciones de los productos y el denominador las de los reactivos.

La magnitud de K_{eq} provee información trascendente acerca de la tendencia de la reacción. Por ejemplo: un valor de $K_{eq} > 1$ indica que la reacción tiende a responder de manera directa; es decir, es una reacción a favor del producto y generará mayores concentraciones relativas en los productos, respecto a los reactivos. Al contrario, si $K_{eq} < 1$ favorecerá a los reactivos (Misra, 2012).

Cuando en una constante de equilibrio no existen datos acerca de la temperatura y la presión, se da como cierto que T= 298.15 [K] y P= 1 [bar] (10^5 [Pa]), valores a las condiciones ambientales. La variación de K, junto con la temperatura y la presión, nos permiten estimar la P-T de los minerales.

Establezcamos como caso de estudio las cuatro reacciones que rigen a la precipitación de carbonatos:

En la primera, el CO_2 entra en contacto con el agua y se disuelve hasta que alcanza el equilibrio. Este es representado con la siguiente ecuación química:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 \qquad (10)$$

A su vez, la representación de su constante de equilibrio es expresada como:

$$K = \frac{a_{H_2CO_3}}{a_{CO_2}\, a_{H_2O}} \qquad (11)$$

Sin embargo, esta expresión es reducida, puesto que la actividad del agua es 1. Ahora bien, a bajas presiones, el CO_2 se comporta como un gas ideal, de donde resulta que, conforme a la Ley de Dalton: $a_{CO_2} = P_{CO_2} = 1$ [bar] bajo T= 298.15 [K]. A pesar de que la solubilidad del dióxido de carbono no es la actividad del compuesto, para fines prácticos, resulta útil para calcular la constante de equilibrio. Sabemos que la solubilidad de la CO_2 es de 0.032 moles (Misra, 2012).

Como se observa en la reacción (10), 1 mol de CO_2 produce 1 mol de H_2CO_3. Por lo tanto, $m_{H_2CO_3} = a_{H_2CO_3} = 0.032$. Sustituyendo en la ecuación (11), tenemos que:

$$K = \frac{0.032}{1} = 0.032 = 10^{-1.49}$$

En la segunda, $H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$, la constante de equilibrio es $K = 10^{-6.40}$, de acuerdo con Prothero y Schwab (2014), valor mucho menor que en la reacción uno, lo cual significa que son generados escasos cationes de hidrógeno.

En la tercera reacción, $HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-}$, la constante de equilibrio (K) es de $K = 10^{-10.33}$; es decir, la cantidad de cationes hidrógeno decrece aún más. No obstante, en la cuarta reacción, $Ca^{2+} + (CO_3)^{2-} \leftrightarrows CaCO_3$, son obtenidas dos constantes de equilibrio: $K_{aragonita} = 10^{-8.33}$ y $K_{calcita} = 10^{-8.48}$.

Si consideramos el Principio de Le Châtelier, el cual destaca que, "al añadir componentes al lado izquierdo de la reacción, esta responde de izquierda a derecha, y viceversa"; implicaría que el carbonato de calcio de la reacción (4) es favorecido por las condiciones que promueven la absorción hacia el mar del CO_2 que se encuentra en el ambiente. Sin embargo, las constantes de equilibrio indican lo contrario.

La reacción (2) genera una mayor cantidad de cationes hidrógeno que la reacción (3). Considerando que las cuatro reacciones son reversibles y que se llevan a cabo simultáneamente, los aniones carbonato producidos por la reacción (3) son consumidos por la gran cantidad de cationes hidrógeno generados por la reacción (2). De tal forma concluimos que, al añadir dióxido de carbono al agua, la concentración de carbonatos disminuye debido al aumento de iones H^+, los cuales causan el decremento en el pH; en cambio, si éste es removido, aumenta la concentración de carbonatos disueltos en el medio acuoso y, en consecuencia, promueve su precipitación (Prothero y Schwab, 2014).

Sin embargo, de acuerdo con Misra (2012), la verdadera constante de equilibrio es obtenida sustituyendo las concentraciones de reactivos por las actividades en equilibrio. A esta constante se le denomina Producto de solubilidad (K_{ps}), y describe la reacción por la que un sólido se disuelve en agua para formar sus iones constituyentes:

$$\frac{a_C^c \; a_D^d \cdots}{a_X^x \; a_Y^y \cdots} = K_{ps} \qquad (12)$$

Ahora bien, si se trata de un sólido puro, es decir, que el compuesto no tenga la interferencia de otros iones, la actividad del reactivo será igual a 1. De ahí, la siguiente reacción:

$$B_pA_n \leftrightarrows pB^+ + nA^-$$

donde B^+ y A^- son los iones constituyentes de la reacción, mientras que p y n corresponden a sus cantidades estequiométricas.

$$K_{eq} = \frac{(a_{B+})^p (a_{A-})^n}{a_{B_pA_n}} = \frac{(a_{B+})^p (a_{A-})^n}{1} = (a_{B+})^p (a_{A-})^n = K_{ps}$$

El Producto de Actividad Iónica (PAI) también resulta de gran ayuda al determinar la solubilidad o precipitación de este compuesto. Su cálculo se logra multiplicando la concentración de las partes constituyentes, por el coeficiente de actividad (γ); es decir,

$$PAI = (B)^p (A)^n = ([B] * \gamma_B)([A] * \gamma_A)$$

Para evaluar el coeficiente de actividad, podemos utilizar diferentes fórmulas:

- Debye-Hückel (Debye-Hückel extendida)

$$log\, \gamma = \frac{-A\, z^2 \sqrt{I}}{1 + a\, B\sqrt{I}}$$

donde A y B son constantes características del agua a cierta P y T, "a" es el radio iónico, "I" es la fuerza iónica y "z" es la carga del elemento.

$$I = \frac{1}{2}\sum \quad M * z^2 \quad ; M \rightarrow concentración\ [\frac{moles}{L}]$$

- Debye-Hückel

$$log\ \gamma\ =\ -A\ z^2\sqrt{I}$$

- Gütenberg

$$log\ \gamma =\ -0.5\ z^2\ \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.4\sqrt{I}}$$

- Davies

$$log\ \gamma\ =\ -A\ z^2(\frac{\sqrt{I}}{1 +\ \sqrt{I}} - 0.3\ I)$$

El coeficiente de actividad incluso puede ser graficado para diversas fuerzas iónicas. Tal es el caso de la gráfica configurada para la ecuación extendida de Debye-Hückel (figura 18.4).

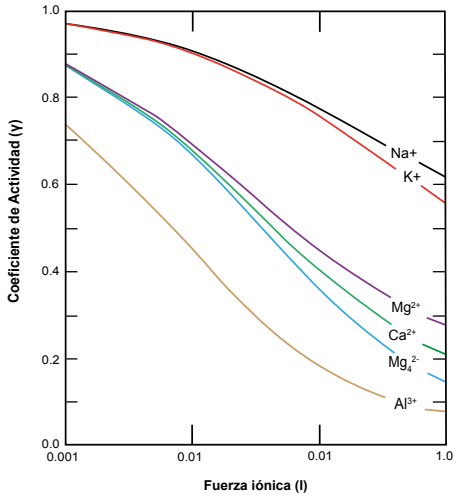


Figura 18.4. Coeficientes de actividad de algunas especies comunes bajo condiciones ambientales (298.15 [K], 1 [bar] en función de la fuerza iónica (I) (Modificada de Misra, 2012).

Finalmente, tanto el PAI (valor de concentración real), como el Kps (valor de concentración teórico), son comparables a través del Índice de Saturación (SI) (Misra, 2012):

$$SI = log\ \left(\frac{PAI}{K_{ps}}\right)$$

El uso de este índice facilita determinar si la solución está saturada, sobresaturada o insaturada. En el caso del sistema Calcita-Aragonita, nos permite conocer si está precipitando o disolviéndose. En general, a partir del SI es factible determinar tres escenarios:

1. SI = 0, la reacción está en equilibrio. No debería haber precipitación ni disolución.

2. SI > 0, la solución está supersaturada (PAI > Kps). Debería precipitar parte de la sal disuelta para restaurar el equilibrio químico.

3. SI < 0, la solución está insaturada, es decir, PAI < Kps. Puede ser disuelta una parte más de la sal con objeto de alcanzar la saturación (equilibrio) (Misra, 2012).

Tomando como referencia la tabla 18.1, calculamos el Índice de Solubilidad en el agua de mar, tomando en consideración que la Kps de la calcita es de $6\ x\ 10^{-9}$.

	Río Ganges	Agua subterránea	Agua de mar
Iones	Molaridad x 10^{-3}	Molaridad x 10^{-3}	Molaridad x 10^{-3}
Ca^{2+}	0.634	1.397	10.13
Mg^{2+}	0.284	0.494	52.29
HCO_3^-	2.082	2.623	1.983
CO_3^{2-}	-	-	0.3
I (mol/kg en el agua)	0.0034	0.0066	0.6852

Tabla 18.1. Molaridad de iones comunes y fuerzas iónicas calculadas de algunas aguas naturales (Modificado de Misra, 2012).

$$m_{Ca2+} = 10.13\ x\ 10^{-3} \qquad \gamma_{Ca\,2+} = 0.783$$

$$a_{Ca\,2+} = m_{ca\,2+} * \gamma_{Ca\,2+}$$

$$a_{Ca\,2+} = (10.13\ x\ 10^{-3})(0.783) = 7.924\ x\ 10^{-3}$$

$$I = 0.6852$$

$$log\ \gamma_{CO_3^{2-}} = -0.5\ (-2)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.4\sqrt{I}}$$

$$log\ \gamma_{CO_3^{2-}} = -0.5\ (4) \frac{\sqrt{0.6852}}{1 + 1.4\sqrt{0.6852}} = 1.9171x\ 10^{-1} \quad \therefore\ \gamma = 1.5549$$

$$m_{CO_3} = 0.3\ x\ 10^{-3}$$

$$a_{CO_3^{2-}} = m_{CO_3^{2-}} * \gamma_{CO_3^{2-}} = (0.3\ x\ 10^{-3})(1.5549) = 4.6647\ x\ 10^{-4}$$

$$PAI = a_{Ca\,2+} * a_{CO_3^{2-}} = (7.924\ x\ 10^{-3})(4.6647\ x\ 10^{-4}) = 3.6963x\ 10^{-6}$$

Al aplicar PAI a SI, tenemos que:

$$SI = log\left(\frac{PAI}{K_{ps}}\right)$$

$$SI = log\left(\frac{3.6963\ x\ 10^{-6}}{6\ x\ 10^{-9}}\right) = 2.7896$$

Observemos en el resultado que el Índice de Saturación es mayor que 1. Entonces, la solución resulta sobresaturada; así, la calcita se encuentra precipitando.

Mediante el cálculo de la energía libre de Gibbs también podemos reconocer si los reactivos y productos están en equilibrio y, si no lo están, hacia dónde se mueve la reacción. Para lograrlo, es importante tener presentes las leyes de la termodinámica.

Algunos estudiosos han descrito la reacción de transformación de la aragonita en calcita, conocida también como inversión polimórfica. Según Vera y Torres (1987), es necesaria una temperatura de 400 [ºC] para que la reacción en estado sólido se invierta rápidamente a calcita. A temperaturas menores, la inversión puede continuar, pero suele ser más lenta con respecto a la escala de tiempo geológico. De hecho, algunas investigaciones han demostrado que a 100 [ºC] aproximadamente, es necesario que pasen millones de años para que la reacción $aragonita \rightarrow calcita$ pueda llevarse a cabo por completo.

Entre los constituyentes que contribuyen a la precipitación de los carbonatos están el calcio, el magnesio y el ion carbonato. En el caso particular del magnesio (Mg), es pertinente mencionar que existe una calcita rica en Mg, y una calcita pobre en Mg (también conocida como calcita pura); siendo esta última, el primer carbonato en precipitar. Son conocidas como calcitas magnesianas aquéllas que contienen una cantidad igual o mayor al 4% de moles de $MgCO_3$ (Schlager, 2005).

Organismos como las esponjas calcáreas, los foraminíferos, los equinodermos y las algas corallináceas, secretan calcita magnesiana con un rango del 15 % al 25 % de magnesio, remplazando al calcio. Otros, en cambio, crean sus esqueletos a partir de la aragonita, como las algas calcáreas y los moluscos. En cuanto a la calcita pobre en magnesio (calcita en su forma estable), existen algunos organismos cuyos esqueletos son resistentes a la sustitución por magnesio, como los braquiópodos y los moluscos, con excepción de aquéllos que producen perlas de aragonito (Prothero y Schwab, 2014).

Para que precipiten carbonatos con alta cantidad de Mg, es necesario que este elemento esté disuelto en grandes cantidades en el agua. Mientras la calcita precipita, la concentración del ion Ca^{2+} comienza a decrecer, por lo que la proporción Mg/Ca incrementa. En otras palabras, la tasa Mg/Ca incrementa siempre y cuando la calcita esté precipitando. Conforme la recarga del ion Ca^{2+} se hace nula, la progresiva precipitación de la calcita genera que precipiten carbonatos ricos en Mg. Esta es la principal razón por la que las dolomitas y magnesitas son precipitadas, primordialmente, en ambientes donde la tasa de evaporación es alta, como ocurre en los lagos (Alonso-Zarza et al., 2010).

Alonso-Zarza et al. *(2010)*, afirman que inhibir la precipitación de la calcita es necesario para que precipite el aragonito. El principal componente que favorece esta condición es el ion Mg^{2+}. Todo demuestra que cuando se presenta este ion en una disolución de carbonato de calcio, solo precipita la aragonita y, en su ausencia, la calcita; es decir, cuando la relación Mg/Ca incrementa, precipita la aragonita y no la calcita.

Los carbonatos pobres en Mg precipitan en ambientes lacustres en proporciones de Mg/Ca de 2 a 12, y la calcita rica en Mg, así como la dolomita, precipitan en lagos con altos valores de Mg/Ca. Es relevante señalar, que únicamente se encuentren cristales de aragonita en aquellos lugares donde los más altos valores de Mg/Ca han sido registrados. Estos valores llegan, incluso, a exceder 50 (Alonso-Zarza et al., 2010).

Algunos esqueletos de organismos están constituidos por este tipo de calcita y ha sido identificada una clara relación entre el %$MgCO_3$ y la latitud, ya que la concentración de Mg también disminuye conforme aumenta la profundidad del mar. Reiteramos que el contenido de Mg está estrechamente relacionado con la temperatura y el estado de saturación del CO_3^{2-}, tal como sucede con el Ca (Tucker et al., 1990) (figura 18.5).

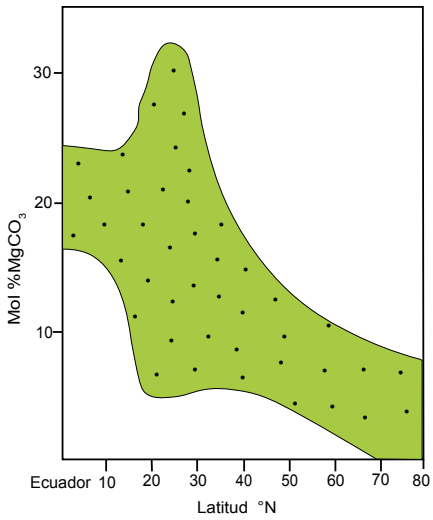


Figura 18.5. Variación de la concentración de Mg con respecto a la latitud (Modificado de Tucker et al., 1990).

La precipitación de la calcita y la aragonita no solo sucede por procesos inorgánicos. De hecho, gran parte de este proceso se lleva a cabo gracias a la biomineralización. Este proceso consiste en la secreción de partes duras esqueletales en algunos organismos como los foraminíferos, los briozoarios, los equinodermos, los corales y los cocolitofóridos. Al morir estos organismos, sus partes duras se sedimentan en el fondo del mar y pueden integrarse a algunas rocas sedimentarias, como las calizas.

Misra (2012), afirma que las más importantes fuentes de carbonato de calcio son los foraminíferos y los cocolitofóridos; a su vez, la fuente de aragonito son los pterópodos, principal fuente de las correlaciones entre la disolución de la aragonita, conforme incrementa la profundidad.

A unos 2700 [m] de profundidad, aproximadamente, las conchas de aragonito de los pterópodos comienzan a desaparecer y a unos 3600 [m], prácticamente son inexistentes. Aunado a esta desaparición, es observable un incremento en la presencia de globigerinas, organismos cuyas conchas están compuestas por calcita pobre en Mg.

Cerca de los 4000 [m], el pH del agua marina favorece la precipitación de la calcita pura; es decir, se vuelve menos soluble que la aragonita, y con provocando la proliferación de organismos calcáreos. Debajo de los 4000 [m], especialmente llegando a unos 6000 [m] de profundidad, la calcita desaparece, y comienza a precipitar material insoluble silíceo en forma de arcillas pardas (figura 18.6).

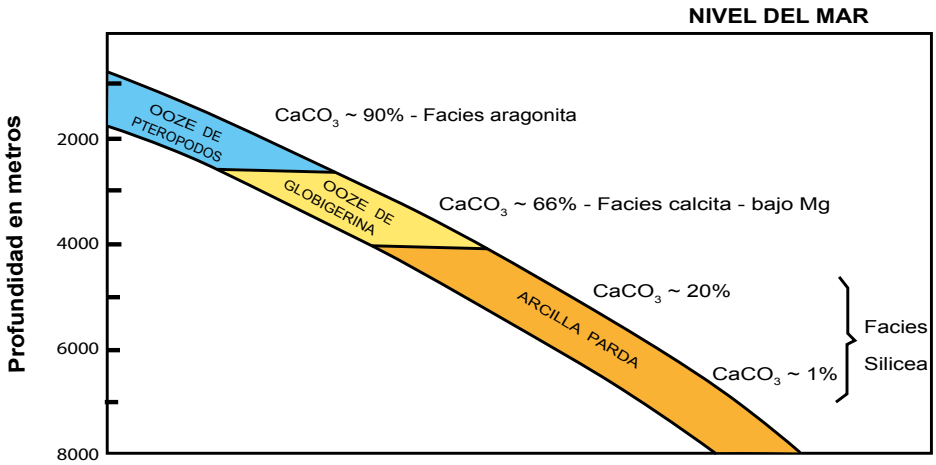


Figura 18.6. Perfil que muestra la relación de profundidad con la proliferación de organismos calcáreos (Modificado de Vera y Torres, 1987).

18.4 Reacciones termodinámicas durante la disolución y precipitación de la calcita-aragonita.

La Primera Ley de la Termodinámica enuncia la conservación de la energía. Esta nos dice que "la energía no se crea ni se destruye durante las reacciones químicas y sus cambios físicos". Para sustentar esta afirmación, se postula la existencia de una función de estado llamada *energía interna* (U). Aunque es muy difícil de ser medida, acudimos al análisis de la diferencia de las energías internas entre dos estados, cuya expresión matemática es la siguiente:

$$\Delta U = Q + W$$

Esta igualdad pone de manifiesto que el cambio de la energía interna de un sistema (ΔU) entre dos estados, es igual al calor que fluye dentro de ella y a su alrededor (Q), más el trabajo hecho por el sistema (W).

Asumiendo que tanto la energía interna, como el calor y el trabajo están en constante cambio, es válida la siguiente expresión:

$$dU = dQ + dW$$

Lo mismo que aplicar la presión (P) y el volumen (dV) en términos del trabajo (dW):

$$P = \frac{F}{A} \quad ; \quad A\,dx = dV$$

$$dw = \frac{-F}{A}\,A\,dx = -P\,dv$$

$$dU = dQ - PdV$$

Así, la ecuación de la Energía Interna es determinada en función del calor (Q) y de la presión (P) a la que está sometido el volumen (V) del sistema. Con todo, la Primera Ley de la Termodinámica no aporta información sobre el sentido en el que se lleva a cabo la reacción química (Misra, 2012).

Por su parte, la Segunda Ley de la Termodinámica establece la magnitud que indica el grado de desorden que hay en un sistema. Se considera que el sentido en el que se lleva a cabo una reacción química es determinado por la cantidad de entropía. A saber, la reacción sucede en el sentido que implique pasar de menor a mayor entropía (S) (Misra, 2012).

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \left[\frac{J}{mol\,K}\right]$$

Esta ecuación constata que, en un mineral con una estructura cristalina, completamente ordenada, habrá menos entropía (S), que en aquél que tiene una estructura parcialmente desordenada. En general, en una sustancia apta para adoptar tres estados de la materia diferentes, la entropía se comporta de la siguiente manera (Misra, 2012):

$$S_{gas} > S_{liquido} > S_{sólido}$$

Acataremos a la entalpía (H) como una ecuación auxiliar, la cual revela el calor contenido en el sistema a una presión (P) constante. Sin embargo, debemos puntualizar que esta proposición solo mide el cambio de entalpía de una sustancia entre dos estados:

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP$$

Sustituyendo U:

$$dH = (dQ - P\,dV) + P\,dV + V\,dP$$

Simplificando:

$$dH = dQ + V\,dP$$

El cambio en la entalpía de una reacción evidencia la modificación de la temperatura durante la reacción química. Esta variación puede ser medida a través de la absorción o liberación de calor del sistema a

presión (P) y volumen (V) constantes. De esta manera, si tenemos $\Delta H = -H$ detectaríamos pérdida de calor en el sistema y si ΔH es un número positivo, el sistema ganaría calor (Misra, 2012).

De acuerdo con Misra (2012), si aplicamos esta ecuación auxiliar a la energía libre de Gibbs (G), tenemos que:

$$G = H - TS$$

Sustituyendo H:

$$G = (U + PV) - TS$$

$$dG = dU + P\,dV + V\,dP - T\,dS - S\,dT$$

Sustituyendo dU y dS:

$$dG = (dQ - P\,dV) + P\,dV + V\,dP - T\left(\frac{dQ}{T}\right) - S\,dT$$

Simplificando términos semejantes:

$$dG = V\,dP - S\,dT$$

A partir de esta expresión, concluimos que:

- Si mantenemos constante la presión (P): $\Delta G = T$
- Si mantenemos constante la temperatura (T): $\Delta G = P$
- Si mantenemos constantes tanto la presión como la temperatura, el sistema está en equilibrio, es decir: $\Delta G = 0$

La energía libre de Gibbs también es útil para inferir el grado de estabilidad de un compuesto: aquél que posea poca energía libre de Gibbs será el más estable. Como refiere Schlager (2005), la solubilidad de la calcita y el contenido de Mg guardan una relación proporcional directa: entre mayor sea el contenido de Mg en la calcita, mayor será su solubilidad.

Dicho esto, surgen tres términos en materia de estabilidad en el sistema calcita-aragonita: (1) Inestable: la calcita magnesiana, al poseer la mayor cantidad de magnesio, es el mineral más soluble, presenta mayor energía libre de Gibbs y es la fase mineralógica más alterable. (2) Metaestable: la aragonita es clasificada como un mineral inestable puesto que es fácilmente sustituido por calcita. Esta cualidad impide frecuentemente la preservación de los fósiles o propicia que éstos sean sustituidos por calcita (Prothero y Schwab, 2014). (3) Estable: la calcita pobre en magnesio es considerada la forma más estable de este compuesto, la cual presenta una baja energía libre de Gibbs.

La fórmula para obtener una presión P_E a cierta temperatura T_E, tomando en consideración los cambios en el volumen del sistema, es la siguiente:

$$P_E = 1 - \frac{\Delta G^1_{T_E}}{\Delta V_{r,\ 298.15}} \qquad (13)$$

Aplicando estos conceptos al sistema Calcita-Aragonita, es posible establecer un diagrama de fases P-T, en donde:

$$CaCO_3\ (Calcita) \leftrightarrows CaCO_3\ (Aragonita) \qquad (14)$$

Según el Principio de Le Châtelier, una presión alta favorece al volumen molar más bajo del sistema, por lo que la fase de aragonito debe estar en la sección de alta presión (Misra, 2012). La Tabla 18.2 expone los datos termodinámicos del sistema calcita-aragonita.

	Calcita			Aragonita		
T [K]	ΔG [kJ mol⁻¹]	S [J mol⁻¹ K⁻¹]	ΔH [kJ mol⁻¹]	ΔG [kJ mol⁻¹]	S [J mol⁻¹ K⁻¹]	ΔH [kJ mol⁻¹]
298.15	-1128.842	91.71	-1207.370	-1127.793	87.99	-1207.430
400	-1102.155	118.36	-1206.301	-1100.691	113.75	-1206.681
500	-1076.292	140.88	-1204.822	-1074.310	135.23	-1205.665
600	-1050.723	160.43	-1203.276	-1048.132	153.96	-1204.567
700	-1025.427	177.70	-1201.791	-1022.160	170.68	-1203.438
800	-1000.238	193.19	-1201.145	-996.251	185.86	-1203.022
900	-975.195	207.27	-1199.789	-970.468	199.84	-1201.749
1000	-950.299	220.22	-1998.689	-944.833	212.87	-1200.573

$V_{298.15}$ (calcita)= 3.6934 Jbar $^{-1}$mol $^{-1}$; $V_{298.15}$ (aragonita) = 3.4150 Jbar $^{-1}$mol $^{-1}$

Tabla 18.2. Datos termodinámicos de la Calcita-Aragonita (Modificado de Robie et al.,1978; tomado de Misra, 2012).

Para calcular la presión dada por la temperatura ambiente (T= 298.15 [K]), es conveniente el empleo de la ecuación (13). De la tabla anterior advertimos que los datos correspondientes a la calcita y aragonita son:

$$\Delta G_{Calcita} = -1128.842\ [\frac{kJ}{mol}] \qquad V_{calcita} = 3.6934 \frac{J}{bar\ mol}$$

$$\Delta G_{Aragonita} = -1127.793\ [\frac{kJ}{mol}] \qquad V_{Aragonita} = 3.4150 \frac{J}{bar\ mol}$$

$$\Delta G_r^1 = \Delta G_{Aragonita}^1 - \Delta G_{Calcita}^1$$

$$\Delta G_r^1 = -1127.793 - (-1128.842) = 1.049\ [kJ] = 1049\ [J]$$

$$\Delta V_r^1 = V_{Aragonita} - V_{Calcita}$$

$$\Delta V_r^1 = 3.4150 - 3.6934 = -0.2784\ [\frac{J}{bar}]$$

Sustituyendo en (13):

$$P = 1 - \frac{\Delta G_r^1}{\Delta V_r^1} = 1 - \frac{1049}{-0.2784}$$

$$P = 1 + 3767.96 \approx 3769\ [bar]$$

Así, un punto del límite está determinado por la temperatura a 298.15 [K] y 3769 [bar]. Si se repiten las operaciones anteriores, para diferentes valores de temperatura y presión, se obtienen los resultados que aparecen en la siguiente gráfica (figura 18.7), donde es perceptible que el límite de la reacción incrementa conforme aumentan la presión y la temperatura. Esta condición también es observable en la tabla 18.2, la cual evidencia que la entalpía y la entropía dependen de la variación de la temperatura.

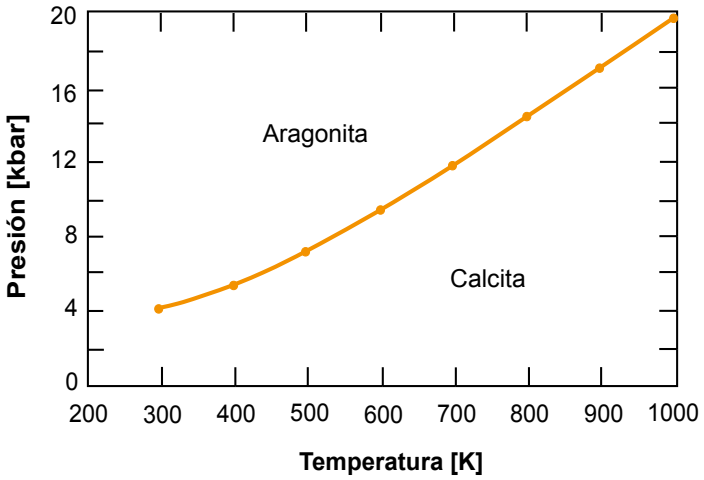


Figura 18.7. Diagrama P-T para el sistema calcita-aragonita. Límites de reacción (Modificado de Misra, 2012).

En la figura 18.8 podemos observar que los puntos X, Y y Z, representan la transformación de un mineral en otro. Si nos situamos en el punto X, justificaremos que para que esta conversión haya ocurrido, toda la calcita debió haber transmutado en aragonita. De igual manera, para pasar de un punto X a un punto Y, toda la aragonita debió haber cambiado conforme son modificadas las condiciones de presión y temperatura para ser convertida en calcita (Misra, 2012).

El punto Z representa la coexistencia de ambas fases minerales. Por tanto, no debe haber flujo de energía entre ellos, puesto que están en equilibrio.

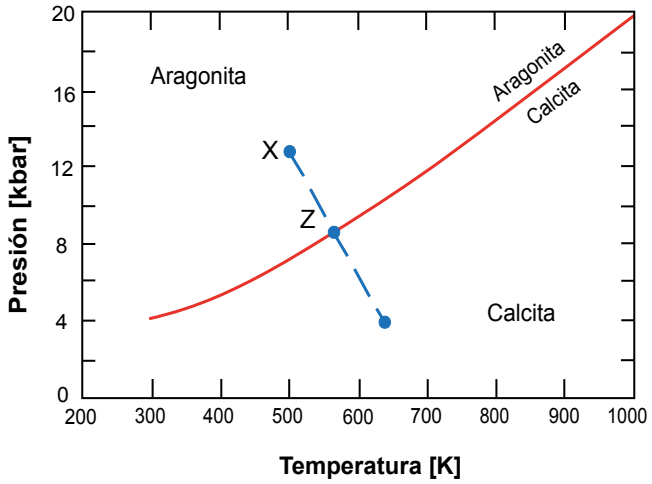


Figura 18.8. Diagrama de fases de P y T que ilustra la reacción reversible calcita-aragonita (Modificado de Misra, 2012).

Estas nociones son aplicables al agua marina, toda vez que la solubilidad de la calcita y de la aragonita, incrementan conforme es mayor la profundidad. Algunos estudios han demostrado que la concentración de CO_3^{2-} es considerablemente alta en regiones marinas someras, lo cual implica menor disolución de calcita y aragonita. Sin embargo, esta concentración decrece conforme aumenta la profundidad (Misra, 2012).

18.5 La porosidad de los yacimientos petroleros

18.5.1 Clasificación y tipos de porosidad

La porosidad de una roca puede ser clasificada como porosidad total y porosidad efectiva. La primera está referida como "La razón del volumen total de poros por unidad de volumen de roca", y la segunda como "la cantidad de espacio de poros mutuamente interconectados, presentes en una roca, susceptibles a ser ocupados por fluidos" (Flügel, 2010b).

La porosidad en las rocas sedimentarias se divide en primaria y secundaria. La porosidad primaria es vigente hasta el momento en el que culmina el proceso deposicional; es decir se forma durante la etapa de predepósito. Esta, a su vez, se subdivide en dos estadios: 1) Etapa de predeposición: inicia cuando las partículas del sedimento forman y/o incluyen porosidades intragrano, como ocurre con los poros intrapartícula en restos esqueletales durante el depósito de los sedimentos, 2) Etapa de deposición: es el tiempo que perdura la deposición del sedimento o durante el sobrecrecimiento de los componentes orgánicos.

La porosidad secundaria es formada durante cualquier etapa de la diagénesis, después del depósito. Entre los procesos que generan porosidad secundaria están la disolución, la dolomitización, la dedolomitización, el fracturamiento y el brechamiento (Flügel, 2010b; Moore, 1989).

La porosidad secundaria formada por disolución puede ser generada en cualquier punto de la historia del enterramiento de una roca y mejorar las propiedades de los yacimientos. Para su formación requiere de una solución subsaturada respecto a carbonato y fluidos que transporten dicha solución (Flügel, 2010b).

En virtud de que más del 50% de los yacimientos de hidrocarburos en el mundo se encuentra en calizas y dolomías, es clave determinar el tipo de porosidad existente en las rocas carbonatadas. Para tal efecto, nos servimos de la clasificación de Choquette y Pray (1970) (figura 18.9).

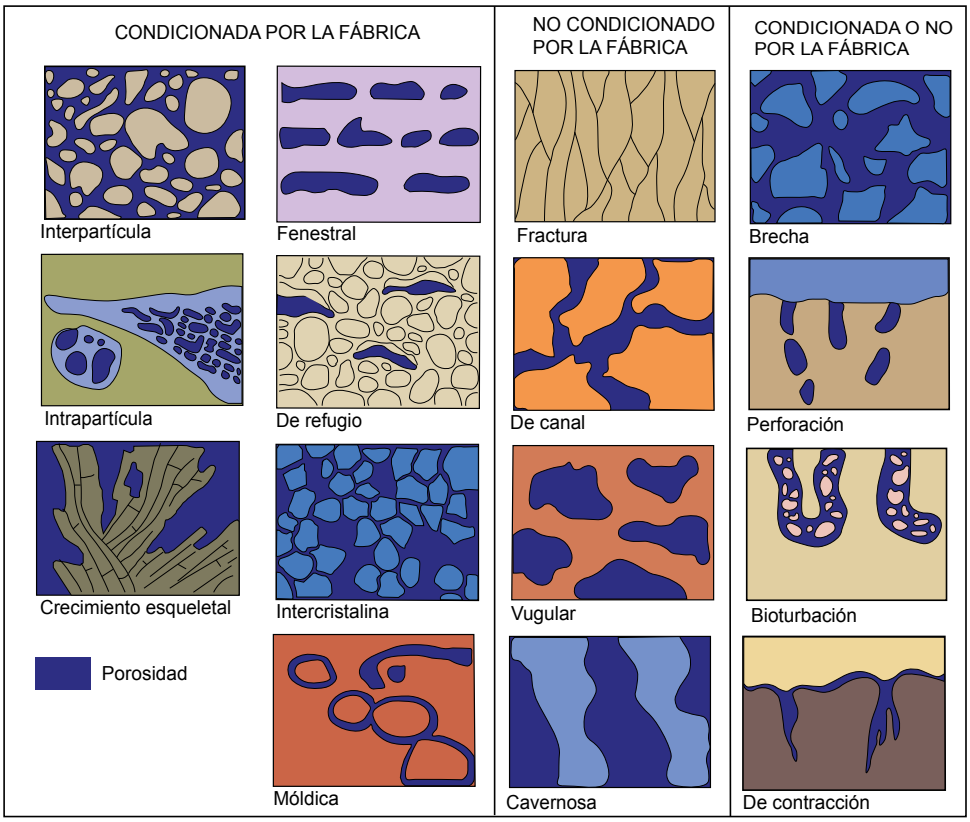


Figura 18.9. Clasificación de Choquette & Pray (1970) para tipos de porosidad (Modificado de Choquette y Pray, 1970).

18.5.2 Porosidad en calizas

La porosidad primaria y secundaria en las rocas carbonatadas está controlada por las facies, los patrones de depósito y la historia diagenética.

El volumen de poros en sedimentos carbonatados no consolidados del Holoceno puede variar entre 40 y 80% (Tabla 18.3).

Tipo de sedimento	Propiedades
Grainstone	Porosidad entre 40 a 53%, permeabilidad entre 15800 a 56600 md
Packestone	Porosidad entre 45 a 67% y permeabilidad entre 31.5 a 9300 md
Wackestone	Porosidad entre 64 a 78% y permeabilidad entre 37.6 a 6570 md

Tabla 18.3. Relación entre porosidad y permeabilidad en algunos tipos de sedimentos carbonatados modernos basados en muestras de Florida y Las Bahamas (Modificado de Enos y Savatzky,1981).

Asimismo, es notable que los valores de porosidad y permeabilidad mantienen una relación directa (figura 18.10). La porosidad disminuye con la edad y el enterramiento profundo.

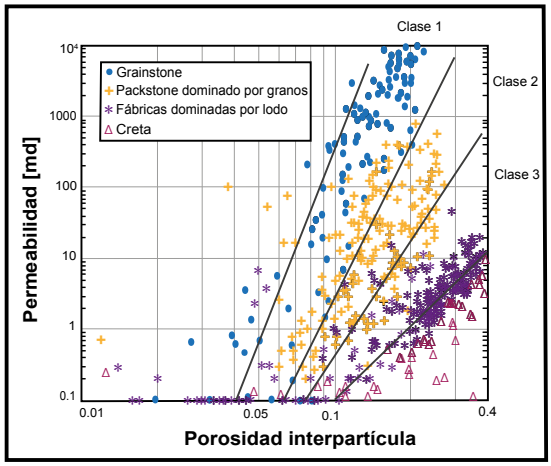


Figura 18.10. Gráfico de porosidad interpartícula y permeabilidad para diferentes tipos de rocas (Modificado de Lucia, 2007).

18.5.3 Porosidad en yacimientos carbonatados

Un yacimiento petrolero puede ser descrito como un sitio con rocas permeables y porosas que contienen cantidades comerciales de hidrocarburos (Ahr, 2008).

Los patrones de depósito regulan inicialmente la distribución espacial tridimensional de las propiedades petrofísicas de las rocas carbonatadas, aunque dicha distribución varía notablemente entre sedimentos carbonatados actuales y yacimientos en rocas carbonatadas (Lucia, 2007), cuyos valores de porosidad son notablemente menores en comparación con los reportados en sedimentos recientes.

Los procesos diagenéticos reducen la porosidad y permeabilidad de las rocas, aunque también es factible la creación de poros, como los generados durante los procesos kársticos incluidos en la zona telogenética, producto de la disolución (Ahr, 2008). He aquí, la trascendencia de entender estos procesos, para la descripción de yacimientos carbonatados y en la construcción de modelos del yacimiento (Lucia, 2007).

18.5.4 Procesos diagenéticos que afectan a los yacimientos carbonatados

Cementación

Un cemento es un precipitado químico a partir de una solución que crece en los poros y requiere de la supersaturación del fluido de poro respecto a un constituyente (Flügel, 2010b). Los cementantes más comunes son la calcita de alto y bajo Mg, y la dolomita; el crecimiento de estos cementantes en ambientes marinos requiere la entrada de constituyentes carbonatados, generalmente aportados por el agua marina.

Existen diversos tipos de cementantes con morfologías y texturas que se desarrollan en los diferentes estadios de la diagénesis, por ello, es necesario un análisis bajo microscopio de láminas delgadas para entender la evolución a la que estuvo sujeta la roca.

Una característica notable de los cementantes es que tienden a crecer a partir de las paredes del poro hacia el espacio vacío, reduciendo el tamaño del poro conforme aumenta de tamaño. Esta reducción repercute en cambios en la permeabilidad y capilaridad de la roca (figura 18.11).

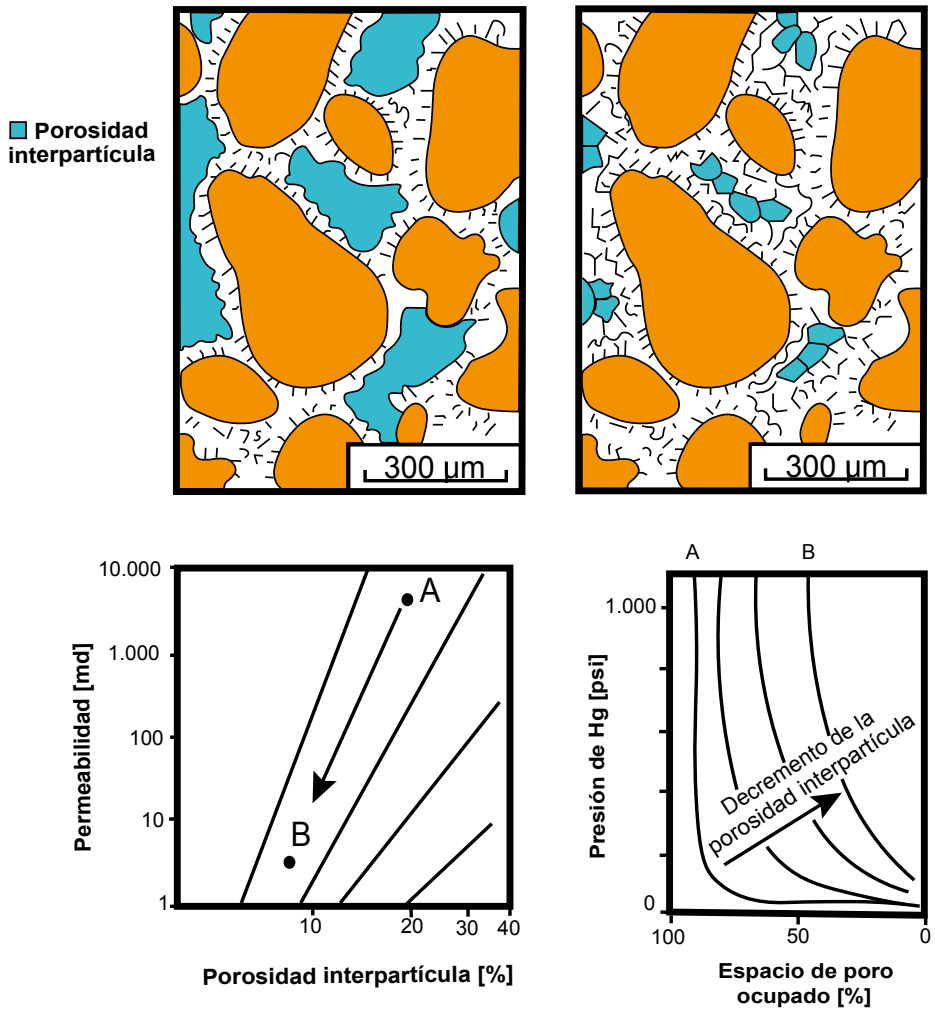


Figura 18.11. Cambios en la permeabilidad y capilaridad con el decremento de la porosidad resultado de la cementación de la porosidad intergranular. A es una muestra con 20% de porosidad y B con 7% de porosidad. Observamos que A disminuye su permeabilidad conforme disminuye también su porosidad, mientras que las curvas de capilaridad son cambiadas sistemáticamente conforme se reduce el tamaño del poro (Modificado de Lucia, 2007).

Compactación

La compactación mecánica está asociada con procesos de deshidratación y con la reducción de la porosidad y del volumen de la roca, el cual puede disminuir hasta un cuarto del volumen original (Flügel, 2010b). Observemos cómo varía la porosidad de las calizas y las dolomías con el aumento de la profundidad: a profundidades someras, las calizas tienen una mayor porosidad respecto a las dolomías; conforme aumenta el enterramiento, las dolomías pierden gradualmente porosidad, en tanto que, en las calizas, la pérdida de porosidad es más acelerada (Ulmer-Scholle, 2003) (figura 18.12).

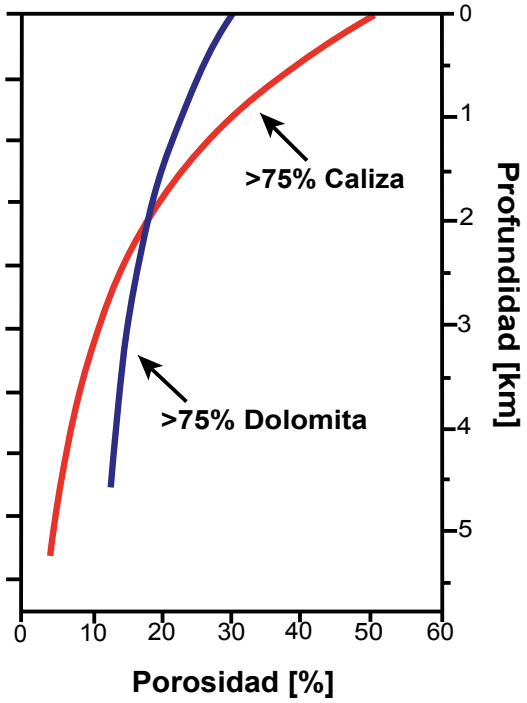


Figura 18.12. Variación de la porosidad para calizas y dolomías del Cretácico al Cenozoico en Florida (Modificada de Ulmer-Scholle, 2003).

Algunos efectos de la compactación mecánica en las rocas son: la pérdida de porosidad primaria y de agua en los poros, la pérdida de estructuras primarias, la disolución por presión, rocas más compactas con mayor contacto entre granos, la pérdida de minerales inestables y de agua en las redes cristalinas, la deformación de granos como micas, la formación de fracturas perpendiculares a la estratificación y la deformación de granos suaves (Flügel, 2010b).

Muchos sedimentos están sujetos a compactación química expresada por estructuras de presión-solución, estilolitos y costuras o *steams* (Flügel, 2010b).

La presión-solución es causada por la carga de rocas que sobreyacen a otras o por esfuerzos tectónicos. De este modo la disolución toma lugar, comúnmente, a lo largo de los planos de estratificación.

Este proceso ocurre en los contactos entre granos, en virtud de que la solubilidad de un mineral en un fluido acuoso es mayor cuando la estructura cristalina está sujeta a esfuerzos mayores (Passchier y Trouw, 2005). Como resultado, el material en los puntos sometidos a mayor esfuerzo se disolverá y precipitará en zonas de menor esfuerzo.

La presión-solución incrementa la solubilidad de la calcita y desempeña un importante papel en el desarrollo de la porosidad y en las rutas de migración de fluidos en yacimientos petroleros (Paganoni et al., 2016).

18.6 Conclusiones

Las condiciones termodinámicas ejercen relevante influencia en el sistema Calcita-Aragonita; fundamentalmente en las circunstancias que conllevan la disolución y la precipitación, entre las que se encuentran el incremento del pH por acción del CO_2 proveniente de la atmósfera, así como la concentración de iones disueltos en una disolución acuosa, como el mar. Resulta decisivo el análisis de la variación en la disolución de la calcita a lo largo de los cambios de presión, de donde surgen los límites estudiados en el segundo subtema, la lisoclina y la Profundidad de Compensación de los Carbonatos (CCD), y de cómo, a través del registro fósil y el diagrama de presión y temperatura calculado, es posible determinar las condiciones de equilibrio entre ambas partes del sistema.

18.7 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Qué es la solubilidad?
   b) La capacidad que tiene una sustancia para disolverse
   c) La propiedad de los materiales para dividirse en agua
   d) La capacidad de una sustancia para perder iones
   e) La propiedad de las sustancias para separarse en muchos iones

2. ¿Cuáles son los tres minerales carbonatados más abundantes en nuestro planeta?
   a) Azurita, calcita y dolomita
   b) Calcita, aragonita y dolomita
   c) Calcita, cerusita y azurita
   d) Cerusita, calcita y aragonita

3. ¿Cuáles son las condiciones termodinámicas para que el aragonito sea un mineral estable?
   a) 23 [ºC] y 4 [kbar]
   b) 24.5 [ºC] y 3 [kbar]
   c) 25 [ºC] y 4 [kbar]
   d) 25 [ºC] y 3 [kbar]

4. ¿Cuál es la ubicación geográfica en la que son generadas las condiciones ideales para la formación de carbonatos?
   a) En los círculos polares.
   b) Entre los 40º y los 75º N
   c) Entre los 40º y los 75º S
   d) Entre los 40º N y los 40º S

5. ¿Cuáles son las tres maneras en las que se lleva a cabo la precipitación de carbonatos en el ambiente marino?
   a) Abiótica, controlada bióticamente y bióticamente inducida
   b) Controlada abióticamente, controlada bióticamente y abiótica
   c) Inducida abióticamente, controlada abióticamente y bióticamente inducida
   d) Abiótica, bióticamente inducida y controlada abióticamente

6. ¿Qué es el potencial de hidrógeno (pH)?
   a) El logaritmo decimal de la concentración del ion hidrógeno, pero con signo negativo
   b) El logaritmo decimal de la concentración del ion hidrógeno
   c) El logaritmo natural de la concentración de iones de hidrógeno con signo negativo
   d) El antilogaritmo de la concentración de iones hidrógeno

7. ¿Cuál es el valor del pH de las aguas someras donde es favorecida la precipitación de los carbonatos?
   a) 1.5 a 4.2
   b) 7.8 a 8.4
   c) 5.0 a 7.2
   d) 9.0 a 12.0

8. ¿Qué evento relacionado con los carbonatos se efectúa en ambientes ácidos?
   a) Precipitación
   b) Deformación
   c) Disolución
   d) Formación

9. ¿Cuál es la reacción química con la cual inicia el proceso de precipitación de los carbonatos?
   a) $CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3$
   b) $H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$
   c) $HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-}$
   d) Ninguna, porque todas suceden simultáneamente

10. ¿Cuál es la zona, dentro del tirante de agua, donde el bicarbonato es consumido por fotosíntesis y ocasiona la disminución en la concentración de iones hidrógeno?
   a) Lisoclina
   b) Zona fótica
   c) Zona de compensación de los carbonatos
   d) Profundidad de disolución

11. ¿A cuántos metros se encuentra el nivel de Profundidad de Compensación de los Carbonatos (CCD)?
    a) De 500 a 1500 [m]
    b) De 1500 a 2500 [m]
    c) De 2500 a 4000 [m]
    d) De 4000 a 5000 [m]

12. ¿Cuál es el momento en el que una reacción ha llegado al Equilibrio Químico?
    a) Cuando la rapidez de la reacción directa es igual a la rapidez de la reacción inversa
    b) Cuando la reacción es completada
    c) Cuando las propiedades del sistema cambian al pasar el tiempo
    d) Cuando la rapidez de la reacción irreversible es igual a la rapidez de la reacción inversa

13. ¿Qué reacción es indicada por un valor de constante de equilibrio Keq > 1?
    a) Inversa
    b) Derecha
    c) Directa
    d) Indirecta

14. ¿En qué condición se encuentra la solución, si al calcular el Índice de Solubilidad (SI), obtenemos un valor mayor a 0?
    a) Se está disolviendo
    b) Se encuentra en equilibrio
    c) Se está precipitando
    d) No hace nada

15. ¿Cuál es el porcentaje de Mg que describe a una calcita magnesiana?
    a) Menor al 1.2 %
    b) Entre 1.3 % y 2.5 %
    c) Mayor o igual al 4 %
    d) Entre 2.6 % y 3.9 %

16. ¿Qué organismos secretan calcita magnesiana en un rango del 15 % al 25 %?
    a) Algas calcáreas y moluscos
    b) Esponjas calcáreas, foraminíferos, algas coralináceas
    c) Braquiópodos, esponjas y algas calcáreas
    d) Moluscos, cocolitofóridos y esponjas

17. ¿Cuál es la profundidad a la que las conchas de aragonita comienzan a desaparecer en un ambiente marino, debido al proceso de disolución?
    a) 3600 [m]
    b) 1500 [m]
    c) 2700 [m]
    d) 4000 [m]

18. ¿Qué es la porosidad?
    a) El porcentaje del volumen total de una roca ocupado por intersticios
    b) La cantidad de espacios rellenos que tiene un material
    c) Los intersticios formados únicamente por disolución
    d) El porcentaje visible de intersticios en la roca

19. ¿Cuáles son los procesos que reducen la porosidad y permeabilidad de las rocas?
    a) Intercambio de iones
    b) Licuefacción
    c) Liberación calórica
    d) Diagenéticos

20. ¿Cuál es la fase más estable del sistema calcita-aragonita?
    a) Calcita magnesiana
    b) Aragonita
    c) Calcita pobre en magnesio
    d) Magnesita

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Por qué es más sencillo que la aragonita sufra la sustitución de sus iones que en su polimorfo, la calcita?
2. ¿Qué mineral es más soluble de acuerdo con las siguientes constantes de disolución: $K = 6.9 \times 10^{-9}$ (calcita) y $K = 4.7 \times 10^{-9}$ (aragonito)?
3. ¿En qué consiste la precipitación de carbonatos en un medio controlado bióticamente?
4. ¿Qué representa la Profundidad de Compensación de los Carbonatos?
5. ¿Cómo se explican las 4 reacciones simultáneas que se efectúan durante la precipitación y disolución de los carbonatos, y cómo determinan cuál de los dos procesos químicos se llevará a cabo?
6. ¿Cuáles son los tres posibles escenarios a partir del cálculo del Índice de Saturación (SI) de una solución química?

7. ¿Cuál es la razón por la que la fase de Aragonito debe estar en la sección de alta presión en un diagrama P-T?
8. ¿Cómo influye la concentración de Mg en los procesos de precipitación y disolución de los carbonatos de calcio?
9. ¿Cuáles son los tres estados de estabilidad del sistema Calcita-Aragonita, con base en una aproximación de la energía libre de Gibss?
10. ¿Qué inferimos a partir de los puntos de observación X, Y, Z, los cuales representan puntos de transformación en el sistema Calcita-Aragonita?

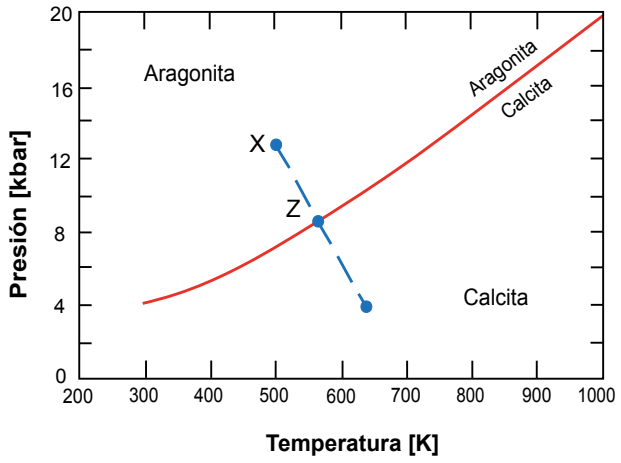


Figura 18.8. Puntos de transformación en el sistema Calcita-Aragonita.

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. a)	8. c)	15. c)
2. b)	9. d)	16. b)
3. c)	10. b)	17. c)
4. d)	11. d)	18. a)
5. a)	12. a)	19. d)
6. a)	13. c)	20. c)
7. b)	14. c)	

Respuestas a las preguntas abiertas.

1. Porque la estructura cristalina (sistema ortorrómbico) de la aragonita es más abierta que la de la calcita.
2. El mineral más soluble es el aragonito debido a que su K es más pequeño que el de la calcita. Además, el aragonito es el polimorfo con menor simetría, por lo que es más propenso a ser disuelto.
3. En este medio, la precipitación de carbonatos está controlada por la actividad de los organismos autótrofos y heterótrofos. Para que esta precipitación ocurra es necesaria la luz solar, ya que

gracias a ella los organismos autótrofos pueden realizar la fotosíntesis y extraer el CO_2 del agua y, con ello, incrementar la concentración de carbonatos y facilitar su precipitación.

4. Representa la profundidad en la que el sedimento calcáreo es disuelto a la misma velocidad de aporte. Varía dependiendo de la temperatura del ambiente.
5. Considerando que las cuatro reacciones son reversibles y simultáneas, durante la reacción (2) $H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$ se generan muchos iones hidrógeno como resultado de la interacción del dióxido de carbono con el agua del mar. Durante la reacción (3) $HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-}$ los aniones carbonato serán consumidos por los iones generados en la reacción (2). Esto significa que, al añadir dióxido de carbono al agua, serán generados más iones hidrógeno, los cuales producirán decremento en el pH del agua; es decir, los carbonatos serán disueltos. En cambio, si el CO_2 es removido, aumentará la concentración de carbonatos disueltos en el medio acuoso, causando su precipitación.
6. A partir del SI, es factible determinar tres escenarios:
   1) SI = 0, la reacción está en equilibrio. No debería haber precipitación ni disolución.
   2) SI > 0, la solución está supersaturada (PAI > Kps) y debería precipitar parte de la sal disuelta para restaurar el equilibrio químico.
   3) SI < 0, la solución está insaturada, es decir, PAI < Kps, y puede ser disuelta una parte más de la sal con el fin de alcanzar la saturación (equilibrio).
7. De acuerdo con el Principio de Le Chatelier, una presión alta favorece al volumen molar más bajo del sistema y la fase de aragonita tiene un volumen molar de 3.4150 [J/ bar mol] que es menor al volumen molar de la calcita. Por esta razón, el aragonito debe ir en la zona de alta presión en un diagrama P-T.
8. La calcita y la aragonita no pueden precipitar juntos. Un componente básico que favorece esta condición es el ion Mg. Cuando este ion se encuentra en una disolución de carbonato de calcio, solo precipita la aragonita y, en su ausencia, precipita la calcita. Los carbonatos pobres en Mg precipitan en ambientes que tienen una proporción baja de Mg/Ca; en cambio, la calcita magnesiana precipita en ambientes con proporciones altas de Mg/Ca.
9. El ion Mg^{2+} desempeña un papel muy importante en la precipitación de la calcita, debido a que, si este ion se encuentra en una alta proporción, la calcita, en vez de precipitar, comienza a disolverse. De aquí, podemos inferir tres estados de estabilidad para el sistema Calcita-Aragonita:
   - Inestable: si la calcita magnesiana posee mayor cantidad de magnesio, será el mineral más soluble, presentará mayor energía libre de Gibbs y será, por lo tanto, la fase mineralógica más inestable.
   - Metaestable: la aragonita es considerada un mineral inestable puesto que es fácilmente sustituida por calcita. Por esta razón, en muchos casos, los fósiles se encuentran sustituidos por calcita.

- Estable: la calcita pobre en magnesio es considerada la forma más estable de este mineral. Presenta una baja energía libre de Gibbs.

10. Si transitamos de un punto Y a un punto X, toda la calcita debió haberse transformado en aragonita y el sistema, pasado de un punto de baja a uno de alta energía. De igual manera, para pasar de un punto X a un punto Y, toda la aragonita debió haber cambiado conforme varían las condiciones de presión y temperatura para ser transformada en calcita. Asimismo, hubo un cambio de energía libre de Gibbs de alta a baja. Sin embargo, si nos situamos en el punto Z, ambas fases minerales coexisten, por lo que no hay flujo de energía entre ellos y el sistema se encuentra en equilibrio.

18.8 Referencias bibliográficas

1. Ahr, W. M. (2008). Carbonate reservoir rock properties. In *Geology of carbonate reservoirs. The identification, description, and characterization of hydrocarbon reservoirs in carbonate rocks* (pp. 13–55).
2. Akbar, M. *et al.* " Evaluación de yacimientos carbonatados". *Oilfield Review 12*. No. 4. Pág. 20-43, *primavera de 2001.*
3. Alonso-Zarza, A. M., & Tanner, L. H. (2010). *Carbonates in continental settings: geochemistry, diagenesis and applications.* (pp 8-10). Great Britain: ELSEVIER.
4. Barreto, C. (2011). Análisis químico I- un enfoque ambiental. (pp.87). Universidad Nacional del Callao. Perú.
5. Choquette, P. W., & Pray, L. (1970). Geologic nomenclature and classification of porosity of sedimentary carbonates. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, *54*, 207–250.
6. Enos, P., & Savatzky, N. H. (1981). Pore networks in Holocene carbonate sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, *51*, 961–985.
7. Flügel, E. (2010a). Carbonate depositional environments. In *Microfacies of carbonate rocks. Analysis, interpretation and application* (pp. 7–52).
8. Flügel, E. (2010b). Diagenesis, porosity, and dolomitization. In *Microfacies of carbonate rocks. Analysis, interpretation and application* (pp. 267–338).
9. Lucia, F. J. (2007). Limestone reservoirs. In *Carbonate reservoir characterization. An integrated approach* (pp. 181–216).
10. Misra, K. C. (2012). *Introduction to Geochemistry.* (pp. 58-73).Tenesse, USA: Wiley-Blackwell.
11. Moore, C. H. (1989). Carbonate diagenesis and porosity.(pp.23-25) U. S. A. Elsevier.
12. Nichols, G. (2009a). Deep marine environments. In *Sedimentology and stratigraphy* (pp. 247–262). Wiley-Blackwell
13. Nichols, G. (2009b). Shallow marine carbonate and evaporite environments. In *Sedimentology and stratigraphy* (pp. 225–246). Wiley-Blackwell
14. Oppenheimer, C. H., & ZoBell, C. E. (1952). The growth and viability of sixty-three species of marine bacteria as influenced by hydrostatic pressure. *J Mar Res*, *11*(1), 10-18.
15. Passchier, C. W., & Trouw, R. A. J. (2005). Deformation mechanisms. In *Micro-tectonics* (pp. 25–66).
16. Prothero, D. R., & Schwab, F. (2014). *Sedimentary Geology: An Introduction to Sedimentary Rocks and Stratigraphy.* Tercera Edición. (pp. 227-231). New York, Estados Unidos de Norteamérica: W. H. Freeman and Company.
17. Reading, Harold G. (1996). Sedimentary Environments: Processes, Facies and Stratigraphy, 3rd Edition, 668, 397-398.
18. Schmoker, J. W. (1982). Carbonate porosity versus depth; a predictable relation for South Florida. *AAPG Bull.*, *66*, 2561–2570.
19. Schalger, W. (2005). Carbonate Sedimentology and Sequence Stratigraphy. (pp. 1-35). Society for Sedimentary Geology.
20. Tucker, M. E., Wright, V., & Dickson, J. (1990). Carbonate sedimentology. (pp.289-291). Blackwell
21. Ulmer-Scholle, D. S. (2003). *A Color Guide to the Petrography of Carbonate Rocks: Grains, Textures, Porosity,*

Diagenesis.

22. Vera, M. O., & Torres, V. R. (1987). *Diagénesis de Carbonatos.* Ciudad de México: División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería.

23. Wilson J. L. (1975). *Carbonate Facies in Geologic History*. (pp. 1-7, 21) Springer-Verlag. Berlin. DOI: 10.1007/978-1-4612-6383-8

Capítulo 19

La Termodinámica y el Estudio de las Inclusiones Fluidas

Aldo Ramos Rosique
Laura Mori

Sumario

19.1 Introducción
19.2 Clasificación de las inclusiones fluidas
19.3 Microtermometría de inclusiones fluidas
19.4 Las inclusiones fluidas y su aplicación en Ciencias de la Tierra
19.5 Conclusiones
19.6 Autoevaluación
19.7 Referencia bibliográfica

19.1 Introducción

Las inclusiones fluidas son minúsculos sistemas cerrados dentro de los minerales; son como pequeñas botellas con un mensaje encerrado desde hace cientos, miles y hasta millones de años. Para poder leerlo, hay que conocer las leyes de la termodinámica.

Los minerales se presentan en forma de cristales no siempre perfectos; las inclusiones fluidas son imperfecciones en la estructura cristalina de un mineral que han atrapado algún tipo de fluido durante su crecimiento. Una vez formada la inclusión, se comporta como un sistema termodinámico cerrado cuyas paredes, construidas por el mineral huésped, encierran micrómetros cúbicos de algún líquido, gas o fundido silicatado (Figura 19.1).

La principal característica de las inclusiones fluidas (IF) es que representan pequeñísimas porciones del fluido original a partir del cual precipitó el cristal, por lo que deben ser estudiadas para reconstruir las condiciones del crecimiento cristalino y caracterizar la química de los líquidos, gases o fundidos que contienen.

Cuando las condiciones de presión y temperatura externas cambian, el fluido dentro de la inclusión puede alcanzar el punto de saturación en algún compuesto químico, provocando la cristalización (precipitación) de una fase mineral dentro de la inclusión. A estas fases minerales se les llama *minerales hijo* (Figura 19.1c). Los minerales hijo son parte integral de los fluidos originalmente atrapados y, por tanto, proveen información de su composición química. Los más comunes son halita, silvita y anhidrita; otros pueden ser calcopirita, pirita o hematita.

Los componentes que las IF pueden contener en su interior se presentan en la Tabla 19.1. Entre los líquidos más comunes se encuentran salmueras acuosas, CO_2 e hidrocarburos; entre los gases está el vapor de agua, CO_2, CH_4 y en cuanto a los sólidos, se encuentra todo tipo de minerales hijo y materia orgánica.

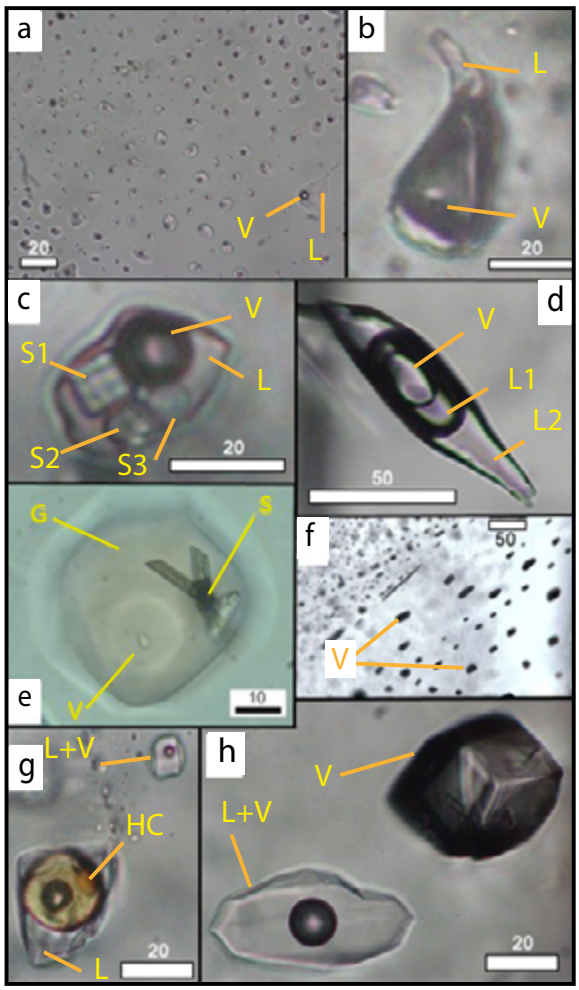


Figura 19.1. Inclusiones fluidas. (a) Inclusiones bifásicas, con una fase dominante de líquido acuoso (L) y una fase de vapor (V); (b) Inclusión bifásica en forma irregular, con una fase dominante de vapor (V) y una de líquido acuoso (L); (c) Inclusión multisólida con una fase de vapor (V), una fase líquida acuosa (L), y varias fases sólidas (S1, S2, S3); (d) Inclusión trifásica con un fluido acuoso (L2) rodeando a una fase líquida de CO_2 (L1) y una fase gaseosa de CO_2 (V); (e) Inclusión de fundido con una fase de vidrio silicatado (G), una de vapor (V) y algunas fases sólidas (S); (f) Conjunto de inclusiones monofásicas de metano gaseoso; (g) Asociación de inclusiones que son evidencia de atrapamiento heterogéneo. Se muestra una inclusión acuosa L+V coexistiendo con una inclusión multifásica con una fase de líquido acuoso (L) rodeando a una fase de hidrocarburo líquido (HC) que contiene una burbuja de HC gaseoso; (h) Asociación de inclusiones que son evidencia de atrapamiento heterogéneo. Se muestra una inclusión acuosa L+V coexistiendo con una inclusión rica en vapor (V).

En algunos ambientes es posible que sean atrapados fluidos inmiscibles coexistentes dentro de las inclusiones fluidas, a lo que se denomina *atrapamiento heterogéneo*. Las fases que pueden ser atrapadas pueden ser fluidos, fundidos silicatados o componentes volátiles, dependiendo del sistema geológico.

Tabla 19.1 Componentes de las inclusiones fluidas

COMPONENTES EN INCLUSIONES FLUIDAS
LÍQUIDOS a temperatura de laboratorio Principales solventes: H_2O, CO_2 , H_2S Principales iones en solución: Na, K, Ca, Mg, Cl, HCO_3^-, CO_3^{2-}, HS^-, HSO_4^-, SO_4^{2-} Iones en solución: Li, Al, Fe, B, Ba, Br ,Mn, NH_4^+, P, F, Si Otros: Compuestos orgánicos como hidrocarburos, acetatos, oxalatos.
GASES O FASES SUPERCRÍTICAS a temperaturas de laboratorio Componentes mayores: $^{12}CO_2$, CH_4, N_2, H_2O Componentes menores: $^{13}CO_2$, H_2S, C_2H_6, C_3H_8 Componentes raros: SO_2, CO, COS, H_2, O_2, NH_3, hidrocarburos mayores, He, Ar
SÓLIDOS a temperatura de laboratorio Toda clase de minerales hijo, grafito, materia carbonosa
SÓLIDOS a bajas temperatura Hidratos de sales de Na, Ca, Mg, Li Hidratos de gases (clatratos) de CO_2,CH_4, N_2 y H_2S

(Roedder, 1990)

Puede ocurrir que un fluido acuoso coexista con una fase de hidrocarburo líquido en un sistema sedimentario, en donde las inclusiones formadas atrapan diferentes proporciones de estos dos fluidos inmiscibles coexistenentes (Figura 19.1g). También es común en ambientes magmático-hidrotermales que los fluidos acuosos ebullan y que este incidente cause el atrapamiento heterogéneo de inclusiones que contengan diferentes proporciones de líquido y vapor (Figura 19.1h). El atrapamiento heterogéneo de sólidos coexistentes y líquido puede conducir a la formación de inclusiones que contengan proporciones variables de *minerales atrapados* o cautivos, a diferencia de minerales hijo.

19.2 Clasificación de las inclusiones fluidas

Para clasificar a las IF es necesario determinar la relación volumétrica de los componentes contenidos, temperatura de laboratorio. Así, tenemos: (a) IF monofásicas de líquido (L), (b) IF bifásicas de líquido y vapor, donde el líquido es la fase dominante (L+V) (Figura 19.1a), c) IF bifásicas de vapor y líquido, donde el vapor es la fase dominante (V+L) (Figura 19.1b), d) IF monofásicas de vapor o gas (V) (Figura 19.1f). También existen inclusiones multifásicas, las cuales pueden contener una o más fases sólidas. Si los sólidos ocupan más del 50% del volumen total, las inclusiones se denominan como *multisólidas* (Figura 19.1c). Las inclusiones multifásicas pueden contener dos o más líquidos inmiscibles además de fases gaseosas (L_1+L_2±V) (Figura 19.1d), un líquido puede ser acuoso y el otro rico en CO_2. En las IF ricas en CO_2, la fase acuosa siempre rodea al CO_2 líquido, el cual a su vez, engloba a una burbuja de CO_2 gaseoso.

En sistemas magmáticos, las inclusiones formadas en los minerales atrapan parte del magma o fundido silicatado a partir del cual ocurre la cristalización. Cuando estas inclusiones se enfrían se producen las *inclusiones de fundido*. El fundido atrapado en la inclusión de una roca volcánica se observa como una fase vítrea a temperatura de laboratorio (Figura 19.1e) y la inclusión puede contener minerales hijo, fases líquidas acuosas y/o vapor (G ± L ± V); el vidrio ocupa, cuando menos, el 50 % del total de sólidos en la inclusión.

El grado de relleno (F) es otra característica importante al caracterizar las IF. Es definido como la relación volumétrica entre el líquido y el volumen total de la inclusión:

$$F = \frac{V_{liq}}{V_{liq} + V_{vap}}$$

Se estima visualmente al observar el volumen que ocupan las fases dentro de una inclusión (Figura 19.2) considerando que se trata de un sistema tridimensional.

Otro esquema de clasificación se cimenta en el estudio petrográfico de inclusiones fluidas, luego de cuidadosas observaciones hechas a través del microscopio.

Las inclusiones fluidas primarias (P) son aquéllas que contienen porciones del fluido original a partir del cual se produjo el crecimiento cristalino del mineral huésped; es decir, aquéllas que han permanecido como sistemas cerrados, lo que asegura que no ha habido un fraccionamiento de elementos entre el mineral huésped y la inclusión. El criterio petrográfico para reconocer IF primarias es que se localizan a lo largo de las zonas de crecimiento de cristales (Figura 19.3) de forma paralela a caras cristalinas, o que están dispuestas al azar en tres dimensiones, o bien son inclusiones aisladas unas de otras.

Las IF secundarias (S) (Figura 19.3) son aquéllas que se forman con posteridad a la cristalización del mineral huésped. Están asociadas al fracturamiento del mismo y con la circulación de fluidos a través de las fracturas. Por lo general, se agrupan alineadas a lo largo de planos de fractura. Las inclusiones pseudosecundarias (PS) tienen las mismas características que las secundarias, pero se encuentran limitadas por bandas de crecimiento mineral (Figura 19.3). Cuando se observan inclusiones alineadas en un plano, éstas se consideran como PS hasta que no se demuestre lo contrario.

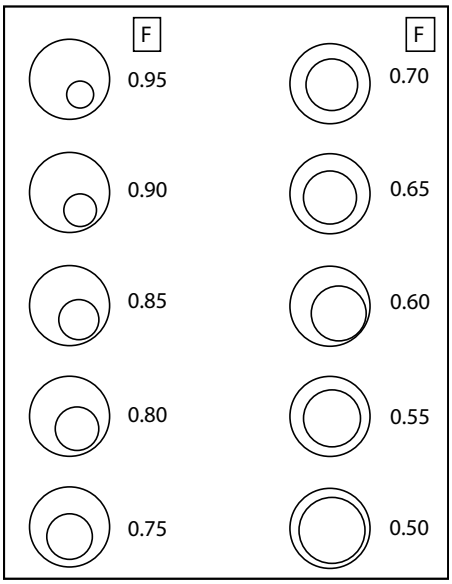


Figura 19.2. Grado de relleno de inclusiones fluidas bifásicas. En esta guía visual se ilustran los casos de inclusiones esféricas del mismo volumen total, con burbujas de diversos tamaños para ejemplificar los diferentes casos de grados de relleno. Si F = 0.95 significa que hay 95 % de líquido y 5 % de vapor en una inclusión del tipo L+V.

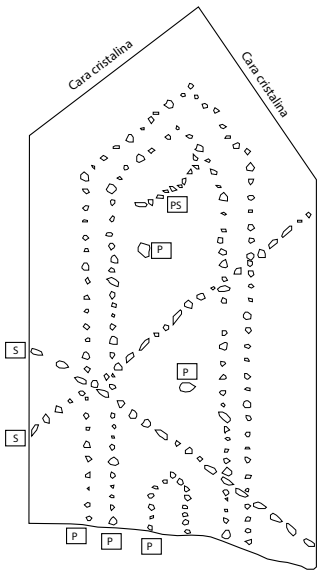


Figura 19.3. Clasificación petrográfica de inclusiones fluidas. P = inclusiones primarias, S = inclusiones secundarias, PS = inclusiones pseudosecundarias.

Las inclusiones primarias se alinean paralelamente a los bordes o caras cristalinas y también ocurren de forma aislada.

Las inclusiones secundarias se encuentran alineadas a lo largo de fracturas que afectan a todo el cristal, mientras que las pseudosecundarias, ubicadas igualmente en planos de fractura, se extinguen en algún borde de crecimiento. Modificada de Shepherd et al. (1985).

Uno de los resultados más importantes del estudio petrográfico es la identificación de *asociaciones de inclusiones fluidas* (AIF), concepto equivalente al de *paragénesis*. No todas las inclusiones presentes en un mineral se formaron al mismo tiempo; en ese sentido, una AIF representa un evento de atrapamiento de inclusiones individual y particular, como puede ser la formación de una banda cristalina en un cristal

(formando IF primarias) o el sellado de una fractura (formando IF secundarias o pseudosecundarias). Así, pueden ser reconocidas diferentes AIF en un mismo cristal y saber cuál ha sido la sucesión relativa en su formación. Obviamente, las inclusiones primarias se formaron antes que las secundarias, pero inclusive entre inclusiones del mismo tipo, se pueden reconocer sucesiones de AIF (por ejemplo una sucesión de AIF primarias).

19.3 Microtermometría de inclusiones fluidas

Una de las principales aplicaciones del estudio de inclusiones fluidas es su uso como paleogeotermómetros y como paleogeobarómetros; es decir, sirven para determinar las condiciones de temperatura y presión de procesos geológicos. La principal técnica para realizar estos cálculos es la microtermometría de inclusiones fluidas.

A mediados del siglo XIX, el científico británico Henry Clifton Sorby, considerado el padre de la petrografía moderna por sus estudios de rocas y minerales al microscopio, fue el primero en proponer en un artículo científico hoy clásico (Sorby, 1858) que las inclusiones fluidas en minerales representaban porciones atrapadas de líquidos, gases y fundidos a partir de los cuales el cristal había crecido. Afirmó que podían ser usadas para establecer el ambiente en que la roca o el mineral se había formado e incluso propuso que la burbuja que se observa en inclusiones bifásicas se formaba debido a una diferencia en la contracción termal del líquido y gas atrapados. Sugirió que si se pudiera calentar la inclusión hasta que la burbuja desapareciera, se podrían conocer las condiciones en las que el mineral se había formado.

En aquella época, proponer la interpretación de fenómenos geológicos macroscópicos a partir de estudios microscópicos era de total desinterés para la comunidad científica, sin embargo, las conclusiones de Sorby fueron totalmente acertadas. De hecho, uno de los beneficios más importantes del estudio de inclusiones fluidas es su utilización como paleogeotermómetros y paleogeobarómetros, aprovechamiento que requiere, necesariamente, de la medida de la temperatura a la cual ocurren los cambios de fase en el interior de las mismas, como respuesta a la variación de la temperatura. En esto consiste la *microtermometría*.

Según la composición del fluido atrapado, los cambios incluirán transiciones entre fases sólidas, líquidas y gaseosas. Este análisis se ejecuta adaptando una platina térmica a un microscopio en un acoplamiento que permite la microtermometría (Figura 19.4). Este procedimiento permite observar directamente los cambios de fase dentro de una inclusión, al mismo tiempo que se registra la temperatura a la que ocurren.

La platina térmica está especialmente diseñada para el calentamiento y enfriamiento de varios tipos de muestras. El modelo THMS 600 de Linkam (*Linkam Scientific Instruments* Ltd.) (Shepherd et al., 1985) es muy utilizado para el análisis de muestras geológicas. En la platina térmica se puede enfriar y calentar una muestra abarcando un rango de temperatura desde -196 [°C] (punto de fusión del nitrógeno líquido usado como refrigerante), hasta 1200 [°C] y registrar la temperatura con una resolución de 0.1 [°C].

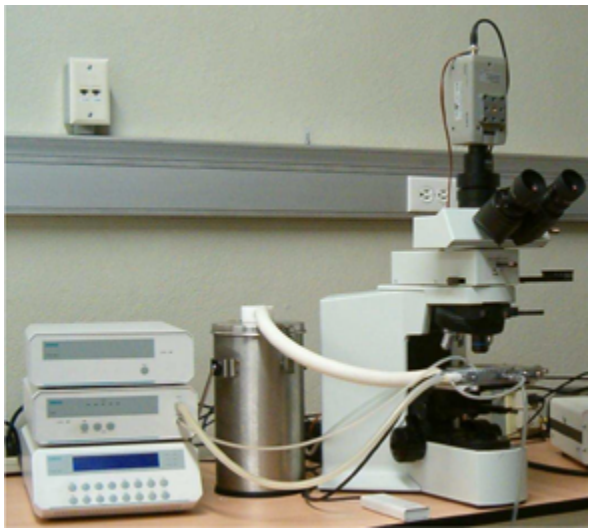


Figura 19.4. Platina térmica adaptada a un microscopio petrográfico. De este modo se realiza el análisis microtermométrico de inclusiones fluidas. Las computadoras de la izquierda controlan las rampas de enfriamiento y calentamiento en la platina térmica. El contenedor metálico es de nitrógeno líquido empleado como refrigerante. Todo se conecta con la platina térmica instalada en la platina del microscopio petrográfico, en donde la muestra es insertada y observada a través de una ventanilla que contiene la platina térmica. Este arreglo permite enfriar y calentar a las inclusiones mientras se observan los cambios que ocurren dentro de ellas en tiempo real.

El estudio microtermométrico se fundamenta en que las inclusiones fluidas son consideradas, en términos termodinámicos, como sistemas diatérmicos, isocóricos e isopléticos. El primer término se refiere a que las inclusiones son sistemas que tienen paredes o límites que permiten el flujo instantáneo de calor con su entorno; esto es, que las inclusiones están en equilibrio térmico con el cristal que las alberga. El segundo término indica que el volumen de las inclusiones permanece siempre constante sin importar cómo cambien las condiciones de presión y temperatura (*P-T*) del mineral que las contiene. El cristal se considera, entonces, un cuerpo rígido y cualquier cambio externo en los esfuerzos que lo afecten no son transmitidos al interior de la inclusión. Este hecho es importante porque las inclusiones no experimentan cambios internos en respuesta a la presión externa y la presión en el interior de una inclusión es dependiente únicamente de la temperatura. Para las rocas y los fluidos libres, la presión es una propiedad independiente, mientras que para las inclusiones fluidas es una variable dependiente. Finalmente, el término isoplético indica que la composición química de la inclusión permanece constante al cambiar las condiciones externas. Esto implica que el cristal es impermeable a la difusión de especies químicas.

Analizando la ecuación del gas ideal:

$$PV = nRT$$

donde V es el volumen total, n es el número de moles de sustancia y expresándola en términos de volumen molar:

$$PV_m = RT$$

donde V_m es el volumen molar y R es la constante universal de los gases, se tiene que para un sistema isocórico e isoplético, como una inclusión fluida, V y n son constantes, por lo que V_m también lo es. La presión está dada por:

$$P = \frac{R}{V_m} * T$$

donde el término $\frac{R}{V_m}$ es una constante y es evidente que la presión varía en forma directamente proporcional a la temperatura. Las siguientes son algunas de las aplicaciones posibles de estos planteamientos.

19.3.1 Microtermometría de inclusiones acuosas

El principio de la geotermometría y la geobarometría realizada mediante el análisis microtermométrico se ilustra en la Figura 19.5 para el sistema H_2O, asumiendo que las inclusiones atraparon agua pura. Un experimento microtermométrico consiste en enfriar y posteriormente calentar a la inclusión fluida en la platina térmica y observar los cambios en su interior con ayuda del microscopio (Figura 19.4).

La inclusión que atrapa agua se forma originalmente en las condiciones *P-T* de atrapamiento definidas por el punto A (Ta, Pa) (Figura 19.5a y b) y a partir de ahí sigue una trayectoria de enfriamiento a lo largo del campo *P-T* definida por una línea de igual volumen, por lo tanto de igual densidad, denominada *isocora*. Cuando la isocora intersecta la curva de líquido saturado en el punto B, una fase de vapor es formada dentro de la inclusión con un volumen molar igual al que representa el punto B´. Al continuar el enfriamiento la inclusión va recorriendo la superficie líquido-vapor (L-V) y su volumen molar global permanece constante siempre, pero el volumen molar de la fase líquida y de vapor va cambiando proporcionalmente. La fase líquida se comprime al descender la temperatura y la fase líquida se expande ocupando el lugar disponible.

Al proseguir el enfriamiento con ayuda de la platina térmica, el recorrido isocórico de la inclusión intersecta inevitablemente la línea triple del sistema en el punto C y, entonces, se forman cristales de hielo con un volumen molar indicado por el punto C´´, el vapor restante tiene un volumen molar C´ y el líquido corresponde a C´´´. A partir de este punto todo el líquido restante se congela instantáneamente y la inclusión consta de hielo y vapor en una proporción relativa ejemplificada por los puntos D´´ y D´, respectivamente, en la superficie sólido-vapor (SV) (Figura 19.5a y b).

Si ahora, desde este punto se incrementa la temperatura empleando la platina térmica, la inclusión seguirá una trayectoria de calentamiento a lo largo de la misma isocora y por la superficie sólido-vapor hasta intersectarse con la línea triple del sistema en el punto C, donde todo el hielo restante se funde a la temperatura conocida como *temperatura de fusión* (*Tf*) y la inclusión consiste de una fase líquida y otra de vapor.

Si persiste el calentamiento, la fase de vapor va disminuyendo mientras la fase líquida va en aumento, hasta que la isocora se intersecta con la curva de saturación del sistema en el punto B (*punto de burbuja*) y entonces el contenido heterogéneo de la inclusión se homogeniza en una sola fase líquida a una temperatura denominada *temperatura de homogenización* (*Th*).

Si el calentamiento perdura, la inclusión seguirá su trayectoria por el campo líquido a lo largo de la isocora y al observar en el microscopio, no se notará ningún cambio en el interior de la inclusión que indique cuándo se llega a las condiciones de atrapamiento definidas por el punto A. Si el calentamiento sigue, eventualmente la presión interna de la inclusión excederá la de su exterior y decrepitará, esto es, la presión en el interior de la inclusión será mayor a la presión que la confina y la inclusión se romperá liberando su contenido.

La información principal obtenida con la microtermometría se concentra en los siguientes puntos:

1. Las condiciones en la homogenización representan las condiciones mínimas de presión y temperatura (*Ph-Th*) de atrapamiento y formación de la inclusión.
2. Las condiciones reales de atrapamiento (*Pa-Ta*) serán mayores o iguales a las de la homogenización y estarán definidas por algún punto contenido en la isocora en el campo monofásico (punto A en la Figura 19.5a y b). Si la profundidad o la presión de formación del cristal se conocen, la temperatura de atrapamiento (Ta) se puede calcular. De forma similar, si existen estudios independientes de geotermometría (como una asociacion de minerales representativos de una temperatura de cristalización), la profundidad o la presión de atrapamiento (Pa) se puede estimar.
3. La temperatura de fusión (*Tf*) en el sistema H_2O ocurre a 0 [°C], pero cuando hay sales disueltas en el sistema (que es lo más común en la naturaleza) la temperatura de fusión disminuye. Lo que significa que *Tf* es sensible a la salinidad del fluido atrapado en la inclusión.

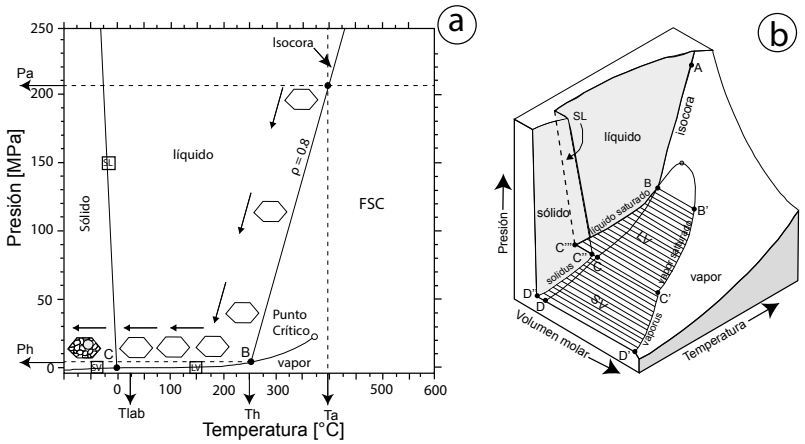


Figura 19.5. Bases termodinámicas de la microtermometría de inclusiones fluidas. a) Diagrama de fase P-T para el agua pura. Se ilustra el principio de la aplicación en geotermometría y geobarometría de la microtermometría de inclusiones fluidas. Una inclusión formada en las condiciones de atrapamiento (Ta, Pa) definidas por el punto A, seguirá una trayectoria de enfriamiento a lo largo de una línea de igual densidad (isocora). b) Diagrama P-Vm-T para el sistema H_2O. Se muestra la trayectoria isocórica de la inclusión formada en el punto A, mostrada en el corte del inciso (a), correspondiente a un cierto volumen molar. LV: líquido-vapor, SV: sólido-vapor, SL: sólido-líquido, FSC: fluido súper crítico. Tomada de Diamond (2003).

Si se cuantifica la diferencia entre la temperatura de fusión del sistema que contiene sales con la del sistema puro, se pueden consultar curvas o tablas de depresión del punto de fusión en la literatura (Bodnar, 1993) y estimar la salinidad de inclusiones acuosas. Usualmente esto se hace en referencia al sistema H_2O-NaCl y los resultados se expresan como el porcentaje en peso equivalente de NaCl (NaCl % en peso eq.), tomando en cuenta que componentes diferentes al NaCl pueden estar en solución también. En otras palabras, la medición de Tf permite calcular la salinidad del fluido atrapado en la inclusión, es decir, su composición.

No debemos perder de vista que, durante el enfriamiento, los cambios de fase no ocurren exactamente en los puntos B y C del diagrama *P-Vm-T* de la Figura 19.5a, debido a condiciones metaestables durante el enfriamiento (Roedder, 1984). El calentamiento lento de inclusiones fluidas (sólo algunos grados por minuto, generalmente entre 0.1 y 5 [°C/min]) en una platina térmica permite que las transiciones de fase indicadas en la Figura 19.5 ocurran justo donde lo indica el diagrama *P-Vm-T*, pero al ser enfriadas las inclusiones siguen trayectorias caracterizadas por equilibrio metaestable. En una inclusión formada a altas presiones no se producirá una burbuja de vapor cuando la isocora que define su trayectoria intersecte la curva de saturación en un proceso de enfriamiento. A diferencia de la homogeneización, la heterogenización requiere de un exceso de energía y para que se forme una burbuja de vapor es necesario un desplazamiento termal del límite en el cual ocurre la reacción por un cierto intervalo de temperatura. Este fenómeno es controlado por la cinética de la reacción que produce la nucleación de vapor y por efectos de energía superficial (Avedisian, 1985). En general, cualquier diferencia entre las condiciones *P-T* de reacciones progradadas o retrógradas se conoce como *histéresis*. En sistemas macroscópicos (una olla con agua) la histéresis es muy poca o inexistente, pero en sistemas del orden de ng (como una inclusión fluida) la cantidad de moléculas disponible es menor y los efectos de la energía superficial se vuelven más significativos, causando desplazamientos termales del orden de algunos o de decenas y hasta centenas de grados (Diamond, 2003).

Por esto, todas las mediciones en un análisis microtermométrico son llevadas a cabo mientras la inclusión se está calentando, ya sea a partir de la temperatura de laboratorio (*Tlab*) o al calentar una inclusión totalmente congelada. De esta manera se podrá registrar la temperatura de los cambios de fase de interés (*Tf y Th*) sin tener problemas causados por el equilibrio metaestable de las inclusiones durante el decremento de la temperatura.

La interpretación de la información obtenida por microtermometría se vuelve más clara al entender las transiciones de fase del sistema en el espacio *P-Vm-T* y los mismos principios son válidos para las inclusiones fluidas multicomponentes más comunes en la naturaleza (como los sistemas H_2O-NaCl, H_2O-NaCl-KCl_2, H_2O-CO_2, CO_2-N_2-CH_4, etc.). La homogeneización puede ocurrir ya sea en fase líquida o en fase gaseosa, según las condiciones de atrapamiento y la densidad del fluido atrapado. En la Figura 19.6 se presenta el diagrama *P-Vm-T* del agua y se indica la posición de isocoras que definen distintas trayectorias de inclusiones fluidas acuosas con condiciones de atrapamiento diferentes. La isocora número 4 es la que se utilizó en el ejemplo de la Figura 19.5. Junto con las demás, representa las tipologías básicas de isocoras para el sistema H_2O.

Debemos destacar, asimismo, que la proporción entre la fase líquida y de vapor de una inclusión a la temperatura de laboratorio (*Tlab*) puede aportar mucha información acerca de las condiciones termobarométricas del sistema, pues permite suponer la pendiente de la isocora correspondiente. En la Figura 19.6b se indica el porcentaje en volumen que ocupa la fase de vapor (vap. vol %) en *Tlab* para diversas trayectorias isocóricas. Mientras mayor sea el porcentaje de vapor en una inclusión a *Tlab*, menor será la densidad (mayor volumen molar; fase gaseosa) del fluido atrapado, correspondiendo con las isocoras de menor pendiente. Siguiendo este razonamiento, las isocoras de mayor pendiente representan el atrapamiento de fluidos de mayor densidad (menor volumen molar; fase líquida).

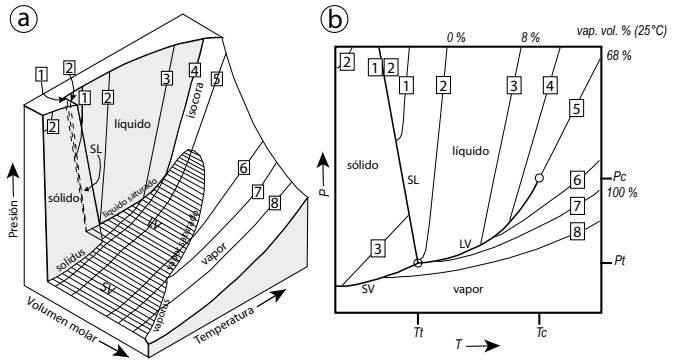


Figura 19.6. Esquema que ilustra ocho tipos básicos de isocoras para el sistema H_2O. a) Diagrama P-Vm-T; b) Proyección P-T, los porcentajes indican el volumen de la fase de vapor dentro de una inclusión (vap. vol %) a la temperatura de laboratorio (Tlab) para ciertas isocoras. La escala de los diagramas está exagerada con el fin de apreciar la topología del sistema. Tomada de Diamond (2003).

19.3.2 Microtermometría de inclusiones de hidrocarburos

Información cualitativa acerca de la densidad y composición del hidrocarburo atrapado en inclusiones puede ser obtenida a partir de la microtermometría. La temperatura de homogeneización y la fase en la que ocurre son importantes. Además de reconocer que la homogenización indica las condiciones mínimas de atrapamiento (*Th, Ph*), puede dar idea de la topología de la isocora y la isopleta del sistema. La homogenización en fase líquida indica que se trata de un sistema compuesto de un fluido con densidad parecida a la de un líquido, con isocoras de pendiente alta.

Por otro lado, si la homogeneización ocurre en fase gaseosa, se trata de una densidad parecida a la del vapor con isocoras de pendiente suave. En la Figura 19.7 se presenta un diagrama *P-T* con la isopleta y la isocora para los cuatro tipos generales de hidrocarburos. En este diagrama es importante notar que la temperatura del punto crítico para cada tipo de fluido va en aumento con respecto al aumento de componentes moleculares en el hidrocarburo. Esto es, entre más pesado sea el hidrocarburo, presenta un punto crítico con temperaturas más altas, al menos en condiciones por encima del punto crítico del metano puro (-82.5 [°C]).

El comportamiento termal de inclusiones de hidrocarburos a bajas temperaturas es difícil de observar y de interpretar; siendo el petróleo un sistema multicomponente, cualquier sólido que se forme durante el enfriamiento lo es también. Es por esto que la temperatura de fusión en un sistema de este tipo no se utiliza en la interpretación de la naturaleza del fluido.

La microtermometría de inclusiones de hidrocarburos requiere de una interpretación no tan directa como en el sistema H_2O, ya que el petróleo es una mezcla de componentes cuyo modelado es más complejo. La regla de fases de Gibbs describe el número de posibles grados de libertad en un sistema termodinámico cerrado y en equilibrio, en términos de las fases separadas y el número de componentes químicos que contenga:

$$L = C - F + 2$$

Donde L es la cantidad de grados de libertad, C es el número de componentes químicos y F es el numero de fases. Las propiedades necesarias para definir el estado de un sistema son la presión (P), la temperatura (T) y la fracción molar (x) de los componentes en cada fase. Tomando en cuenta este sustento, tenemos que, para un sistema multicomponente como los hidrocarburos, en el cual hay tantos componentes con respecto al número de fases que puede presentar el sistema, es complejo obtener interpretaciones realistas a partir de la microtermometría. Esto significa que, para una *Th* determinada, puede haber más de una posibilidad en la topología de la isopleta y la isocora del sistema. Dicho de otro modo, ciertas condiciones de atrapamiento (*Ta, Pa*) pueden ser válidas para diferentes tipos de hidrocarburos (Figura 19.7a).

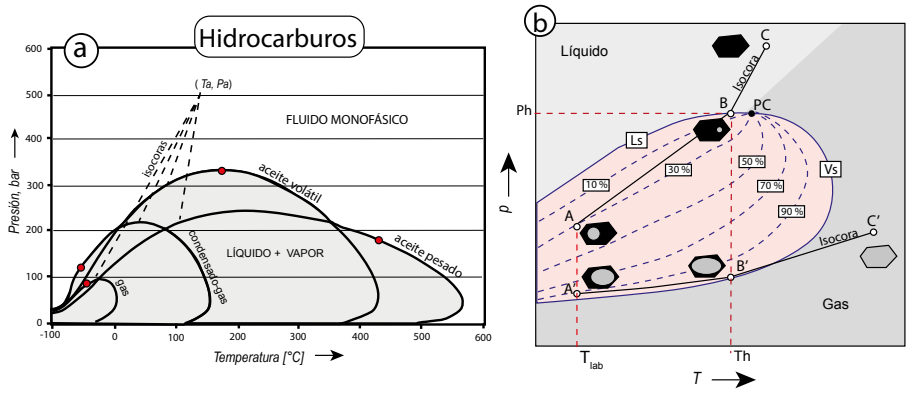


Figura 19.7. Diagrama P-T que muestra las propiedades PVT para cuatro tipos genéricos de hidrocarburos (Craft y Hawkins, 1959). Se presenta el ejemplo de cuatro inclusiones fluidas, una por cada tipo de hidrocarburo, que comparten las mismas condiciones de atrapamiento (Ta, Pa). Las líneas punteadas son las trayectorias isocóricas de cada inclusión. En el recuadro se presenta la fracción molar de los componentes moleculares que contienen los diferentes tipos de hidrocarburos. (a) Diagrama P-T para cuatro tipos genéricos de hidrocarburos, se muestran las isopletas e isocoras de inclusiones formadas en las mismas condiciones pero que contienen hidrocarburos con diferente composición. (b) Diagrama P T en el que se muestra el comportamiento de una inclusión que homogeneiza en fase líquida y otra en fase gaseosa. La envolvente contiene líneas punteadas que indican la fracción volumétrica de gas. PC=Punto crítico, Ls=Curva de líquido saturado, Vs=Curva de vapor saturado.

19.4 Las inclusiones fluidas y su aplicación en Ciencias de la Tierra

Antes de aplicar el estudio de inclusiones fluidas para resolver interrogantes geológicas, el estudio debe asegurarse de lo siguiente:

1. Al menos algunas inclusiones observadas y estudiadas son primarias.
2. Después de su formación, las IF primarias se han comportado como sistemas termodinámicos cerrados. Esto es, han mantenido su integridad a lo largo del tiempo geológico.
3. Se puede distinguir entre atrapamiento homogéneo y heterogéneo.
4. La composición general de las inclusiones es conocida (ya sea salmuera acuosa, fundido silicatado, agua pura, petróleo líquido, etc.). Se sabe de modo general lo que hay dentro de ellas, ya que en un estudio se conoce el contexto geológico. Esto permite contar con el modelado P-V-T para el sistema en cuestión (por ejemplo H_2O en la Figura 19.5 o hidrocarburos en la Figura 19.7) a partir de la literatura, o que puedan ser calculados con datos termidinámicos.

Si alguna de estas condiciones no se cumple, no es posible realizar el estudio de IF.

Ahora, ¿puede una particular asociación de inclusiones fluidas (AIF) representar una etapa específica de desarrollo cristalino o proceso geológico? Si son IF primarias, la respuesta es sí. Deberían representar las condiciones de cristalización primaria y el proceso responsable de la formación del mineral huésped. Si únicamente hay IF secundarias presentes, lo que se puede reconstruir son las condiciones durante la recristalización. Varias generaciones de AIF pueden estar presentes, cada una representando la evolución de un cristal o roca, por lo que se necesita un detallado estudio petrográfico para reconocerlas y caracterizarlas.

La distribución, abundancia de inclusiones fluidas, así como sus características y su estudio microtermométrico, han sido empleados con diferentes grados de éxito, en la exploración de recursos minerales, de petróleo y geotérmicos

19.4.1 Sistemas hidrotermales

En yacimentos minerales hidrotermales, los estudios de IF usualmente son realizados en minerales transparentes de ganga debido a que los minerales de mena asociados son minerales opacos. Para observar inclusiones en un microscopio de luz polarizada es necesario que sean transparentes. Por esto, primero se requiere establecer una detallada paragénesis del yacimineto mineral y probar petrográficamente que los minerales de ganga y mena están intercrecidos y que, por tanto, se formaron al mismo tiempo. Esto permite que al establecer las condiciones P-V-T-x de los minerales de ganga, puedan ser representativas de los minerales de mena también.

Si se reconoce atrapamiento heterogéneo que sea evidencia de ebullición (Ver sección 19.1.1; Figura 19.1h), el atrapamiento ocurrió a lo largo de la curva de líquido saturado (ver Figuras 19.5, 19.6s). En este caso, la temperatura de homogeneización (Th) será equivalente a la temperatura de atrapamiento (Ta) (Figura 19.5). El reconocimiento del proceso de ebullición en sistemas hidrotermales ayuda a identificar los niveles de alto grado o *bonanza* asociados con la precipitación de oro en sistemas hidrotermales o las zonas de ebullición en sistemas geotérmicos modernos.

19.4.2 Sistemas petroleros

Si se aprecia atrapamiento heterogéneo, existe evidencia de que fluidos acuosos coexistían con hidrocarburos en un sistema (Ver sección 19.1.1; Figura 19.1g) y es posible realizar estudios de microtermometría en las inclusiones acuosas y en las de hidrocarburos. Al modelar dichos fluidos coexistentes, la intersección de las isocoras de los dos sistemas representa las condiciones de atrapamiento (Ta, Pa).

La distribución de inclusiones de hidrocarburos en pozos exploratorios se puede emplear para inferir la dirección de su migración en litologías particulares o para advertir la presencia anterior de hidrocarburos en un pozo seco. La información microtermométrica de las IF permite modelar el tipo de hidrocarburo presente en el sistema y conocer su calidad. La correlación de la información de IF obtenida de varios pozos ayuda a caracterizar las condiciones P-V-T-x de un yacimiento petrolero, en conjunto con los datos obtenidos mediante otras técnicas (por ejemplo: registros geofísicos de pozo).

19.4.3 Sistemas magmáticos

El estudio microtermométrico de inclusiones de fundido require de ciertas consideraciones, ya que el estudio de inclusiones en rocas volcánicas varía del realizado en rocas plutónicas. Para sistemas plutónicos profundos, en los que las inclusiones están cristalizadas, se deben aplicar tasas de calentamiento muy lentas para asegurar que dichas inclusiones multicomponentes alcancen la homogeneización. En general, es aceptado que la temperatura de homogeneización de inclusiones de fundido se aproxima a la temperatura de atrapamiento, sin necesidad de una corrección por presión (Ver sección 19.2.1), ya que los fundidos silicatados son mucho menos compresibles que el H_2O o el CO_2.

Si se reconoce atrapamiento de fundido silicatado coexistiendo con un fluido acuoso, esto es, en las condiciones de transición magmático-hidrotermal (o cuando los magmas expulsan sus componentes volátiles), el estudio microtermométrico de las inclusiones acuosas puede servir como geotermómetro o geobarómetro independiente.

Debido a que su formación ocurre a muy altas temperaturas (temperaturas magmáticas), una alternativa para la microtermometría tradicional, en el estudio de inclusiones de fundido, es realizar una serie de calentamientos/enfriamientos en hornos convencionales, para después observar a las inclusiones y determinar si registran transformaciones.

19.4.4 Gemología

Las características y distribución de IF también sirven para distinguir gemas naturales de artificiales, para reconcer su fuente geográfica o para saber si el color ha sido modificado con técnicas de calentamiento.

19.5 Conclusiones

Las inclusiones fluidas representan muestras fósiles de los fluidos que originaron a los minerales y rocas que conforman la geósfera. Se aprecian, por tanto, en todos estos materiales. Su estudio puede ayudar a descifrar el secreto de los procesos ocurridos en el pasado geológico.

La aplicación de la microtermometría y sus fundamentos termodinámicos, permiten entender mejor el mensaje atrapado en las inclusiones fluidas y reconstruir las condiciones geológicas en las que ocurrió su formación.

Por supuesto, la información obtenida en estos análisis pude ser destinada a la exploración de recursos minerales y de hidrocarburos.

19.6 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. Las inclusiones fluidas representan sistemas termodinámicos _____.
   a) Abiertos
   b) Cerrados
   c) Semiabiertos
   d) Aislados

2. Un sistema isocórico es un sistema _____.
   a) Aislado
   b) Con volumen constante
   c) Con composición constante
   d) Semiabierto

3. ¿Cuál de los siguientes enunciados es correcto?
   a) Las inclusiones primarias son aquellas que se encuentran alineadas a lo largo de fracturas
   b) Las inclusiones secundarias son aquellas que se encuentran alineadas a lo largo de fracturas
   c) Las inclusiones pseudo-secundarias son aquellas que se encuentran alineadas a lo largo de bordes de crecimiento cristalino
   d) Todos los enunciados son correctos

4. ¿Cuál de los siguientes enunciados es incorrecto?
   a) Las inclusiones secundarias se encuentran alineadas a lo largo de fracturas
   b) Las inclusiones primarias pueden encontrarse aisladas
   c) Las inclusiones psudosecundarias se encuentran a lo largo de bordes de crecimiento cristalino
   d) Las inclusiones primarias se encuentran a lo largo de bordes de crecimiento cristalino

5. Una _____ consiste en un grupo de inclusiones fluidas que _____.
   a) asociación de inclusiones fluidas; se formaron al mismo tiempo
   b) agrupación de inclusiones fluidas; se comportan de la misma forma
   c) asociación de inclusiones fluidas; se formaron en la misma fractura
   d) interacción de inclusiones fluidas; tienen la misma temperatura de homogenización

6. La microtermometría es una técnica que consiste en _____.
   a) el análisis de inclusiones con un micro-termómetro
   b) el estudio de inclusiones con un microscopio petrográfico
   c) la medida de la temperatura a la cual ocurren cambios de fase en el interior de las inclusiones como respuesta a la variación de la temperatura
   d) la caracterización microscópica de inclusiones al mismo tiempo que se calientan

7. La temperatura de atrapamiento es aquella a la que _____.
   a) la inclusión explota
   b) la inclusión atrapa minerales cautivos
   c) se formó la inclusión originalmente
   d) se forman los minerales hijo

8. La temperatura de homogenización es aquella a la que _____.
   a) la inclusión homogeniza su contenido en un proceso de calentamiento
   b) la inclusión contiene únicamente una fase gaseosa
   c) la inclusión contiene vidrio
   d) la inclusión explota

9. La temperatura de fusión es aquella en que _____.
   a) la inclusión se derrite
   b) el hielo formado cuando la inclusión fue enfriada, se funde completamente cuando la inclusión es calentada
   c) la inclusión explota
   d) la inclusión atrapa un fundido silicatado

10. La técnica de intersección de iscoras permite _____.
   a) reconocer inclusiones primarias en un sistema petrolero
   b) identificar la temperatura de homogenización de las inclusiones acuosas en una cuenca sedimentaria
   c) reconocer las condiciones en las que el petróleo se forma cuando se encuentra a profundidad
   d) reconocer las condiciones de atrapamiento (Ta, Pa) de inclusiones en un sistema en donde coexistan dos sistemas termodinámicos diferentes (por ejemplo, agua y petróleo en una cuenca sedimentaria)

11. Una inclusión de tipo L + V contiene una fase de _____ dominante y una fase de _____ menos abundante.
   a) Líquido, Gas
   b) Vapor, Líquido
   c) Líquido, Vidrio
   d) Líquido, petróleo gaseoso

12. Una inclusión de tipo G + L1 + L2 + V contiene una fase de _____ dominante, una fase de _____ y una fase de _____ inmiscibles entre sí, y una fase de _____ .
   a) Vidrio silicatado, Líquido, Vapor
   b) Vidrio silicatado, Líquido 1, Líquido 2, Vapor
   c) Vidrio silicatado, Vapor
   d) Gas, Líquido 1, Líquido 2, Vapor

13. Una inclusión que contiene vidrio, es aquella que ha atrapado una fase de _____ dentro de algún cristal de origen magmático.
   a) Lava
   b) Magma
   c) Fundido silicatado
   d) Fluido magmático

14. ¿Cuál de los siguientes enunciados es correcto?
    a) si la homogenización ocurre en fase líquida, entonces se trata de una densidad parecida a la del vapor con isocoras de pendiente suave
    b) si la homogenización ocurre en fase crítica, entonces se trata de una densidad parecida a la del líquido-vapor con isocoras de pendiente intermedia
    c) si la homogenización ocurre en fase gaseosa, entonces se trata de una densidad parecida a la del líquido con isocoras de pendiente pronunciada
    d) si la homogenización ocurre en fase gaseosa, entonces se trata de una densidad parecida a la del vapor con isocoras de pendiente suave

15. ¿Cuál de los siguientes enunciados es incorrecto?
    a) En el atrapamiento heterogéneo, las fases que pueden ser atrapadas pueden tratarse de fluidos, fundidos silicatados o volátiles dependiendo del sistema geológico.
    b) El atrapamiento heterogéneo de sólidos coexistentes y líquido puede conducir a la formación de inclusiones que contengan proporciones variables de minerales atrapados o cautivos a diferencia de minerales hijo.
    c) Se conoce como atrapamiento heterogéneo cuando fluidos miscibles coexistentes quedan atrapadas dentro de las inclusiones fluidas.
    d) Se conoce como atrapamiento heterogéneo cuando fluidos inmiscibles coexistentes quedan atrapadas dentro de las inclusiones fluidas.

16. ¿Cuál de los siguientes enunciados es correcto?
    a) La distribución, abundancia de IF, así como sus características y su estudio microtermométrico, se han empleado sin éxito, en la exploración de recursos minerales, de petróleo, y geotérmicos.
    b) Las inclusiones fluidas son minúsculos sistemas aislados.
    c) En yacimientos minerales hidrotermales los estudios de IF usualmente se realizan en minerales de mena debido a su importancia económica.
    d) En yacimientos minerales hidrotermales los estudios de IF usualmente se realizan en minerales transparentes de ganga debido a que los minerales de mena asociados son minerales opacos.

17. ¿Cuál de los siguientes enunciados es incorrecto?
    a) La distribución, abundancia de inclusiones fluidas, así como sus características y su estudio microtermométrico, se han empleado con diferentes grados de éxito, en la exploración de recursos minerales, de petróleo, y geotérmicos.
    b) Las características y distribución de IF no pueden emplearse para distinguir gemas naturales de artificiales.
    c) Debido a la alta temperatura a la que se forman las inclusiones de fundido, una alernativa a la microtermometría tradicional es realizar una serie de calentamientos/enfriamientos en hornos convencionales, para después observar a las inclusiones y determinar si ocurrieron cambios en ellas.
    d) La distribución de inclusiones de hidrocarburos en pozos exploratorios, se puede usar para inferir la dirección de su migración en litologías particulares, o para notar la presencia anterior de hidrocarburos en un pozo seco.

18. Dos estudiantes mencionan: Estudiante 1: “Una trayectoria isocórica es aquella seguida por una inclusión fluida a lo largo de un experimento microtermométrico”. Estudiante 2: “Una trayectoria isocórica define un sistema que va cambiando su presión y temperatura, pero no su volumen”. ¿Quién tiene la razón?
    a) Nadie tiene la razón
    b) Ambos tienen la razón
    c) El estudiante 2
    d) El estudiante 1

19. Una inclusión que contiene petróleo, agua y vapor fue formada por un proceso de atrapamiento _____.
    a) heterogéneo
    b) en fase líquido-vapor
    c) homogéneo
    d) en fase vapor-líquido

20. Una inclusión que contiene vapor dominante, una solución acuosa y dos minerales hijo diferentes, debe clasificarse como:
    a) $L + V + S_1 + S_2$
    b) $L_1 + L_2 + S_1 + S_2$
    c) $V + L + S_1 + S_2$
    d) $S_1 + S_2 + V + L$

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. Define inclusión fluida
2. Define microtermometría
3. ¿Cuáles son algunas de las aplicaciones del estudio de inclusiones fluidas?
4. ¿Cuáles son los diferentes tipos petrográficos de inclusiones fluidas?
5. ¿Cuáles son las 4 premisas fundamentales que tienen cumplirse antes de realizar cualquier estudio de inclusiones fluidas?
6. ¿Por qué las inclusiones primarias son las únicas que representan a los fluidos originales que formaron al mineral huésped?
7. ¿Cuál es la diferencia entre inclusiones secundarias y pseudosecundarias?
8. ¿Qué se entiende por atrapamiento heterogéneo de inclusiones fluidas?
9. ¿Qué es una platina térmica y para qué sirve?
10. ¿Qué significado tiene que una inclusión fluida alcance la homogenización en fase líquida?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1.	b)	8.	a)	15.	c)
2.	b)	9.	b)	16.	d)
3.	b)	10.	d)	17.	b)
4.	c)	11.	a)	18.	b)
5.	a)	12.	c)	19.	a)
6.	c)	13.	c)	20.	c)
7.	c)	14.	d)		

Respuestas a las preguntas abiertas.

1. Una inclusión fluida es una muy pequeña porción de fluido atrapado en la estructura de un mineral a medida que éste cristaliza. Posteriormente, la inclusión se comporta como un sistema termodinámico cerrado.
2. Es el principal estudio aplicado en inclusiones fluidas. Consiste en calentarlas y enfriarlas con el fin de registrar la temperatura a la que ocurren los cambios de fase dentro de las inclusiones, como respuesta a la variación de temperatura.
3. Una de las aplicaciones más importantes del estudio de inclusiones fluidas es su uso como paleogeotermómetros y paleogeobarómetros en sistemas hidrotermales, magmáticos y petroleros. También, es notable su aplicación en estudios de autenticidad de gemas.
4. Son aquellos que se distinguen por su ubicación petrográfica en el mineral huésped. Las inclusiones primarias se encuantran aisladas o de forma paralela a bordes de crecimiento; mientras que las inclusiones secundarias y pseudosecundarias se ubican a lo largo de fracturas en el mineral.

5. (1) Al menos algunas inclusiones observadas y estudiadas son primarias.

   (2) Después de su formación, las IF primarias se han comportado como sistemas termodinámicos cerrados.

   (3) Se puede distinguir entre atrapamiento homogéneo y heterogéneo.

   (4) La composición general de las inclusiones es conocida (ya sea salmuera acuosa, fundido silicatado, agua pura, petróleo líquido, etc.)
6. Porque las IF primarias son las únicas que se han comportado como sistemas termodinámicos cerrados y que han mantenido su integridad a lo largo del tiempo geológico, desde que se formaron.
7. Las inclusiones pseudosecundarias tienen las mismas características que las secundarias, pero se encuentran limitadas por bordes de crecimiento interno del mineral. Es decir, se encuentran alojadas en fracturas, pero dichas fracturas no afectan a la totalidad del cristal, sino solo a una zona interna del mismo.
8. En algunos ambientes es posible que se atrapen fluidos inmiscibles coexistentes dentro de las inclusiones fluidas, a lo que se conoce como atrapamiento heterogéneo.
9. Es el dispositivo que se emplea para calentar y enfriar inclusiones fluidas. Sirve para llevar a cabo experimentos de microtermometría. Consiste en una platina que se monta en un microscopio petrográfico para poder observar los cambios de fase dentro de las inclusiones micrométricas, a medida que se varía la temperatura.
10. Significa que cuando se formó, la inclusión atrapó una fase líquida homogénea únicamente; a diferencia de varias fases inmiscibles.

19.6 Referencias bibliográficas

1. Avedisian, C. T. (1985). The homogeneous nucleation limits of liquids. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14, 695-729.
2. Bodnar, R. J. (1993). Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O- NaCl solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 683-684 .
3. Craft, B. C. & Hawkins, M. F. (1959). Applied Petroleum Reservoir Engineering. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, Inc.
4. Diamond, L. W. (2003). Systematics of H_2O Inclusions. En: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. Fluid Inclusions. Analysis and Interpretation. Mineralogical Association of Canada, Short Course, 32, pp. 55-79.
5. Roedder, E. (1984). Fluid Inclusions. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 12, pp. 644.
6. Roedder, E. (1990). Fluid inclusion analysis-prologue and epilogue. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54, 495-507.
7. Shepherd, T. J., Rankin, A. H., Alderton, D. H. M. (1985). A Practical Guide to Fluid Inclusión Studies. Glasgow: Chapman & Hall.
8. Sorby, H. C. (1858). On the microscopical structure of crystals indicating the origin of rocks and minerals. Quarterly Journal of the Geological Society, 14, 453-500.

Capítulo 20

Termodinámica en los sistemas biológicos

Mónica Alicia Calderón Oropeza
Rosalía Guerrero Arenas

Sumario

20.1 Introducción
20.2 Conceptos básicos
20.3 Formas de energía
20.4 Estudio termodinámico de los sistemas biológicos
20.5 Metabolismo
20.6 Diversidad biológica y metabólica
20.7 Aprovechamiento de recursos
20.8 Microorganismos en la industria
20.9 Conclusiones
20.10 Autoevaluación
20.11 Referencias bibliográficas

20.1 Introducción

En algún momento de nuestra vida hemos escuchado la palabra energía, y aunque todos tenemos una idea de lo que significa, resulta un tanto difícil definirla debido a sus diferentes tipos. Desde el siglo pasado ha sido expresada mediante la ecuación atribuida a Albert Einstein: $E = mc^2$, en la cual se establece la relación entre la energía y la materia como una entidad única.

La termodinámica comprende el estudio de dicha entidad (masa-energía) y permite describir el comportamiento de la materia, así como las diferentes formas de energía y sus transformaciones. Los fundamentos de la termodinámica están centrados en la observación de fenómenos naturales y el estudio de sus causas. Sus aplicaciones son tan diversas que se extienden tanto a las ciencias químico- biológicas como a la ingeniería, lo cual ha permitido conocer con mayor detalle el funcionamiento de los sistemas bióticos y abióticos y, con ello, el avance científico-tecnológico en favor de la humanidad.

20.2 Conceptos básicos

La termodinámica es una disciplina aplicable a todo tipo de sistemas: desde los más pequeños como unas cuantas partículas subatómicas, hasta un conjunto de galaxias. Su estudio requiere del manejo de vocabulario y conceptos básicos bien definidos, como *sistema*, *entorno*, *frontera*, *propiedades extensivas* e *intensivas*, *frontera adiabática* y *diatérmica*, entre otros.

Un *sistema termodinámico* es el conjunto de materia que va a ser estudiado. Los sistemas se clasifican en *abiertos*, *cerrados* y *aislados*, dependiendo del flujo de materia y energía con su entorno. La superficie que separa al sistema de su entorno se llama *frontera*, a través de la cual suceden los intercambios de masa, calor o trabajo entre el sistema y sus alrededores. Una *frontera adiabática* es aquélla que impide el intercambio de calor entre el sistema y su entorno, mientras que una *frontera diatérmica* es aquélla que permite el intercambio de calor entre el sistema y sus alrededores. Cualquier región externa al sistema es conocida como *entorno* o *alrededores*, y es la parte del universo próximo que se ve afectado por los procesos que ocurren dentro del sistema (figura 20.1)

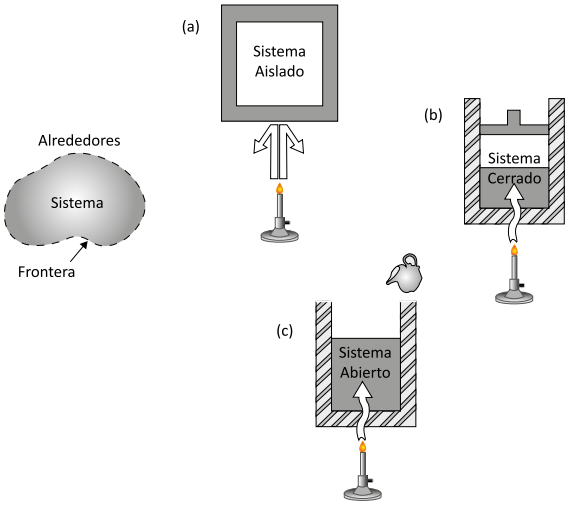


Figura 20.1. Un sistema termodinámico está delimitado por su frontera, la cual interacciona con el entorno o los alrededores. a) En un sistema aislado no hay intercambio de materia ni de energía. Tanto la cantidad de materia como la de energía se mantienen constantes. b) En un sistema cerrado hay intercambio de energía, pero no de materia. El sistema se muestra como una parte líquida y otra como gas de composición constante. c) En un sistema abierto hay intercambio tanto de materia como de energía. Modificado de Anderson, 2017.

Todos los sistemas tienen *propiedades extensivas* e *intensivas*. Una *propiedad extensiva* depende de la cantidad de materia. Por ejemplo, el volumen: el sistema tendrá mayor volumen si aumenta la cantidad de materia que lo compone. Por otro lado, una *propiedad intensiva* es independiente de la cantidad de materia. Por ejemplo, la densidad o la temperatura (Engel, 2007). Considere un sistema compuesto por un vaso con

agua que se encuentra a una temperatura y presión definida, con una capacidad de 250 [cm^3] y una masa total de 250 [g]. Si la cantidad de agua se divide en dos recipientes, cada uno con 125 [g] y se registra la temperatura de cada recipiente se observará que el agua tiene el mismo valor de temperatura que tenía en el vaso, es decir, se mantiene sin cambio. Es por ello que la temperatura es una propiedad intensiva.

Cuando las propiedades del sistema se mantienen constantes, se dice que el sistema se encuentra en *equilibrio*, mientras que, si el sistema se ve afectado por su entorno y la interacción genera un cambio en sus propiedades, se dice que se ha efectuado un *proceso*. Si el proceso se lleva a cabo a volumen constante, se denomina *isocórico*; si el proceso se da a presión constante, se llama *isobárico*, mientras que, si el proceso se realiza a temperatura constante, se define como *isotérmico* (Çengel et al. 2019). El estudio de los sistemas termodinámicos se enfoca en la energía del sistema, la cual puede ser definida desde un punto de vista macroscópico o microscópico.

20.3 Formas de energía

Tanto la energía cinética (EC) como la potencial (EP) se consideran formas macroscópicas debido a que ambas están relacionadas con una referencia exterior. Así, la energía cinética es la que posee el sistema como resultado de su movimiento: todas sus partes se mueven a la misma velocidad; por otro lado, la energía potencial es la que posee el sistema como resultado de su altura en un campo gravitacional (Çengel et al. 2019).

Las formas microscópicas son aquéllas que relacionan al sistema con su actividad y estructura molecular. La energía interna (U) comprende a las interacciones intermoleculares, así como a la energía eléctrica, nuclear, de traslación, rotación y vibración (Chang, 2008).

La energía total del sistema comprende la suma de sus formas macro y microscópicas, es decir:

$$E_{total} = EC + EP + U$$

De acuerdo con la primera ley de la termodinámica, la energía en el universo se ha de mantener constante independientemente del proceso; sin embargo, la primera ley no explica por qué se libera o se absorbe energía en dichos procesos. Para ello se incluye a la entropía (S), una medida de desorden del sistema que establece que, a mayor desorden, mayor entropía.

Las unidades de medida para cuantificar la energía que interviene en los procesos son la caloría (cal) y los joules (J); unidades que se relacionan como sigue:

$$1\ [cal] = 4.184\ [J]$$

Una ecuación que considera los cambios de energía en términos de la primera y segunda leyes de la termodinámica para cualquier reacción química o proceso es:

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

Donde:

ΔG es el cambio de la energía libre, ΔH es el cambio de entalpía (describe los cambios de calor efectuados a presión constante), T es la temperatura medida en Kelvin y ΔS es el cambio de entropía (Willey et al. 2017).

El cambio de la energía libre refiere la cantidad de energía con la que dispone el sistema para llevar a cabo sus funciones a una temperatura y presión constantes. Esto aplica tanto a sistemas biológicos (p.ej. célula) como no biológicos (p.ej. motor de combustión interna), en donde es posible calcular los procesos energéticos que en ellos ocurren.

20.3.1 Energía y ambiente

La energía está involucrada en todos los aspectos de la vida cotidiana. El desarrollo de la humanidad ha sido posible gracias al aprovechamiento de las fuentes disponibles en nuestro planeta.

La energía se presenta en muchas formas. Dependiendo de la fuente, encontramos energía no renovable (energía nuclear, fósil -petróleo, carbón y gas natural-) y energía renovable (energía eólica, solar, geotérmica e hidroeléctrica) (figura 20.2). Estas fuentes primarias se convierten en electricidad, fuente de

energía secundaria, que se distribuye a través de las líneas eléctricas y otras infraestructuras de transmisión hasta el hogar (U.S. Department of Energy, 2021). La energía nuclear de la que se dispone para la conversión de energía se basa en la fisión de uranio. El uranio es extraído de los minerales a cielo abierto (30 %) o mediante excavación subterránea (38 %), por lixiviación *in situ* (21 %), o como producto secundario en otros yacimientos minerales (11 %). Se calcula que las reservas de uranio, actualmente son de casi 4.7 millones de toneladas. Australia cuenta con la mayor cantidad de este recurso, así como algunas de las minas de uranio más grandes de la Tierra (Lenzen, 2008).

Las fuentes de energía fósil son recursos no renovables que se formaron cuando las plantas y los animales prehistóricos murieron y quedaron gradualmente bajo las capas de roca. A lo largo de millones de años, se formaron diferentes tipos de combustibles fósiles, de acuerdo con la combinación de materia orgánica presente, del tiempo que se mantuvo enterrada y de las condiciones de temperatura y presión que se dieron con el paso del tiempo (U.S. Department of Energy, 2021).

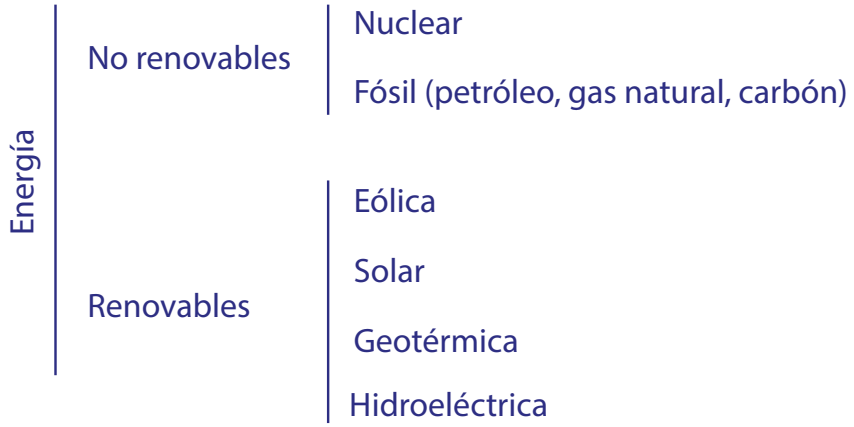


Figura 20.2. Clasificación de la energía de acuerdo con su fuente de obtención.

Las fuentes de energía renovables se consideran energías limpias, ya que el uso óptimo de estos recursos minimiza el impacto ambiental, produce un mínimo de residuos secundarios y son sostenibles en función de las necesidades económicas y sociales actuales y futuras. Las formas primarias de la energía solar son el calor y la luz, los cuales son absorbidos por el ambiente de múltiples maneras (Panwar et al. 2011) y con ello se da lugar al resto de las energías renovables.

20.4 Estudio termodinámico de los sistemas biológicos

Cualquier ser vivo, desde un organismo unicelular hasta uno conformado por varias células, se considera como un *sistema abierto*, debido al intercambio de calor y materia con el medio. La termodinámica, aplicada a los sistemas vivos, nos permite comprender cómo desarrollan sus funciones vitales, mientras efectúan el intercambio citado.

A lo largo del tiempo, las células han desarrollado mecanismos eficientes para integrar la energía solar o de los combustibles a los múltiples procesos que son necesarios para la vida. Todos los sistemas biológicos (células, organismos, poblaciones, ecosistemas) son sistemas sometidos a las leyes de la termodinámica. Por ello, necesitan energía para realizar trabajo, desde el almacenamiento y la expresión de información en las células, hasta la formación de los ecosistemas.

Los ácidos nucleicos y las proteínas son macromoléculas de información que requieren de energía para formar sus enlaces y ordenar sus subunidades. Así, la célula -como sistema- emplea energía libre (reacciones endergónicas) para sintetizar macromoléculas a partir de sus unidades monoméricas. Al mismo tiempo, la célula acopla otras reacciones químicas que desprenden energía libre (reacciones exergónicas), de tal forma que el proceso global sea exergónico y la energía libre negativa. La energía que utiliza la célula

para realizar sus funciones es la que se obtiene por la hidrólisis de enlaces fosfoanhídrido de adenosina trifosfato (ATP) (Lehninger, 2005) (figura 20.3).

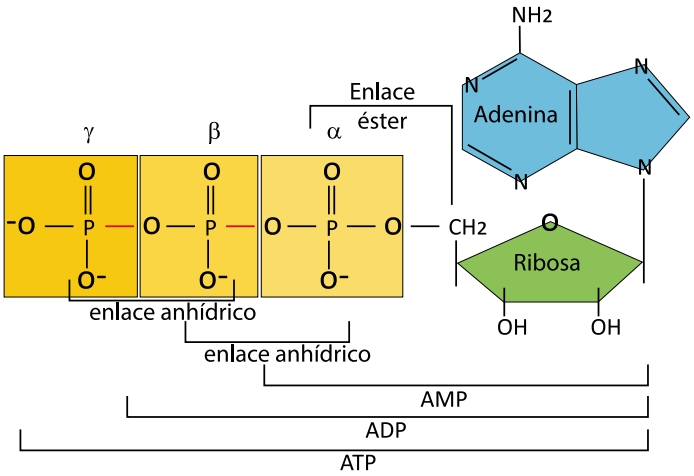


Figura 20.3. Estructura del ATP. Consiste en un residuo de adenina, una ribosa y tres grupos fosforilo. Los enlaces fosfoanhídrido más energéticos son los mostrados entre los grupos fosforilo γ-β y β-α. Modificado de Lal, 2018.

Al igual que la célula, los ecosistemas son sistemas abiertos y, por lo tanto, reciben energía del exterior, como la energía solar. Para el estudio termodinámico de los ecosistemas se utiliza la *eco-exergía*, la cual es definida como la cantidad de trabajo que un sistema puede realizar cuando se encuentra en equilibrio termodinámico con su entorno. Para tal efecto, debe ser calculada la energía química de la materia orgánica que compone al ecosistema (Jørgensen y Nielsen, 1998). En los ecosistemas, una cierta cantidad de eco-exergía es utilizada para su propio mantenimiento, pero si hay un exceso de eco-exergía, ésta se almacena y ocasiona que el ecosistema se aleje del equilibrio termodinámico. Si hay más de una vía para alejarse del equilibrio, el ecosistema seleccionará aquella que proporcione una estructura más ordenada (Brebbia, 2012).

En los sistemas biológicos es necesario considerar a las partículas virales y a los priones. Si bien no se clasifican como organismos celulares, son importantes desde el punto de vista termodinámico ya que están formadas por biomoléculas (ADN o ARN y proteínas -en el caso de los virus- y proteínas -en los priones-). Por lo tanto, se rigen por las leyes de la termodinámica para formar sus enlaces y ensamblarse.

Los virus son parásitos intracelulares estrictos, no pueden captar o almacenar energía y se vuelven funcionales solo cuando se encuentran dentro de sus células huésped. Entre las células que pueden parasitar se encuentran bacterias, levaduras, vegetales y animales. El material genético de los virus puede ser ADN o ARN y algunos presentan una envoltura externa de lipoproteína (figura 20.4).

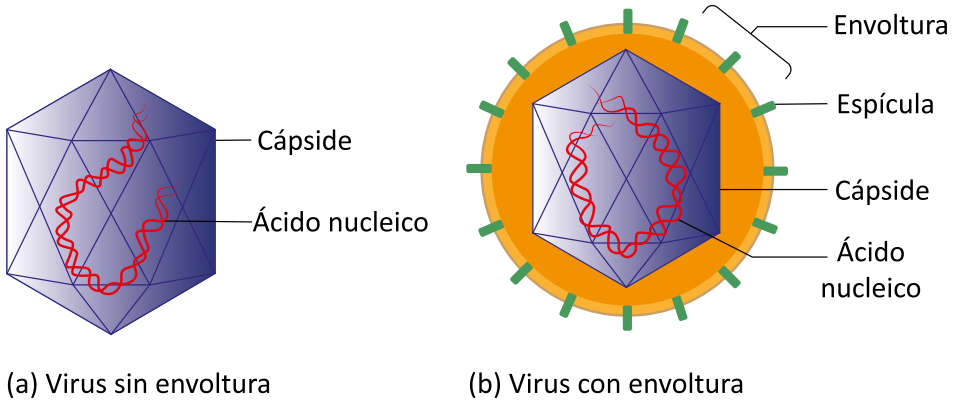


Figura 20.4. a) Virus sin envoltura. Su ácido nucleico está cubierto por una cápside ensamblada. b) Virus con envoltura. Su ácido nucleico está cubierto por una cápside ensamblada y por una envoltura que consiste de una membrana lipídica y proteínas llamadas espículas. Modificado de Willey et al. 2017.

Por su parte, los priones son agentes infecciosos constituidos por proteínas mal plegadas (figura 20.5). Cuando ingresan a un organismo sano, las proteínas plegadas correctamente del huésped modifican este plegamiento hasta tomar la forma del prión. Éstos sirven de plantilla para dirigir la producción de altas cantidades de formas priónicas (Shijie, 2013).

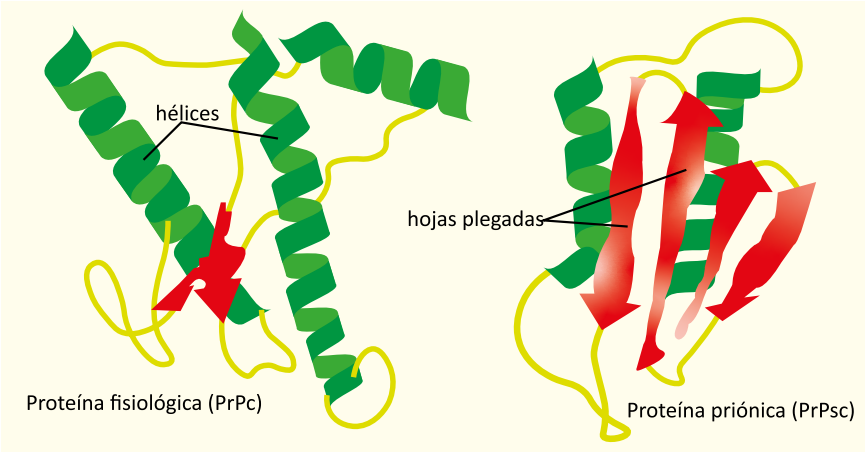


Figura 20.5. a) Proteína fisiológica PrP^{C}, unida a la superficie de las neuronas de muchos vertebrados e invertebrados, proviene del gen PrP (del inglés "prion protein", proteína priónica). Las proteínas fisiológicas, también llamadas celulares, tienen una estructura y un plegamiento que le permiten ser funcionales. b) Proteína priónica PrP^{Sc} (proteína asociada a "scarpie" -prurito lumbar-) con un predominio de láminas beta plegadas que le otorgan propensión a agregarse con proteínas homólogas que pueden dañar tejidos. Modificado de Norrby, 2011.

Los virus animales han sido objeto de estudio desde el punto de vista médico, debido a las diversas enfermedades que ocasionan. La ingeniería genética ha permitido producir vacunas a partir de unidades semejantes a los virus, pero sin material genético, evitando así la replicación viral y posterior infección (Shijie, *Idem*).

Todas las células metabólicamente activas realizan tres tipos de trabajo: químico, de transporte y mecánico. El trabajo químico involucra la síntesis de biomoléculas a partir de precursores de baja masa molecular; el trabajo de transporte es indispensable para mantener la homeostasis de la célula y el trabajo mecánico, necesario para realizar movimiento (Beltrán et al. 2010).

20.5 Metabolismo

Todas las formas de vida se cimentan en, prácticamente, las mismas reacciones bioquímicas. Los organismos vivos pueden ser clasificados, de manera general, en *autótrofos* y *heterótrofos*. Los autótrofos se caracterizan por sintetizar materia orgánica a partir de dióxido de carbono y agua, en donde la energía que utilizan puede provenir de las reacciones químicas (quimioautótrofos) o de la luz (fotoautótrofos). Los heterótrofos dependen de los autótrofos para disponer del carbono a partir de sustancias orgánicas complejas (Lal, 2018).

El ATP es la forma de energía que utilizan todos los organismos para realizar sus diferentes funciones, además de una red integrada de reacciones químicas mediadas por enzimas altamente reguladas. Los organismos varían en su capacidad para sintetizar y transformar sustancias químicas. Las plantas sintetizan compuestos orgánicos a partir de materia inorgánica del ambiente, por medio de la fotosíntesis, mientras que los microorganismos y los animales obtienen la materia orgánica de la dieta (figura 20.6) (Dewick, 2009).

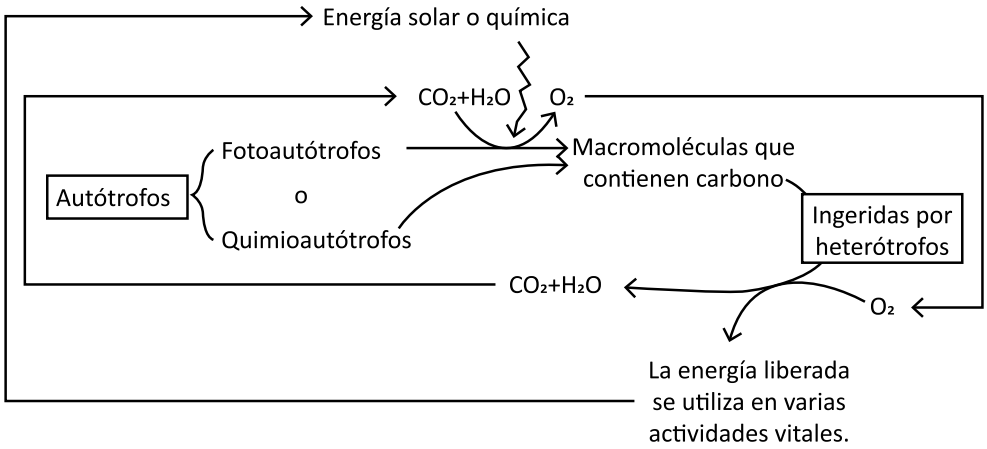


Figura 20.6 Ciclo de energía. La energía solar o química es aprovechada por los organismos fotoautótrofos o quimioautótrofos para sintetizar biomoléculas que contienen carbono, a partir de dióxido de carbono y agua; dichas biomoléculas son ingeridas por organismos heterótrofos, en los cuales, por medio de la oxidación, se libera dióxido de carbono y agua, así como energía para diversas actividades vitales. Modificado de Lal, 2018.

20.5.1 Principios termodinámicos del metabolismo

En un sistema abierto como la célula, la energía disponible para realizar el trabajo es calculada mediante la energía libre de Gibbs (G). El cambio de energía libre (ΔG), durante una reacción química, dependerá de la diferencia de energía libre tanto de productos como de reactivos. La magnitud de ΔG está definida por las condiciones de la reacción, como el pH y la temperatura, así como por la concentración molar de los reactivos. En condiciones fisiológicas, se considera una energía libre estándar (G°) cuando el pH es de 7.0, la temperatura de 25 [°C] y la concentración de los reactivos es de 1 [M]. Para una reacción en equilibrio, el valor de ΔG es igual a cero, conforme a la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^{o\prime} + RT \ln K_{eq}$$

Donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta y K_{eq}, la constante de equilibrio de una reacción, la expresión adecuada es:

$$\Delta G^{o\prime} = - RT \ln K_{eq}$$

El cambio de energía libre estándar ($\Delta G^{o\prime}$) es un valor constante para una reacción definida; por otro lado, el cambio de energía libre real dependerá de las concentraciones de reactivos y productos en la célula y de las condiciones de pH y temperatura existentes en el momento en el que las reacciones se están llevando a cabo (Lal, 2018).

El cambio de energía libre estándar de las rutas metabólicas pone de manifiesto el acoplamiento de reacciones termodinámicamente favorables (exergónicas) y desfavorables (endergónicas). Debido a que las reacciones químicas ocurren de manera secuencial, la energía libre estándar de una reacción exergónica ($\Delta G^{o\prime}$ negativo) permite impulsar una reacción endergónica ($\Delta G^{o\prime}$ positivo), siempre y cuando el $\Delta G^{o\prime}_{global}$ sea negativo. En las células metabólicamente activas, la hidrólisis del ATP es una reacción altamente exergónica que se acopla a las reacciones endergónicas, favoreciendo con ello el metabolismo celular.

El metabolismo puede ser definido como el conjunto de reacciones químicas que definen a un organismo vivo, las cuales le permiten construir sus componentes y obtener la energía requerida para permanecer vivo (Cárdenas y Cornish-Bowden, 2011).

El metabolismo consiste en una red de reacciones conectadas entre sí, las cuales permiten que los organismos se mantengan lejos del estado de equilibrio (la muerte, biológicamente hablando) (Cárdenas y Cornsh-Bowden, Idem). La diversidad biológica de nuestro planeta va ligada a la diversidad de metabolismos que encontramos en la Naturaleza.

20.6 Diversidad biológica y metabólica

No sabemos a ciencia cierta cuántas especies existen en la Tierra. Se calcula que existen aproximadamente 8.7 millones de especies, de las cuales 2.2 millones son marinas. De toda esta biodiversidad, es probable que 86 % de las especies de nuestro planeta todavía no hayan sido descritas (Mora et al. 2011).

Si consideramos a los microorganismos, la posible diversidad de especies en nuestro planeta es todavía mayor a lo estimado. De acuerdo con algunos cálculos, se predice que es posible que haya un billón (10^{12}) de especies microbianas (Locey y Lennon, 2016) en nuestro planeta. Como los microorganismos llevan a cabo sus procesos metabólicos de crecimiento, generación de energía y reproducción de manera independiente de otras células (Oliart-Ros, et al. 2016), es muy probable que la diversidad metabólica que conocemos actualmente (tablas 20.1 y 20.2) se amplíe con investigaciones futuras.

Tipo de metabolismo	Requerimientos de energía	Ejemplos de organismos
Fotótrofo	Radiación solar	Plantas
Quimiótrofo	Fuente de energía inorgánica	*Nitrobacter* (bacteria)
Quimiolitótrofo	Compuestos inorgánicos reducidos	Planctomycetes (bacteria)
Quimiorganótrofo	Compuestos orgánicos reducidos	Animales y hongos

Tabla 20.1. Diversidad metabólica en los organismos de acuerdo al tipo de requerimientos de energía (Tomado de Amils, 2011a, 2011b; Gomez, 2014).

Tipo de Organismos	Mecanismo	Subdivisión
Fotosintéticos	Fotosíntesis	Oxigénicos y anoxigénicos
Respiradores	Respiración	Aerobios y anaerobios
Fermentadores	Fermentación	

Tabla 20.2. Diversidad metabólica de acuerdo al mecanismo usado (Tomado de Gomez, 2014).

Debido a su diversidad metabólica, los microorganismos son capaces de habitar en ambientes aparentemente hostiles, en donde es frecuente que no puedan sobrevivir otro tipo de organismos. A este tipo de organismos se les conoce de manera genérica como *extremófilos*. Por ejemplo, los organismos *termófilos* se desarrollan en temperaturas por arriba de 45 [ºC] y los *hipertermófilos*, en temperaturas superiores a 80 [ºC]; por el contrario, los *psicrófilos* viven en temperaturas por debajo de 10 [ºC] (Figura 20.7). Existen microorganismos que sobreviven en altas concentraciones de salinidad, metales pesados, radiación o en condiciones extremas de pH (Oliart-Ros, et al. 2016). Los extremófilos, poseen una alta diversidad de mecanismos y procesos metabólicos para la regulación intracelular. Verbigracia, los

psicrófilos sintetizan enzimas con modificaciones bioquímicas que les permiten funcionar a bajas temperaturas, así como moléculas que reducen el punto de congelación del agua dentro de la célula (Oliart-Ros, ídem).

Los organismos que habitan en rangos no extremos, es decir, moderados, son conocidos como *mesófilos*. La temperatura en la que estos organismos se desarrollan abarca de los 20 a los 45 [ºC] (figura 20.7), aunque su rango óptimo de crecimiento se ubica entre los 30 y 39 [ºC] (Schiraldi y De Rosa, 2014).

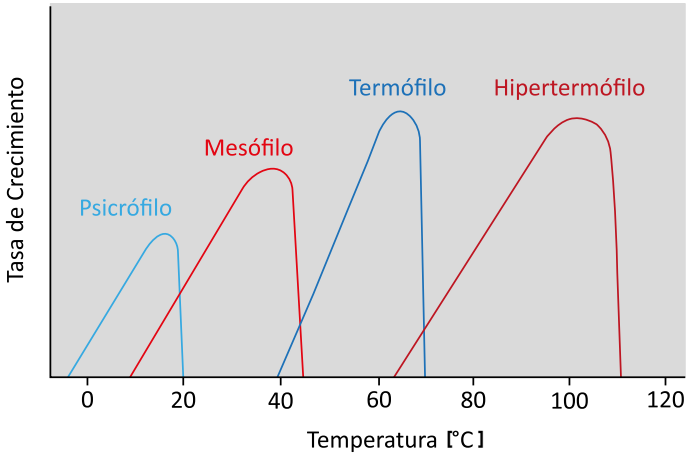


Figura 20.7. Intervalos de temperatura para el crecimiento de los organismos. Se clasifican en cuatro tipos de acuerdo con el intervalo de temperatura para su óptimo crecimiento. En orden de menor a mayor temperatura están los psicrófilos, mesófilos, termófilos e hipertermófilos. Modificado de Willey et al. 2017.

20.7 Aprovechamiento de recursos

El conocimiento de los diversos procesos termodinámicos permite comprender a los organismos y de ese modo, obtener pingües beneficios. Su sistematización ha favorecido avances importantes en distintos ramos, como las industrias farmacéutica y alimentaria, así como la obtención de productos heterogéneos.

Los recursos naturales que la Tierra proporciona han sido aprovechados ampliamente por el humano: de las plantas se ha obtenido tanto alimento como materia prima para la fabricación de diferentes productos como los almidones y el azúcar. Se calcula que cerca del 90 % de los automóviles que circulan en Brasil utilizan una mezcla de petróleo y alcohol, en donde, el azúcar de caña es la materia prima para la obtención del alcohol (Huang et al. 2020). Otro de los productos principales que se han obtenido de las plantas son los productos farmacéuticos. Los ingresos del mercado mundial de productos obtenidos a partir de plantas medicinales superan los 100,000 millones de dólares anuales (Banik et al. 2020). El análisis químico de las plantas ha permitido identificar diversos metabolitos con una amplia variedad de propiedades farmacológicas. Sin duda, el descubrimiento y uso de fármacos ha favorecido la supervivencia y el desarrollo de la humanidad. Provenientes de fuentes naturales como plantas, animales, microorganismos y minerales, los fármacos, han sido referente para la medicina sintética.

Recientemente se introdujo el concepto de *agricultura celular*, el cual se refiere a la fabricación de productos agrícolas a partir de cultivos celulares de una amplia variedad de organismos huésped (figura 20.8), en lugar de su obtención con los métodos convencionales. Entre estos productos están la proteína de huevo, los derivados del cuero para la fabricación de textiles, ingredientes cosméticos obtenidos a partir de células madre vegetales, productos de interés farmacológico que provienen de cultivos celulares de plantas, así como la carne *in vitro*, un producto alimentario compuesto por células animales (músculo esquelético, tejido conectivo y grasa) obtenida a partir del cultivo de células en un biorreactor (Rischer et al. 2020).

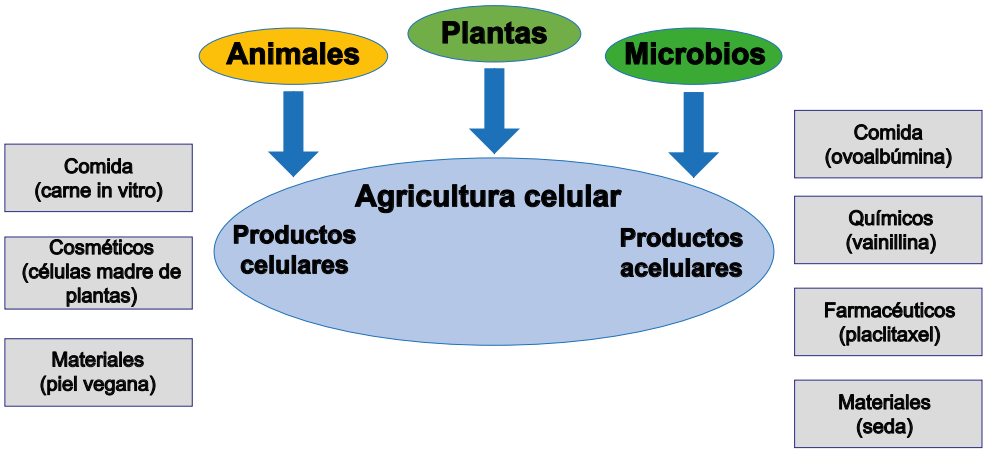


Figura 20.8. Ejemplos de productos de la agricultura celular. Se obtienen a partir del cultivo de células animales, vegetales y microbianas. Productos acelulares (derecha) y productos celulares (izquierda). Modificado de Rischer et al. 2020.

La capacidad biosintética de los organismos ha sido aprovechada para generar diversos procesos comerciales. Mediante la manipulación genética se han obtenido organismos con nuevas características, útiles para la producción de bienes comerciales. Las técnicas de clonación de genes han hecho posible la manipulación de microorganismos que pueden utilizar células de plantas y animales para la expresión de ADN recombinante, como ocurre en la producción de albúmina a partir de *Saccharomyces cerevisiae* (Willey et al. 2017).

20.8 Microorganismos en la industria

La gran diversidad de microorganismos extremófilos y su capacidad para sintetizar proteínas y enzimas capaces de funcionar bajo condiciones extremas, representan una importantísima área de investigación en biotecnología, en virtud de que gran parte de los procesos industriales ocurren en condiciones extremas de temperatura, presión, fuerza iónica, pH y solventes orgánicos (Oliart-Ros, et al. 2016). De manera particular, los organismos termófilos e hipertermófilos son los más estudiados.

Las principales industrias que pueden beneficiarse de ellos son las productoras de detergente, la textil, la peletera, la papelera y la farmacéutica (Oliart-Ros, et al. Idem).

Otra área en la que se aplican diversos principios termodinámicos es en la industria alimentaria. Uno de los procedimientos más importantes en la producción de alimentos como pan, quesos, embutidos y bebidas alcohólicas, es la fermentación. Ésta, (ya sea láctica, alcohólica, pútrida o acética) es un proceso anaeróbico exotérmico (es decir, que libera calor). Desde el punto de vista termodinámico, es un proceso químico espontáneo. Organismos como levaduras o bacterias, pueden llevarla a cabo. Las levaduras liberan dos enzimas: una de ellas es la *invertasa*, la cual convierte la sacarosa en glucosa. A su vez, ésta se convierte en etanol y en dióxido de carbono por la otra enzima, la *zimasa*. En esta fermentación se puede aprovechar el CO_2 (por ejemplo, para que esponje el pan) o el etanol (en producción de bebidas alcohólicas) (Córdova Frunz, 2013).

20.8.1 Investigaciones termodinámicas con bacterias (incluidas Archaea y Monera)

Los sistemas de microorganismos pueden ser considerados sistemas abiertos en los que se realizan transferencias de masa y energía. El manejo de los organismos en laboratorio, considerando los principios termodinámicos en el crecimiento y manutención de sus colonias, ha permitido eficientar su uso en biotecnología.

Encontramos un ejemplo de aplicación de la primera ley de la termodinámica en las tecnologías de la conversión de energía microbiana, en las cuales ocurre una mutación de la masa de los microorganismos en materia orgánica. La energía química en la biomasa se transforma en energía química en forma de etanol o hidrógeno. Otro ejemplo son las baterías alimentadas por microorganismos, biorreactores en los

que las bacterias transforman la energía química de la biomasa directamente en energía eléctrica (Buckley y Wall, 2006). La *biocatálisis* (también conocida como catálisis enzimática) se refiere a los procesos en los que se usan proteínas especializadas (conocidas como enzimas) en la producción industrial de químicos y farmacéuticos. Estas enzimas son de origen microbiano, entre las que se encuentran deshidrogenasas, oxigenasas, hidrolasas y transferasas (Willey, et al. 2017). Estos catalizadores disminuyen la energía necesaria para llevar las moléculas a un estado de transición en la cima de la barrera de activación, sin alterar los parámetros termodinámicos -como el cambio de energía libre de la reacción o la constante del equilibrio químico-. Las enzimas catalizadoras tienen múltiples aplicaciones en la industria papelera, en la industria textil, en la fabricación de alimentos y en la industria farmacéutica (Torres y Méndez Albores, 2014).

20.8.2 Aplicaciones en investigaciones de organismos unicelulares fotosintéticos

La producción de biocombustibles se ha incrementado en los últimos años como una promesa para la sustitución de tecnologías obsoletas y contaminantes. Los estudios de termodinámica encauzados a la producción de biocombustibles se enfocan en la caracterización de diversos parámetros, como la energía libre de Gibbs, la entalpía de activación y la entropía de activación (p.ej. Beal et al. 2012, Nautiyal, et al. 2014).

Por su creciente importancia, se ha acentuado el estudio de la relación entre los parámetros termodinámicos de las reacciones involucradas en la generación de biocombustibles y la tendencia del crecimiento económico. Así surge el término *termoeconomía* (Lucia y Grisolia, 2018), el cual establece que el objetivo principal es la obtención de la mayor ganancia energética, considerando reacciones con alta energía, baja entropía y alta exergía.

Otras tareas que se sirven de los parámetros termodinámicos se ocupan en evaluar la efectividad de ciertas especies para la absorción de metales para su remoción segura, con base en los valores de la energía libre de Gibbs y la entalpía. Para la remoción de uranio en soluciones acuosas se ha propuesto al género *Padina* como un bioabsorbente (Khani, 2011), así como el alga parda *Laminaria japonica* (Lee et al. 2014). El hongo *Aspergillus terreus* ha demostrado ser un material bioabsorbente del estroncio en soluciones acuosas (Khani, et al. 2012), así como *A. niger* (Wang et al. 2017). También ha sido evaluada la capacidad de absorción de *Sargassum vulgare* para la remoción de hierro en soluciones acuosas (Benaisa, et al. 2018) debido a que la reacción es espontánea y exotérmica.

20.9 Conclusiones

El conocimiento de la termodinámica de los sistemas biológicos tiene diversas aplicaciones en la industria. Los futuros descubrimientos relacionados con la diversidad biológica de microorganismos representan una potencial oportunidad de aplicaciones que no se conocen actualmente, debido al escaso conocimiento que tenemos de varios grupos de microorganismos. Por ello, las perspectivas de la aplicación de la termodinámica, aunque promisorias, dependen del avance de la investigación básica en las ciencias biológicas.

20.10 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. Es la porción del universo que no se va a estudiar pero que puede interaccionar con el sistema:

   a) Entorno

   b) Frontera

   c) Sistema

   d) Materia

2. Es la porción del universo que es el objeto de estudio:
   a) Entorno
   b) Frontera
   c) Sistema
   d) Materia

3. Es aquella propiedad que depende de la cantidad de materia:
   a) Densidad
   b) Extensiva
   c) Temperatura
   d) Intensiva

4. Es aquella propiedad que es independiente de la cantidad de materia:
   a) Volumen
   b) Extensiva
   c) Presión
   d) Intensiva

5. Es un ejemplo de energía renovable:
   a) Nuclear
   b) Eólica
   c) Fósil
   d) Fisión de uranio

6. La energía que utiliza la célula para llevar a cabo sus funciones proviene de:
   a) El azúcar
   b) El ATP
   c) El carbono
   d) Los compuestos orgánicos

7. Es la disciplina cuyo objetivo es obtener la mayor ganancia energética usando el conocimiento de la termodinámica.
   a) El termoaprovechamiento
   b) La economía energética
   c) La termoeconomía
   d) Ninguna de las anteriores

8. Son ejemplos de sistemas biológicos no celulares.
   a) Priones y virus
   b) Bacterias y levaduras
   c) Animales y vegetales
   d) Animales y virus

9. En términos termodinámicos, los ecosistemas se consideran
   a) Sistemas abiertos
   b) Sistemas cerrados
   c) A veces adoptan una u otra clasificación
   d) Sistemas semi-abiertos

10. Los organismos fotótrofos son aquellos que aprovechan a…
    a) Las fuentes de energía inorgánicas
    b) La radiación solar
    c) Los compuestos orgánicos reducidos
    d) Los compuestos inorgánicos reducidos

11. Son los organismos que aprovechan los compuestos orgánicos reducidos.
    a) Los fotótrofos
    b) Los quimiótrofos
    c) Los quimiolitótrofos
    d) Los quimioorganótrofos

12. Son organismos que pueden sobrevivir en ambientes aparentemente hostiles.
    a) Organismos extremos
    b) Organismos extremófilos
    c) Organismos extrínsecos
    d) Organismos extremófobos

13. Son organismos que habitan en rangos no extremos; pueden sobrevivir entre 20 y 45ºC.
    a) Organismos termófilos
    b) Organismos psicrófilos
    c) Organismos mesófilos
    d) Organismos templados

14. Se refiere a la fabricación de productos agrícolas a partir de cultivos celulares de una amplia variedad de organismos huésped.
    a) Agricultura celular
    b) Agricultura cultivada
    c) Agricultura tecnificada
    d) Agricultura sustentable

15. En la termoeconomía, el objetivo principal es la obtención de la mayor ganancia energética, considerando…
    a) Reacciones con baja energía, alta entropía y baja exergía
    b) Reacciones con alta energía, baja entropía y alta exergía
    c) Reacciones con baja energía, baja entropía y baja exergía
    d) Reacciones con alta energía, alta entropía y alta exergía

16. La energía nuclear y la energía fósil se consideran…
    a) Energías limpias
    b) Energías renovables
    c) Energías no renovables
    d) Energías sostenibles

17. Una caloría equivale a…
    a) 4.184 joules
    b) 4.841 joules
    c) 4.148 joules
    d) 8.184 joules

18. Los animales y hongos, por requerir compuestos orgánicos reducidos para la obtención de su energía, tienen un metabolismo tipo…
    a) Fotótrofo
    b) Quimiótrofo
    c) Quimiolitótrofo
    d) Quimioorganótrofo

19. En la agricultura celular, a partir del cultivo de células, se producen diversos productos. Un ejemplo de producto celular es…
    a) Farmacéuticos, como el placlitaxel
    b) Químicos, como la vainillina
    c) Comida, como la carne *in vitro*
    d) Comida, como la ovoalbúmina

20. El cambio de entalpía describe…
    a) Los cambios de calor efectuados a presión constante
    b) Los cambios de calor efectuados en condiciones de presión cambiante
    c) Los cambios de presión en calor constante
    d) El cambio de energía libre

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Por qué se consideran a los sistemas de microorganismos como sistemas abiertos?
2. ¿Cómo se define al metabolismo?
3. ¿Cuáles son los tipos de trabajo que realizan las células metabólicamente activas?
4. ¿Por qué se considera que la termodinámica aporta información sobre el conocimiento de los seres vivos?
5. ¿Cómo se define el entorno o los alrededores de un sistema?
6. ¿Cuál es la diferencia entre una frontera adiabática y una diatérmica?
7. ¿Cómo se define a la energía cinética?
8. ¿Cómo se define a la energía potencial?
9. ¿Por qué se consideran a los virus y a los priones como sistemas biológicos?
10. ¿Cuál es el grupo de organismos más promisorio en futuras investigaciones sobre la termodinámica y por qué?
11. ¿En qué tecnologías son aplicados los estudios de los organismos extremófilos?
12. ¿Qué es la fermentación?
13. ¿Qué función tiene las enzimas en una reacción química?
14. ¿Qué es un sistema termodinámico?
15. ¿Qué es una energía renovable?
16. ¿Qué es la eco-exergía?
17. ¿Cómo es una reacción endergónica?
18. ¿Cómo es una reacción exergónica?
19. ¿Qué criterio determina si un proceso es termodinámicamente favorable?
20. ¿Qué efecto tiene la energía libre estándar de una reacción exergónica?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. b)	8. a)	15. b)
2. c)	9. a)	16. c)
3. b)	10. b)	17. a)
4. d)	11. d)	18. d)
5. b)	12. b)	19. c)
6. b)	13. c)	20. a)
7. c)	14. a)	

Respuestas de las preguntas abiertas.

1. Porque realizan transferencias de masa y energía con su ambiente.
2. Es el conjunto de reacciones químicas que definen a un organismo vivo, las cuales le permiten construir sus componentes y obtener la energía requerida para permanecer vivo.
3. Son tres tipos de trabajo: el químico (el cual involucra la síntesis de biomoléculas a partir de precursores de baja masa molecular), el de transporte (el cual mantiene la homeostasis de la célula) y el mecánico (para realizar cualquier movimiento).
4. Porque permite conocer diversos aspectos de ellos, como el desarrollo de sus funciones vitales, mientras intercambian energía y materia con el medio. Además, esta información tiene diversas aplicaciones en la tecnología y la industria.
5. Es cualquier región externa a un sistema. Es la parte del universo próximo a éste, el cual se ve afectado por los procesos que ocurren dentro del sistema.
6. Una frontera adiabática no permite el intercambio de calor entre el sistema y su entorno. Al contrario, una frontera diatérmica sí permite este intercambio.
7. Es la energía que posee un sistema como resultado de su movimiento. En este tipo de energía, todas las partes del sistema se mueven a la misma velocidad.
8. Es la energía que posee un sistema como resultado de su altura en un campo gravitacional.
9. Porque a pesar de que no están formados por células, están compuestos por biomoléculas (ADN o ARN) y proteínas. Por lo tanto, se rigen por las leyes de la termodinámica para formar sus enlaces y ensamblarse.
10. En los microorganismos. Ello debido a su amplia diversidad de metabolismos y por ello, las diversas aplicaciones potenciales que pueden tener.
11. En los procesos industriales que requieren de condiciones extremas ya sea de temperatura, presión, fuerza iónica, pH y uso de solventes orgánicos.
12. Es un proceso anaeróbico exotérmico en la que se convierten sustratos en otros productos de interés como el etanol y dióxido de carbono.
13. Disminuir la energía de activación de la reacción sin alterar los parámetros termodinámicos.
14. Es el conjunto de materia que va a ser estudiado.

15. Formas de energía limpia que provienen de formas primarias y se absorben por el ambiente para dar lugar a otras formas de energía.
16. Es la cantidad de trabajo que un sistema puede realizar cuando se encuentra en equilibrio termodinámico con su entorno.
17. Son reacciones químicas en donde el cambio de energía libre es positivo.
18. Son reacciones químicas en donde el cambio de energía libre es negativo.
19. El cambio de energía libre estándar, el cual debe ser negativo.
20. Las reacciones exergónicas permiten impulsar a las reacciones endergónicas, si la energía libre estándar global es negativa, el proceso se ve termodinámicamente favorecido.

20.11 Referencias bibliográficas

1. Amils R. (2011a) Chemolithotroph. In: Gargaud M. et al. (eds) Encyclopedia of Astrobiology. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11274-4_273
2. Amils R. (2011b) Chemoorganotroph. In: Gargaud M. et al. (eds) Encyclopedia of Astrobiology. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11274-4_274
3. Anderson, G.M. (2017). Thermodynamics of Natural Systems: Theory and Applications in Geochemistry and Environmental Science. (Third ed.) Cambridge University Press.
4. Banik, B., Das, S., & Das, M.K. (2020). Medicinal Plants with Potent Anti-inflammatory and Anti-arthritic Properties found in Eastern Parts of the Himalaya : An Ethnomedicinal Review. *Pharmacognosy Reviews*, *14*(28), 121–137. https://doi.org/10.5530/phrev.2020.14.16
5. Beal, C.M., Hebner, R.E. & Webber, M.E. (2012). Thermodynamic analysis of algal biocrude production. *Energy*, 44(1), 925-943.
6. Beltrán, L.E., Gutiérrez, F.P., Rozo, G., Campos, A.M. Díaz, R., Fajardo, G.E., Lozano, A.M., Rozo, C.D. & Valencia, D.M. (2010). *Biología: conceptos y fundamentos básicos*. Recuperado de: http://hdl.handle.net/20.500.12010/1956
7. Benaisa, S., Arhoun, B., Mail, E. & Rodriguez-Maroto, J.M. (2018). Potential of brown algae biomass as new bioabsorbent of Iron: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Materials and Environmental Science,* 9(7), 2131-2141.
8. Brebbia, C.A. (Ed.). (2012). *Ecodynamics: The prigogine Legacy*. Wessex Institute of Technology Press.
9. Buckley, M., Wall, J. (2006). Microbial energy conversion. American Society for Microbiology. California. 22 p. Disponible en https://www.osti.gov/servlets/purl/895093
10. Cárdenas M.L. & Cornish-Bowden A. (2011) Metabolism (Biological). In: Gargaud M. et al. (eds) Encyclopedia of Astrobiology. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11274-4_963
11. Çengel, Y.A., Boles, M.A., & Kanoğlu, M. (2019). *Termodinámica* (9th ed.). McGraw-Hill Global Education Holdings, LLC.
12. Chang, R. (2008). *FISICOQUÍMICA para las ciencias químicas y biológicas* (Tercera ed). McGraw-Hill Interamericana.
13. Córdova Frunz, J.L. (2013). La química y la cocina. Fondo de Cultura Económica. México.
14. Dewick, P.M. (2009). *Medicinal Natural Products A Biosynthetic Approach* (3rd ed.). John Wiley & Sons, Ltd.
15. Engel, T. (2007). *Introducción a la Fisicoquímica: Termodinámica* (L.M.C. Castillo (ed.); Primera ed). Pearson Educación, México.
16. Gomez F. (2014) Metabolic Diversity. In: Amils R. et al. (eds) Encyclopedia of Astrobiology. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27833-4_961-2
17. Huang, J., Khan, M.T., Perecin, D., Coelho, S.T., & Zhang, M. (2020). Sugarcane for bioethanol production: Potential of bagasse in Chinese perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *133*, 110296. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110296

18. Jørgensen, S.E., & Nielsen, S.N. (1998). Thermodynamic Orientors: Exergy as a Goal Function in Ecological Modeling and as an Ecological Indicator for the Description of Ecosystem Development. In *Eco Targets, Goal Functions, and Orientors* (pp. 63–86). https://doi.org/10.1007/978-3-642-58769-6_5
19. Khani, M.H. (2011). Uranium biosorption by *Padina* sp. algae biomass: kinetics and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research International,* 18(9),1593-605.
20. Khani, M.H., Pahlavanzadeh, H. & Alizadeh, K. (2012). Biosorption of strontium from aqueous solution by fungus *Aspergillus terreus*. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 2408-2418.
21. Lal, M.A. (2018). Concepts in Metabolism. In: Bhatla, S.C. & Lal, M.A. (eds) *Plant Physiology, Development and Metabolism*. Springer Nature Singapore Pte Ltd.
22. Lee, K.Y., Kim, K.W., Chung, D.Y., Lee, E.H., Lee, S.Y., Moon, J.K. (2014). Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution by biomass of brown algae *Laminaria japonica*. *Water Science Technology*, 70(1), 136-143.
23. Lehninger, A.L. (2005). *Principios de bioquímica* (4a ed.). Omega.
24. Lenzen, M. (2008). Life cycle energy and greenhouse gas emissions of nuclear energy: A review. *Energy Conversion and Management*, *49*(8), 2178–2199. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.01.033
25. Locey, K.J. & Lennon, J.T. (2016). Scaling laws predict global microbial diversity. *PNAS*, 113(21), 5979-5975. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1521291113
26. Mora, C., Tittensor, D.P., Adl, S. Simpson, A.G.B. & Worm, B. (2011). How many species are there on Earth and in the ocean? *PLOS Biology*, 9(8), e1001127. doi:10.1371/journal.pbio.1001127
27. Nautiyal., P., Subramanian, K.A. & Dastidar, M.G. 2014. Kinetic and thermodynamic studies on biodiesel production from *Spirulina platensis* algae biomass using single stage extraction–transesterification process. *Fuel*, 135, 228-234.
28. Norrby, E. (2011). Prions and protein-folding diseases (Review). *Journal of Internal Medicine*, 270, 1-14. https://doi.org/10.1111/j.1365-2796.2011.02387.x
29. Oliart-Ros, R.M., Manresa-Presas, A., & Sánchez-Otero, M.G. (2016). Utilización de microorganismos de ambientes extremos y sus productos en el desarrollo biotecnológico. *Ciencia UAT*, II (I), 79-90.
30. Panwar, N.L., Kaushik, S.C., & Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *15*(3), 1513–1524. https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037
31. Rischer, H., Szilvay, G.R., & Oksman-Caldentey, K-M. (2020). Cellular agriculture. Industrial biotechnology for food and materials. *Current Opinion in Biotechnology*, 61, 128-134. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.12.003
32. Schiraldi, C., & De Rosa, M. (2014). Mesophilic organisms. In: Drioli E., Giorno L. (eds) Encyclopedia of Membranes. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_1610-2
33. Shijie, L. (2013). Bioprocess Engineering Kinetics, Biosystems, Sustainability, and Reactor Design. (First ed). Elsevier B.V.
34. Torres, E. & Méndez Albores, A. (2014). Biocatálisis ambiental: detección, cuantificación y tratamiento de contaminantes emergentes. Compartiendo Ciencia 1. Disponible en: https://icuap.buap.mx/sites/default/files/revista/2014/01/biocatalisis.pdf
35. U.S. Department of Energy (2021). *Energy Sources*. https://www.energy.gov/science-innovation/energy-sources.
36. Wang, X., Wang, T., Zheng, C., Shen, Y. & Lu, X. (2017). Isotherms, thermodynamic and mechanism studies of removal of low concentration uranium (VI) by *Aspergillus niger*. *Water Science and Technology*, 75(12), 2727-2736.
37. Willey, J.M., Sherwood, L.M. & Woolverton, C.J. (2017). Prescott`s Microbiology. McGraw Hill Education. New York.

Capítulo 21

Consideraciones Termodinámicas en el Proceso de Generación de Hidrocarburos

Demetrio Marcos Santamaría Orozco
Javier Arellano Gil
Marco Antonio Navarro Aguilar
Leticia Sánchez Guillén

Sumario

21.1 Introducción
21.2 Procesos de sedimentación y acumulación de la materia orgánica
21.3 Materia orgánica
21.4 Los kerógenos y sus transformaciones
21.5 Procesos de generación de hidrocarburos
21.6 Termodinámica y generación de hidrocarburos
21.7 Pirólisis
21.8 Conclusiones
21.9 Autoevaluación
21.10 Referencias bibliográficas

21.1 Introducción

En el ámbito energético y como materia prima, los hidrocarburos han tenido gran trascendencia en el desarrollo de la sociedad desde finales del siglo XIX. Sus propiedades y múltiples usos han determinado e impulsado el desarrollo tecnológico e industrial, ya sea en el hogar, en el transporte, generación de electricidad y calor. No obstante, también han afectado al medio ambiente por contaminación.

El consumo energético en todo el mundo está basado, primordialmente en el empleo de combustibles fósiles (más del 75% en el 2022), basta con solo observar el gran y creciente número de automóviles en las calles y de los innumerables viajes en avión, para percatarnos de la fuerte dependencia que tenemos con respecto a la producción y usos del petróleo. La relación humana con el petróleo va más allá de la sola cuestión energética, puesto que hay múltiples productos derivados del petróleo, elaborados por la petroquímica, que han servido a la sociedad de diversas maneras.

El origen del petróleo y la termodinámica están fuertemente ligados: para que la materia orgánica contenida en las rocas generadoras ubicadas en el subsuelo de una cuenca sedimentaria se convierta en **kerógeno**, se requieren presiones litostáticas (de sobrecarga) entre 0 y 300 [bar] y temperaturas máximas de 50-70 [°C]. Esta etapa es conocida como **diagénesis** y durante ella, también es producido un reducido volumen de metano biogenético y dióxido de carbono. Al incrementarse la presión y la temperatura se forma el aceite y gas, que, se explotan en los yacimientos convencionales y no convencionales. Estos productos se forman en rangos de temperatura para el gas, entre 50 y 225 [°C] en la etapa de **catagénesis**, mientras que para el aceite (fracción líquida) se requieren de temperaturas entre 60 y 175 [°C]; además, la presión litostática, oscila entre 300 y 1500 [bar], cuando la roca generadora está enterrada en profundidades entre 1500 y 8000 [m]. Conforme el sepultamiento se incrementa y la temperatura está entre 225 y 315 [°C], la materia orgánica residual es transformada en metano en la etapa **metagénesis** (la probabilidad de que se formen yacimientos a esas profundidades es baja, sobre todo porque la porosidad de las rocas disminuye considerablemente). Cuando el sepultamiento de la roca generadora es mayor a los 10-12 [km], inicia el proceso de metamorfismo, el cual produce meta-antracita y, finalmente, grafito.

21.2 Procesos de sedimentación y acumulación de la materia orgánica

A nivel mundial, las provincias productoras de petróleo no tienen una distribución espaciotemporal aleatoria, puesto que se encuentran en cuencas sedimentarias con columnas estratigráficas con espesores preservados mayores a 1.5 [km] (Klemme y Ulmishek, 1991). La presencia de hidrocarburos está supeditada a regiones específicas alrededor del mundo y es resultado de la superposición de varios factores como la evolución tectónica de la región, el clima, la estratigrafía, la paleontología, la geomorfología, la geoquímica, y la termodinámica, entre otros. Una cuenca sedimentaria es una depresión de la corteza terrestre donde la relación del aporte de sedimentos con respecto al espacio de acomodo es tal, que permite la acumulación de sedimentos por largos periodos; asimismo, la subsidencia y la tasa de sedimentación son factores fundamentales en la generación de hidrocarburos, en virtud de que determinan gran parte de la historia de sepultamiento de las rocas generadoras en la cuenca, el cual, junto con el flujo de calor y el gradiente geotérmico regional, determinan los posibles escenarios sobre las condiciones de presión y temperatura que modifican a la materia orgánica y los sedimentos.

Los precursores orgánicos de una roca sedimentaria están supeditados a la historia geológica en su momento de depósito; es decir, conforme atravesamos una columna geológica de tiempo, de lo más antiguo a lo más reciente, o viceversa, identificamos condiciones climáticas que, por lo general, son peculiares de cada unidad. Esta condición restringe la formación y existencia de ciertos organismos a través del tiempo, por lo que subsisten asociaciones de materia orgánica particulares de unidades específicas de tiempo que, igualmente, tienen implicaciones con los procesos termodinámicos. En la Fig. 21.1 aparecen tres secciones que esquematizan las principales asociaciones de materia orgánica de conformidad con su

momento de depósito. La sección “a” muestra las asociaciones del Cámbrico hasta el Silúrico. Observamos que en ella no existen plantas continentales superiores. Las asociaciones del inciso “b” van del Devónico hasta el Jurásico y reconocemos en ella una mayor riqueza orgánica (plantas continentales). El inciso “c”, representa el periodo que va del Cretácico hasta el Reciente, y contiene un importante aporte de flora continental. Es notorio que existen visibles diferencias bioquímicas entre la flora correspondiente a los dos últimos incisos. En general, concurren 3 tipos de asociaciones de la biomasa relacionadas con la generación de hidrocarburos (Tissot y Welte, 1984):

- Remanentes de algas, zooplancton, microorganismos (principalmente bacterias) y macroorganismos.
- Remanentes de plantas superiores fuertemente degradadas, parcialmente oxidadas y profundamente alteradas por los microorganismos.
- Remanentes de plantas superiores con poca o moderada alteración.

“Evidentemente, existe la posibilidad de combinaciones entre estas asociaciones naturales, especialmente por la adición de plantas superiores terrestres a los sedimentos marinos cercanos a las playas” (Tissot y Welte, 1984). Conviene aclarar que “el depósito de sedimentos ricos en materia orgánica es un hecho inusitado en la naturaleza; es decir, no es un fenómeno extensivo ya que tiene baja probabilidad” (Ortuño-Arzate, 2009) (Klemme y Ulmishek, 1991).

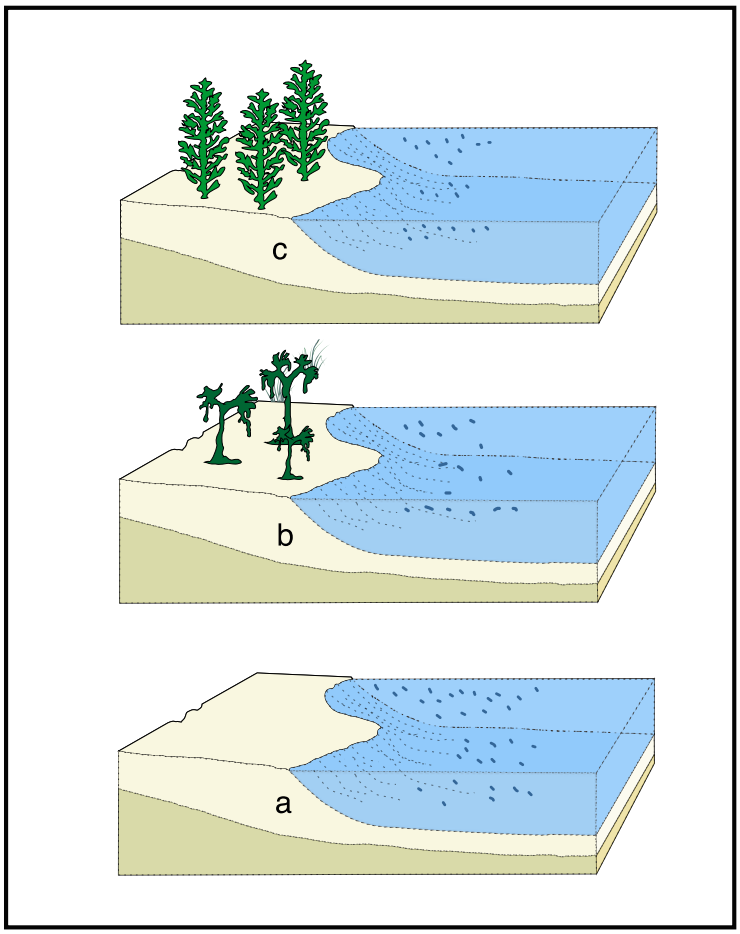


Figura 21.1. Principales asociaciones naturales de materia orgánica durante la historia geológica (figura modificada de Tissot & Welte, 1984).

La materia orgánica contenida en los sedimentos de grano fino constituye la primera fase en la línea evolutiva de los hidrocarburos desde que ocurre la sedimentación, puesto que este material orgánico heredará la calidad y características genéticas a los posteriores compuestos orgánicos. El aporte orgánico se verá beneficiado por ambientes sedimentarios y climáticos que propicien la proliferación de vida y que, por lo regular, corresponden a zonas cálidas o tropicales y de aguas tranquilas.

En las primeras etapas de acumulación son propicios los ambientes acuosos de baja energía hidrodinámica para que la materia orgánica no se oxide y sea depositada en condiciones anóxicas y reductoras. Así mismo, es necesario considerar la granulometría de los sedimentos: arcillas, carbonatos y siliciclásticos o una combinación de las anteriores, todas de grano muy fino.

Las siguientes etapas, la baja energía y el transporte-sedimentación propician la precipitación de los granos y la de los organismos que viajan de forma suspendida en el fluido, así mismo, se tienen condiciones que favorecen la preservación de los organismos.

21.3 Materia orgánica

La materia orgánica es componente esencial en los procesos de generación de petróleo; sin embargo, su sola presencia puede ser insignificante sino muestran cierta concentración, calidad y volumen. Para que ocurra la concentración y acumulación de materia orgánica en los sedimentos, se requieren condiciones óptimas, balanceadas entre el nivel de energía en un cuerpo de agua y la tasa de sedimentación. Se considera que un sedimento rico en materia orgánica es aquel que contiene más de 1.0% en su constitución (Peters y Casa, 1994).

La materia orgánica, junto con las variaciones en las condiciones de presión y temperatura a través del tiempo, constituyen los principales controles del tipo y proporción de los productos obtenidos durante los procesos de generación y almacenamiento. La materia orgánica que contienen los sedimentos acumulados en una cuenca sedimentaria es la responsable de la herencia genética y define el tipo de kerógeno a formar. La materia orgánica está constituida por cinco elementos químicos llamados CHONS: carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S), y trazas de vanadio (V) y níquel (Ni), elementos integrados en los distintos organismos tanto marinos como continentales.

En la naturaleza se logran sintetizar compuestos orgánicos con distintas características, que constituyen la materia orgánica de donde deriva el petróleo. Son cuatro los más importantes: carbohidratos, lípidos, lignina y, proteínas.

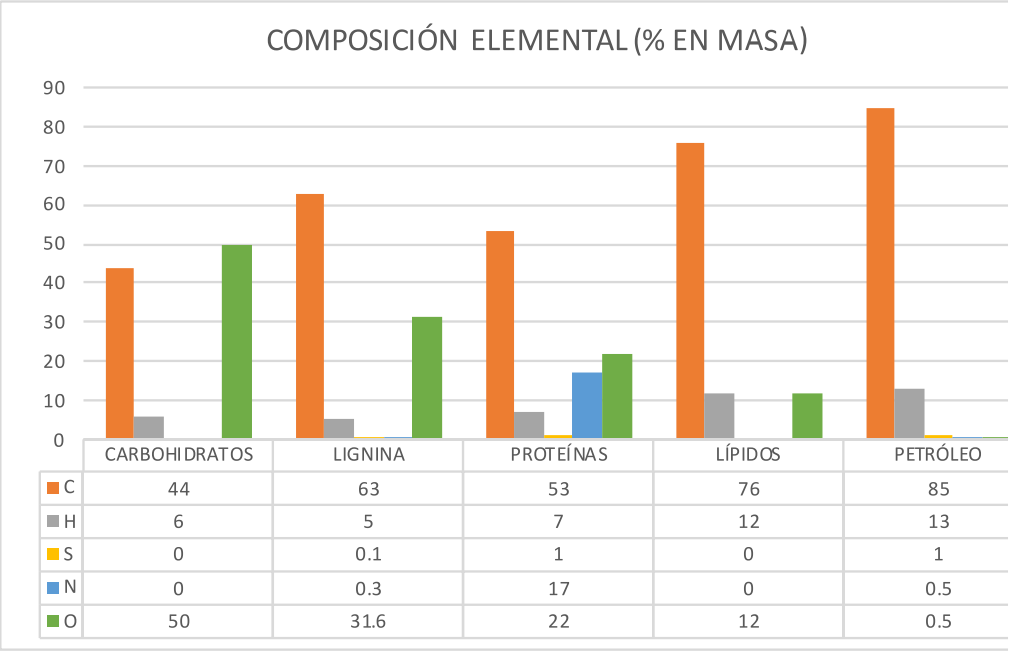
Carbohidratos: Biopolímeros formados por C, O e H, integran los compuestos básicos de las estructuras de soporte en las plantas, de tejidos animales; fungen, igualmente como almacén de la energía aprovechada durante el metabolismo, proceso liberador de moléculas de dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). Este grupo está configurado por cadenas de carbono de 3 a 7 átomos, e incluye a los monosacáridos (azúcares simples, como la glucosa), a los disacáridos (sacarosa) y a los polisacáridos (celulosa) (Tissot y Welte, 1984).

Proteínas: Polímeros formados a partir del arreglo ordenado de largas cadenas de aminoácidos llamados polipéptidos. Debido a tal diversidad, existen estructuras proteínicas que cumplen con diferentes funciones biológicas en la naturaleza. Pueden actuar como enzimas, como transportadoras, como reguladoras (ejemplo: la insulina), como sustancias de almacenamiento o bien como proteínas estructurales o de defensa. Están constituidas, básicamente, por C, H, O, N y, con frecuencia, por S. Representan una cantidad considerable de biomasa en la Tierra y en los organismos llegan a constituir hasta un 50% de su peso en seco (Leeuw y Largeau, 1993).

Lípidos: Sustancias sintetizadas bioquímicamente, insolubles en agua. Abarcan la grasa animal, los aceites vegetales y las ceras, que aparecen en los recubrimientos superficiales de las hojas. Desde el punto de vista fisiológico poseen una gran capacidad calorífica, por lo que sirven como almacén de energía en animales y plantas. Así mismo, debido a su naturaleza anfifílica o anfipática, generan bicapas en presencia de agua. De este modo, constituyen estructuralmente parte esencial de las membranas celulares: conforme la cadena aumenta en tamaño predominan las moléculas impares de carbonos acrecentando la fracción apolar de la molécula (Tissot y Welte, 1984).

Ligninas: Polímeros orgánicos sintetizados únicamente por plantas vasculares terrestres, cuya principal función es estructural en la formación de las paredes celulares, otorgando resistencia e impermeabilidad a la planta. "Las ligninas se distribuyen universalmente en los tejidos leñosos de las gimnospermas y angiospermas. De hecho, se encuentran en casi todas las plantas, incluidas las especies herbáceas y los grupos primitivos como los helechos." (Isherwood, 1965), (Goodwin y Mercer, 1972) (Ragan, 1984), (Stafford, 1988). "Las ligninas son relativamente resistentes a las degradaciones microbianas y se ven afectadas por un conjunto más reducido de microorganismos que los otros biopolímeros principales, como los polisacáridos" (Kirk, et al. 1980), (Odier y Rouau, 1985), (William, et al. 1986), (Kirk y Farrel, 1987), (Stafford, 1988). "Debido a su relativamente alta estabilidad química y resistencia a las degradaciones microbianas, las ligninas pueden resistir la diagénesis temprana y tienen buenas posibilidades de ser preservadas" (Hatcher, et al. 1982), (Saiz-Jiménez y Leeuw, 1986), (Orem y Hatcher, 1987), (Hatcher y Spiker, 1988). "Está bien documentado que las partes integrales de las macromoléculas de lignina se pueden incorporar a la materia orgánica fósil. Según los estudios de degradación química, se produce una cantidad sustancial de ligninas intactas en algunos kerógenos y carbones que comprenden una gran contribución de plantas superiores" (Mycke y Michaelis, 1986).

La gráfica 21.1 evidencia la estrecha relación entre la composición generalizada del petróleo respecto a los compuestos orgánicos sintetizados por los organismos durante su vida. La procedencia y naturaleza de la materia orgánica son decisivos en la preservación y posterior composición de los hidrocarburos.



	CARBOHIDRATOS	LIGNINA	PROTEÍNAS	LÍPIDOS	PETRÓLEO
C	44	63	53	76	85
H	6	5	7	12	13
S	0	0.1	1	0	1
N	0	0.3	17	0	0.5
O	50	31.6	22	12	0.5

Gráfica 21.1. Composición elemental generalizada de los principales biopolímeros y del petróleo. Información tomada de (Landes, 1951).

21.3.1 Naturaleza de la materia orgánica

En un depósito de sedimentos y materia orgánica en la cuenca sedimentaria es necesario considerar la procedencia de los materiales; no sólo la de las plantas superiores continentales, sino también la de los organismos existentes en los medios oceánicos, como el plancton y el bento, puesto que constituyen un aporte importante. Conforme las características bioquímicas del ambiente, los organismos emplean diferentes elementos y mecanismos para adaptarse al medio, por lo que en la flora se presentan diferencias bioquímicas en su estructura dependiendo de los diferentes medios de los que provienen. De acuerdo con Tissot y Welte (1984) "En general, la materia orgánica depositada en un medio marino o lacustre proviene de las asociaciones naturales de flora y fauna que se han mezclado y homogeneizado por los procesos naturales de sedimentación (en los ríos y corrientes marinas) y por la actividad microbial". A su vez, las cuencas o zonas bajas intracontinentales, que limitan con los continentes, pueden recibir, ocasionalmente, materia orgánica abundante procedente de plantas terrestres superiores.

21.4 Los kerógenos y sus transformaciones

Conforme los sedimentas y la materia orgánica son depositados en una cuenca sedimentaria, estos materiales se reacomodan dentro de la secuencia estratigráfica y alcanzan, en una primera etapa, profundidades someras, generando cambios de presión, y de temperatura, perdida de agua y disminución del oxígeno disuelto. Las estructuras moleculares de la materia orgánica comienzan a ser inestables y la biomasa microbial de los sedimentos inicia el proceso de degradación temprana de los biopolímeros, liberando CO_2 y H_2O. En esta fase puede haber generación de hidrocarburos gaseosos correspondientes con gas biogénico (metano). Este proceso concuerda con la diagénesis y, al final de ésta, conforme los sedimentos y la materia orgánica llegan a mayores profundidades, la fracción suelta de los sedimentos inicia su reacomodo y consolidación, dando origen a una roca sedimentaria de grano fino, albergando a la sustancia precursora de los hidrocarburos, es decir, ***"kerógeno".***

El **kerógeno** corresponde con la fracción de la materia orgánica insoluble en ácidos, bases y solventes orgánicos (el bitumen pertenece a la parte soluble). Es el primer resultado obtenido de la degradación de la materia orgánica preexistente, macromolécula precursora del petróleo y del gas. Así mismo, equivale a una estructura policondensada que se forma en condiciones moderadas de temperatura y presión de los sedimentos jóvenes y metaestables (Tissot y Welte, 1984).

En la Fig. 21.2 se ilustran las proporciones relativas de la materia orgánica diseminada en las rocas generadoras y de sus posteriores transformaciones. "El kerógeno es la forma más importante del carbono orgánico en la Tierra. Es 1000 veces más abundante que el carbón, junto con el petróleo de los yacimientos y 50 veces más abundante que el bitumen y otros petróleos dispersos en las rocas que no forman yacimientos" (Hunt, 1972).

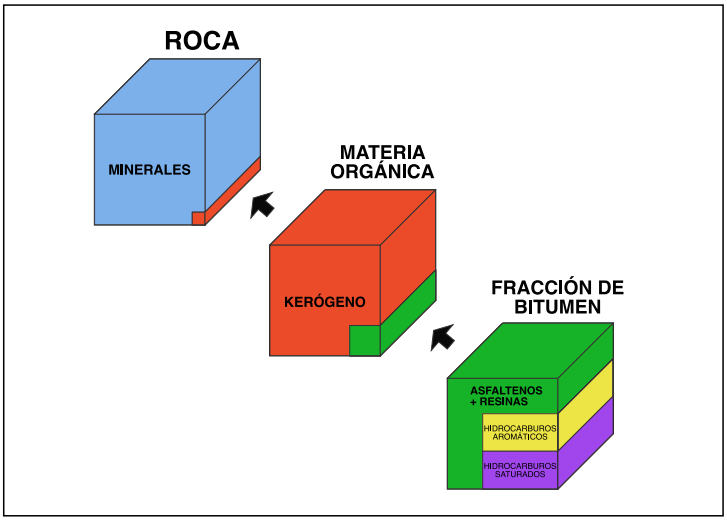


Figura 21.2. Composición de la materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias antiguas. (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

El carbón se ha clasificado en sapropélico y húmico. La materia orgánica del primero produce aceite como efecto del aumento en la temperatura, mientras que la materia orgánica del segundo, bajo las mismas condiciones, produce, primordialmente gas; además, de carbón. El desarrollo de técnicas microscópicas, geoquímicas y paleontológicas ha permitido la identificación de los componentes esenciales en la estructura de este policondensado, también presente en el kerógeno. El carbón y el kerógeno están constituidos, básicamente, por **macérales**.

Los **macérales** son fragmentos orgánicos diseminados que proporcionan información sobre la naturaleza del material constitutivo, así como del grado de evolución/degradación del carbón y del kerógeno. Los principales **macérales** son:

Vitrinita: Material de amplia distribución, procedente de organismos de diferentes ambientes sedimentarios, por su mayor presencia forma parte de muchos kerógenos. Su origen está asociado con plantas continentales superiores. “Es el componente principal del carbón y posee características como buen generador de gas, aunque con limitado potencial para generar aceite o condensado” (Ortuño-Arzate,2009). Dada su abundante distribución y por sus propiedades ópticas, ha sido utilizada ampliamente como indicador de madurez térmica, la cual se expresa en porcentajes de reflectancia que van de 0 a 0.5% durante la diagénesis, de 0.5 a 2% en la catagénesis y del 2 al 4% en la metagénesis (Teichmüler, 1982).

Leptinita: Material derivado, principalmente de los componentes lipídicos de las algas, después de que ocurre la degradación por hongos y bacterias (parcial). Resulta alterada por la descomposición, la condensación y la polimerización. Los depósitos abundantes en leptinita son típicamente de color oscuro, finamente laminados o sin estructura y ricos en carbono orgánico total. Comúnmente se forman en lagos y lagunas, en algunos casos, es un componente importante en la materia orgánica de los ambientes marinos. Relativamente rica en hidrógeno, presenta, una alta relación H/C. Posee un bajo contenido de oxígeno y una baja relación O/C. Las rocas generadoras ricas en leptinita cuentan con un notable potencial generador de petróleo de buena calidad (Einsele, 1992).

Exinita: Material proveniente de restos de plantas membranosas, relativamente resistentes, como las esporas, el polen, la cutícula de las hojas, las resinas y las ceras principalmente; estas partículas de plantas proceden de zonas continentales, de lagos y del océano (dinoflagelados y fitoplancton, por ejemplo). Si se acumulan en lagos y pantanos pueden convertirse en variedades de carbón. La **exinita** tiene un alto contenido de H, sobresaliente en la relación H/C, aunque inferior a la **leptinita** y tiene un contenido medio

de O de la relación O/C. Las rocas generadoras ricas en exinita tienen un buen potencial generador de petróleo, condensado y gas húmedo (Einsele, 1992).

Amorfinita: Material constituido por materia orgánica de componentes amorfos o conformado de partículas orgánicas muy pequeñas conservadas en la secuencia sedimentaria. Incluye una amplia gama de componentes de origen primario y secundario. La formación y preservación de kerógeno amorfo es evaluado como un complejo proceso que implica la degradación de la materia orgánica sometida a una combinación de condiciones aeróbicas y anaeróbicas. Debido a su tamaño y concentración, la composición química del material orgánico amorfo varía considerablemente: desde materiales ricos en hidrógeno hasta materiales pobres en ese elemento (Senftle, et al. 1993).

Inertinita: Sustancia que incluye toda la materia orgánica de plantas marinas o terrestres, como restos de escombros estructurados, predominantemente tejidos leñosos y cuerpos fúngicos, así como cantidades pequeñas de esporas carbonizadas, algas, cutículas y, resinas que han sido sumamente alteradas térmicamente y en algunos casos, resedimentadas (Senftle, et al. 1993). Presenta una alta oxidación y/o niveles altos de carbonización. Exhibe también un bajo contenido de hidrógeno y representa un potencial prácticamente nulo para la generación de petróleo o gas (Einsele, 1992).

21.4.1 Tipos de kerógeno

A partir del uso de métodos ópticos y estudios fisicoquímicos se han reconocido y clasificado cuatro tipos de kerógeno, cada uno con origen e historia genética particular. Los trabajos en laboratorio han permitido la cuantificación de las relaciones atómicas H/C y C/O que establecieron otra forma de identificar cada tipo de kerógeno y su posible potencial en la generación de hidrocarburos. Estas relaciones atómicas fueron la pauta de Van Krevelen (1961) para diseñar sus diagramas, en los cuales es posible observar el grado y el trayecto en la evolución de este geopolímero. En el trabajo de Tissot y Welte (1984), está documentado que “mediante el uso de los diagramas desarrollados por Dirk Willen Van Krevelen se reconocen tres tipos de kerógeno sobre la base de su composición elemental a los cuales se les atribuye un significado genético” (Chilingar, et al. 2005). En la Fig. 21.3 se muestra la relación H/C y O/C y la generación de hidrocarburos a partir de tres tipos de kerógeno.

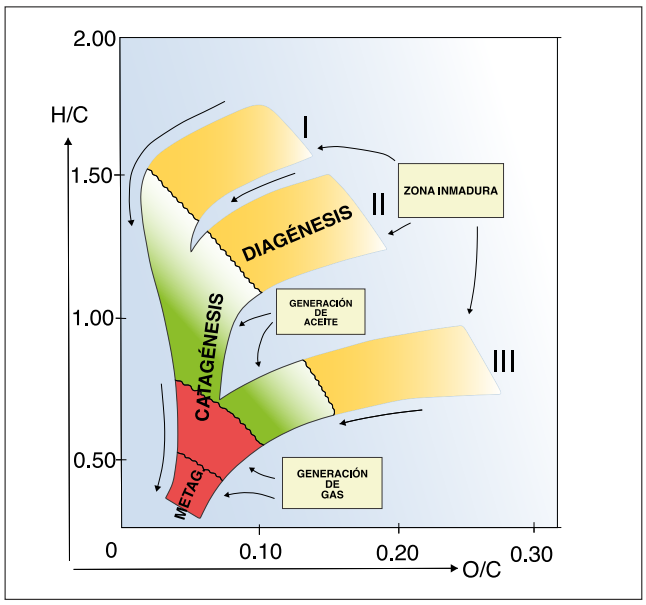


Figura 21.3. Evolución y clasificación de cada uno de los diferentes tipos de kerógeno mediante el diagrama de Van Krevelen, donde se muestran las relaciones atómicas H/C y O/C conforme se transforma el kerógeno (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

"La composición del kerógeno puede cambiar lateral o verticalmente en una roca generadora, así como las facies composicionales cambian, por lo que se deben estudiar diversas muestras representativas" (Hunt, 1995).

Kerógeno tipo I: Este tipo dispone de los valores más elevados en la relación atómica H/C; de igual manera, posee alta concentración de lípidos como "resultado de la acumulación selectiva de materia algal o bien por la degradación severa de la materia orgánica diferente de los lípidos y las ceras microbiales" (Tissot y Welte, 1984). En rocas generadoras inmaduras, presenta los valores más altos de H. Es un tipo de kerógeno de baja ocurrencia, de buena calidad y cuando madura, genera aceite. Resulta de la materia orgánica depositada, básicamente, en ambientes lacustres y eventualmente, en hábitats marinos.

Kerógeno tipo II: Este tipo está relacionado, principalmente, con depósitos en cuencas y plataformas marinas, en los que se han acumulado mezclas de fitoplancton, zooplancton y microorganismos en condiciones reductoras, además de material sapropélico y material vegetal derivado de plantas superiores terrestres (Bjorlykke K., 2010). Posee relaciones atómicas H/C menores a las presentadas por el tipo I, pero siguen siendo elevadas en muestras inmaduras. El potencial de generación del tipo II es menor al del tipo I; no obstante, es el que tiene mayor presencia en la formación de los yacimientos petroleros. Su potencial genético está ligado con la generación de aceite y gas; cuando su contenido de azufre orgánico es alto, es conocido como tipo IIS (Tissot y Welte, 1984).

Kerógeno tipo III: Este tipo es de material húmico se deriva de la materia orgánica de las plantas terrestres superiores, como la lignina, los taninos y la celulosa. Su relación atómicas H/C es baja, mientras que la relación O/C es alta, reflejo de la composición de la materia vegetal precursora, ubicada, predominantemente, en ambientes de pantanos y marismas. Al madurar térmicamente, éste kerógeno genera abundante agua, CO_2 y metano (CH_4). La mayoría de los carbones tienen una composición y estructura similar al kerógeno tipo III. Genera preferentemente gas, pueden producir cantidades menores de condensados (Bjorlykke K. , 2010).

Kerógeno tipo IV: Este tipo comprende, sobre todo, restos opacos negros, mayoritariamente compuestos del maceral inertinita, con pequeñas cantidades de vitrinita. Esto sustenta por qué no tiene potencial para la generación de hidrocarburos, (aceite o gas). Algunos geoquímicos ni siquiera lo consideran como un verdadero kerógeno. Se forma a partir de materia orgánica, esencialmente vegetal, severamente oxidada o quemada, así como, retrabajada, y cualquier tipo de materia orgánica térmicamente madurada (Killops y Killops, 2005).

21.5 Procesos de generación de hidrocarburos

El kerógeno presenta diversos cambios durante su estado evolutivo, conforme aumenta la profundidad y el sepultamiento. Particularmente, cuando ocurre un aumento de temperatura, el cual origina reordenamiento progresivo de sus moléculas. Estas etapas son llamadas **diagénesis, catagénesis y metagénesis** (Horsfield y Rulkötter, 1994). En la Fig. 21.4 se muestra un esquema general de la formación de hidrocarburos como función del sepultamiento de la roca generadora. Las profundidades solamente son indicativas y corresponden a un promedio en las rocas generadoras del Mesozoico y Paleozoico. Las profundidades reales varían en cada cuenca, de acuerdo con las condiciones geológicas particulares: tipo de kerógeno, historia de sepultamiento, gradiente geotérmico, etc." (Tissot y Welte, 1984).

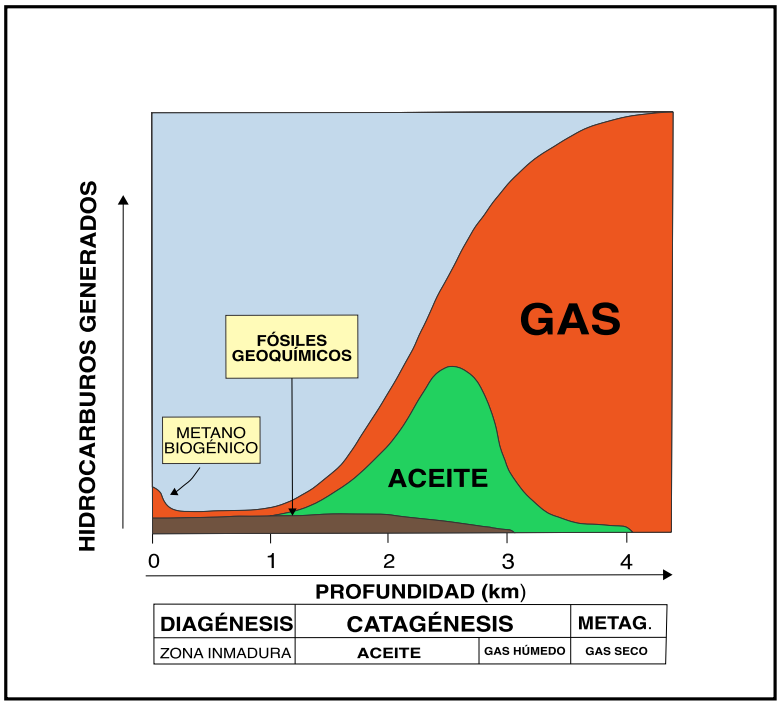


Figura 21.4. Diagrama ilustrativo de los principales productos generados en las diferentes etapas de formación de hidrocarburos (Figura modificada de Tissot y Welte ,1984).

21.5.1 Diagénesis

Esta etapa está referida a lo que ocurre con los sedimentos jóvenes y con la materia orgánica inmadura contenida en ellos, cuando la masa microbial comienza la degradación de los biopolímeros constituyentes de los seres vivos. Las primeras reacciones son de **polimerización** y las subsiguientes de **insolubilización**.

En esta fase evolutiva los sedimentos jóvenes y la materia orgánica se encuentran sometidos a condiciones de presión y temperatura de baja magnitud, de manera que alcanzan valores que varían en un rango de temperatura ambiente, hasta 50-70 [ºC], aproximadamente, y niveles de presión litostática entre 0 y 300 [bar] (la presión atmosférica, a nivel medio del mar, corresponde con 1 [bar]).

Durante esta etapa puede haber generación de gas biogénico (resultado de la descomposición de la materia en ambientes reductores) y expulsión de CO_2 y H_2O. Al concluir esta etapa es alcanzada la consolidación de los sedimentos en una roca sedimentaria de grano fino que contiene al geopolímero precursor de los hidrocarburos; es decir, se forma el **kerógeno**. La madurez que le corresponde, medida con el índice de reflectancia de la vitrinita (R_o), es entre 0.2 y 0.5%.

Como consecuencia de los bajos niveles de energía de activación requeridos en la ruptura de los enlaces azufre-carbono, la presencia del S funge como catalizador en la cinética de las reacciones de degradación del kerógeno, lo cual ha permitido clasificar, mediante subclases, sus distintos tipos, de conformidad con la velocidad de reacción, evento íntimamente relacionado con el enriquecimiento elemental de azufre en cada una de las subclases definidas. Existe un fuerte vínculo entre la naturaleza de la matriz rocosa de la roca generadora y el contenido de azufre incorporado a los distintos tipos de kerógeno, por lo que el azufre reacciona con el hierro disponible para formar sulfuros en las rocas generadoras clásticas de grano fino, mientras que, en las rocas carbonatadas, el azufre es, en gran medida, incorporado al kerógeno.

21.5.2 Catagénesis

Esta etapa de transformación del kerógeno es la más importante, desde el punto de vista económico, pues en ella se tiene la principal generación de hidrocarburos líquidos, así como de importantes cantidades de gas; la degradación microbial registrada es prácticamente nula y el continuo sepultamiento (con espesores que, generalmente, van más allá de los 1.5 [km]) origina cambios de presión y de temperatura que adquieren gran relevancia, puesto que, propician el "**crackeo**" primario de algunas moléculas del kerógeno. "La generación de petróleo es, por lo tanto, una consecuencia de la estructura del kerógeno que intenta alcanzar el equilibrio termodinámico a medida que la temperatura y la presión aumentan durante el sepultamiento. La cantidad y composición del petróleo generado depende de la cantidad y composición de la materia orgánica incorporada en el kerógeno" (Killops y Killops, 2005). "La principal modificación inorgánica se refiere a la compactación de la roca: el agua continúa siendo expulsada, la porosidad y la permeabilidad disminuyen de manera notable y la salinidad normal del agua intersticial aumenta pudiendo llegar cerca de la saturación" (Tissot y Welte, 1984). En esta fase se alcanzan temperaturas variantes en un rango que oscila entre 50-70 [ºC] y 170-225 [ºC] y niveles de presión que van de los 300 a 1500 [bar]. La máxima generación de aceites ocurre a aproximadamente 100 [ºC].

Mediante el arreglo progresivo de las moléculas a nuevas condiciones de equilibrio "el kerógeno llega a producir, primeramente, petróleo líquido y, en un momento subsecuente, gas húmedo y condensado. Tanto el aceite como los condensados incluyen cantidades considerables de metano" (Tissot y Welte, 1984).

Los aceites contienen cantidades variables de gases disueltos y, de manera similar, los gases pueden contener porciones cambiantes de hidrocarburos disueltos que normalmente serían líquidos. El término "**condensado**" (o **condensado de gas**) es aplicado a los hidrocarburos líquidos que se condensan de la fase gaseosa en la superficie, durante la recuperación comercial. Los hidrocarburos gaseosos comprenden compuestos C_1 a C_4 y, los hidrocarburos líquidos $\geq C_5$ (Killops y Killops, 2005). Es imprescindible destacar que la generación de hidrocarburos corresponde con una R_o entre 0.5% y 2 %.

21.5.3 Metagénesis

Es la última etapa en la generación de hidrocarburos, acontece a grandes profundidades y en ella la materia orgánica es sometida a altos niveles de presión y temperatura. En esta fase la materia orgánica remanente de la etapa anterior (no inerte) es transformada en gas seco (metano), principalmente por el **crackeo** secundario continuo del aceite. Se desarrolla a temperaturas superiores a las de la catagénesis, de 170-225 [°C], hasta los 315 [ºC], acompañada por una constante generación de gas metano la cual puede continuar a mayores temperaturas. Presenta valores de R_o entre 2 y 4%. Después de esta etapa comienza el metamorfismo.

21.6 Termodinámica y generación de hidrocarburos

21.6.1 Cinética del kerógeno

La materia orgánica contenida en las rocas de grano fino es la responsable de la generación de hidrocarburos, sean sólidos, líquidos o gaseosos. Tal inducción está vinculada con el ciclo de vida de los diferentes organismos precursores existentes durante la historia geológica. Este material orgánico, de conformidad con su procedencia, presenta distintos niveles de concentración de las diversas macromoléculas constitutivas de los **biopolímeros**. Ejemplifica este funcionamiento de la naturaleza, la necesidad de incorporación de lignina y celulosa en las estructuras de las plantas terrestres superiores, es decir, macromoléculas que actúan como soporte y resistencia a la estructura molecular de la planta, ausentes en otros tipos de flora. La degradación subsecuente produce, básicamente, hidrocarburos ligeros (metano, sobre todo, en virtud de la desintegración de cadenas cortas) y una cantidad pequeña de aceite,

dependiendo de la mezcla de otras muestras de materia orgánica, planctónica o microbial (Tissot y Welte, 1984). Simultáneamente, los biopolímeros conservan distintas relaciones isotópicas entre los elementos constitutivos de la materia orgánica (C, H, O, N y S) (ver gráfica 21.1). Esto representa una variación en la cantidad/presencia de cada elemento, en cada tipo de kerógeno.

La presencia y concentración de estos elementos es determinante en el comportamiento y en los productos de las diversas reacciones provocadas por los procesos de evolución de la materia orgánica, la cual, durante su trayecto por el subsuelo, llega a ser sometida a nuevas condiciones de presión y temperatura, provocando que, dentro de la roca generadora, se tengan condiciones de inestabilidad, reflejadas en los procesos de transformación de la materia orgánica contenida en ella.

El análisis de las reacciones implicadas en la transformación del kerógeno permite determinar el inicio de la ocurrencia de generación de los hidrocarburos. Definir este evento es esencial para ubicar en el tiempo y en el espacio el momento crítico propio de cada sistema petrolero. El concepto de **momento crítico** es particularmente importante, puesto que enuncia la relación sincrónica existente entre la generación, la migración y la acumulación de petróleo, cuando ya fueron formadas las trampas, bien estructurales, bien estratigráficas o la combinación de ambas (Magoon y Dow, 1994) (Hunt, 1995). El estudio de la velocidad de estas transformaciones es resultado de la energía cinética, está basado en la rapidez con la que se produce una reacción química desde la fuente original hasta el producto, esto se logra siguiendo el cambio en la concentración de la fuente original y/o producto (Lewis, 1993).

La comprensión de las relaciones isotópicas entre el oxígeno, el hidrógeno y el carbono fue la pauta seguida por Dirk Willen Van Krevelen (1950) para diseñar el diagrama que lleva su nombre, a partir del cual Espitalié et al. (1977) identificaron tres tipos de kerógeno que presentan distintos niveles de potencial genético. Actualmente los geoquímicos estudiosos de la materia orgánica describen cuatro tipos de kerógeno.

El **potencial genético** de una secuencia sedimentaria generadora representa la cantidad de petróleo (aceite y gas) que el kerógeno es capaz de producir si es sometido a una temperatura adecuada durante suficiente intervalo de tiempo. Este potencial depende de la naturaleza y abundancia del kerógeno (Tissot y Welte, 1984). El contenido de azufre orgánico presente en los geopolímeros también desempeña un papel muy importante, puesto que, en algunos casos logra modificar los requerimientos energéticos de los enlaces y afecta la velocidad con la que reaccionan los compuestos heteroatómicos (Horsfield y Rulkötter, 1994).

La Fig. 21.5 esquematiza las variaciones en el producto final, resultado de la genética heredada en el suministro orgánico contenido en las rocas generadoras. El nivel de potencial genético de cada tipo de kerógeno es inherente a su naturaleza (Tipos I, II, III, y IV) y al grado de abundancia. Sabemos que el insumo precursor del petróleo puede resultar de la combinación de varios tipos de kerógeno, por lo que, por ejemplo, el kerógeno tipo III (dominantemente de productos de carbón y gas), de contener concentraciones significativas de materia orgánica planctónica, bentónica o microbial, podría generar pequeñas cantidades de aceite y/o gas húmedo. Es conveniente precisar que cualquier materia orgánica, de alcanzar ciertos niveles de madurez termal, podrá originar gas (Tissot y Welte, 1984).

Los logros obtenidos por Van Krevelen fueron significativos para reconocer y definir la procedencia de los distintos tipos de kerógeno; no obstante, fueron los estudios realizados por M. Teichmüller en su trabajo titulado *Estudios de coalización y su utilidad (1958[1])* los que relacionaron los niveles de reflectancia en la vitrinita con el momento de ocurrencia de aceite.

[1] Titulo original: **Inkohlung Untersuchungen und ihre Nutzanwendung (1958)**

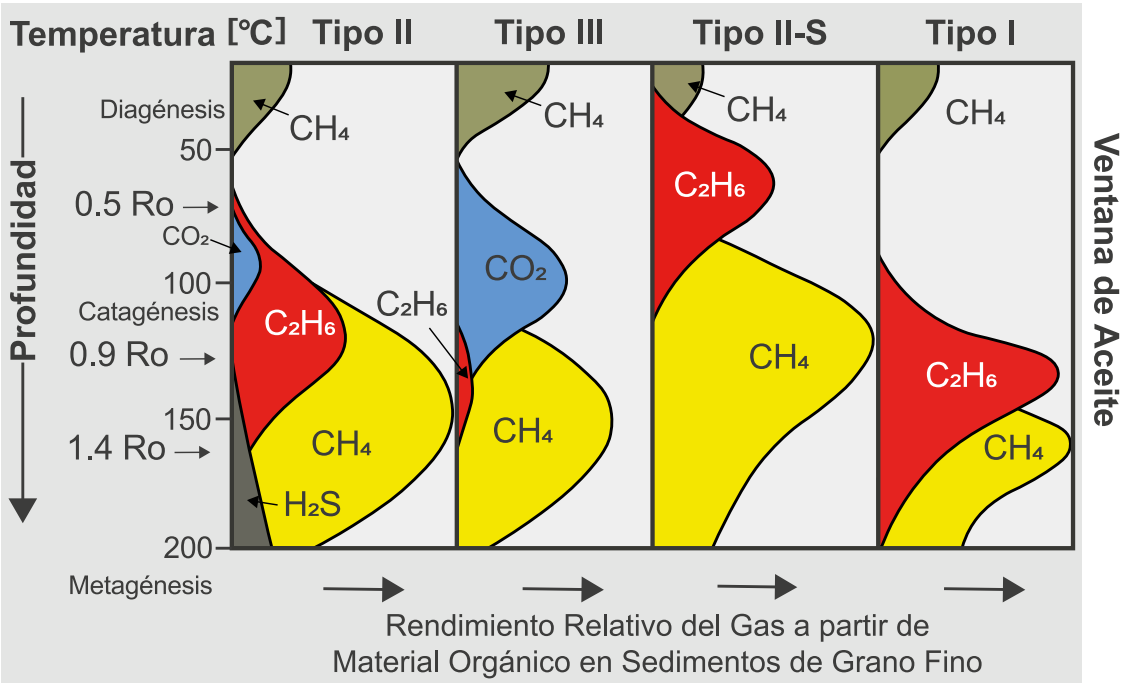


Figura 21.5. Rendimiento en la generación de hidrocarburos de los distintos tipos de kerógeno vs %Ro (Figura modificada de Pepper y Corvi, 1995).

Esta publicación describe uno de los métodos pioneros en la determinación de la ventana de generación de hidrocarburos líquidos e incluye un método óptico útil hasta la fecha. Sin embargo, no permitió la cuantificación en la generación de estos combustibles fósiles. Mediante el análisis de la cinética en las reacciones de degradación del kerógeno (Tissot en 1969; Tissot y Welte, 1984; Tissot et al., 1987) se buscó aplicar el rigor matemático en el desarrollo de una metodología que facultara el conocimiento el nivel de rendimiento del kerógeno en una roca generadora. No obstante, el método no fue aplicado universalmente en los trabajos de exploración, pues era complicado. Posteriormente, con base en los trabajos de Teichmüller y Tissot, Lopatin desarrolló un método más asequible con el que es calculada la madurez térmica del kerógeno en los sedimentos, como función del tiempo y la temperatura. Haciendo uso de diagramas de historia de sepultamiento de rocas generadoras e isotermas en intervalos de 10 [ºC], determinó la exposición térmica de la roca generadora en cada intervalo definido de tiempo-temperatura y los sumó para obtener la exposición total a las diferentes temperaturas, desde el momento en que la roca generadora fue depositada originalmente. Esta suma fue nombrada **Índice de tiempo-temperatura de madurez (TTI_{LOP})**. Trabajos posteriores descubrieron que las velocidades de reacción no se duplican en cada aumento de temperatura de 10 [°C], como postulaba en el modelo de Lopatin / Waples (Waples, 1985), sino más bien, ocurre en cada aumento entre 3-5 [°C] (Sweeney, et al., 1987; Tissot et al., 1987). Por lo tanto, el uso de **TTI_{LOP}** presuponía un nivel de error, ya que el método de Lopatin, en relación con la ecuación de Arrhenius, tendía a subestimar la madurez térmica en cuencas con tasas de calentamiento significativamente superiores a 1 [ºC/Ma] y a sobreestimar la madurez con tasas de calentamiento significativamente inferiores a 1 [ºC/Ma], (Wood, 1988). Este método subestimaba, la madurez térmica de los kerógenos de reacción rápida (Hunt, 1995).

Considerando las observaciones anteriores, con posteridad, fue publicada una serie de trabajos que ofrecieron mayores niveles de precisión y de certidumbre en los resultados de su aplicación. Entre los estudios más relevantes se encuentran los trabajos de David A. Wood (1988), y John M. Hunt et al. (1991). En la publicación de Wood: *Relationships Between Thermal Maturity Indices Calculated Using Equation*

and Lopatin Method: Implications for Petroleum Exploration, tal como su nombre lo indica, Wood obtuvo la derivación del **TTI** a partir de la ecuación de Arrhenius **(TTI_{ARR}).** Afirmaba que su derivación corresponde con la solución analítica aproximada de la integral de la ecuación de Arrhenius y tiene un error de menos del 1% a temperaturas inferiores a 300 [ºC] y valores de E superiores a 50 [kcal/mol]. La expresión de Wood considera una velocidad de calentamiento lineal dentro de cada intervalo de 10 [ºC] (Hunt, 1995). Actualmente ha sido demostrado, empíricamente que los modelos cinéticos basados en reacciones de primer orden y con constantes de velocidad que siguen la ecuación de Arrhenius, describen satisfactoriamente la formación de petróleo y gas, a partir del kerógeno presente en los sedimentos (Rullkötter, 1993).

En todos los tipos de kerógeno, el periodo que mejor esclarece la formación de hidrocarburos líquidos es la catagénesis; sin embargo, el inicio en la generación, así como el pico de producción, pueden variar de un kerógeno a otro, resultado de la variación en su composición original, el potencial genético y el grado de madurez, en función de las condiciones de presión y temperatura a las que es sometida la roca generadora; por tanto, una secuencia sedimentaria en una cuenca puede estar produciendo principalmente aceite, mientras que otra puede generar gas principalmente, aún si tuvieran el mismo tipo de kerógeno, pero no la misma madurez térmica (Fig. 21.6). La generación de gas tiene un amplio intervalo, en el cual la metagénesis es la etapa de mayor generación, mientras que en las etapas de diagénesis y catagénesis ocurre de forma subordinada.

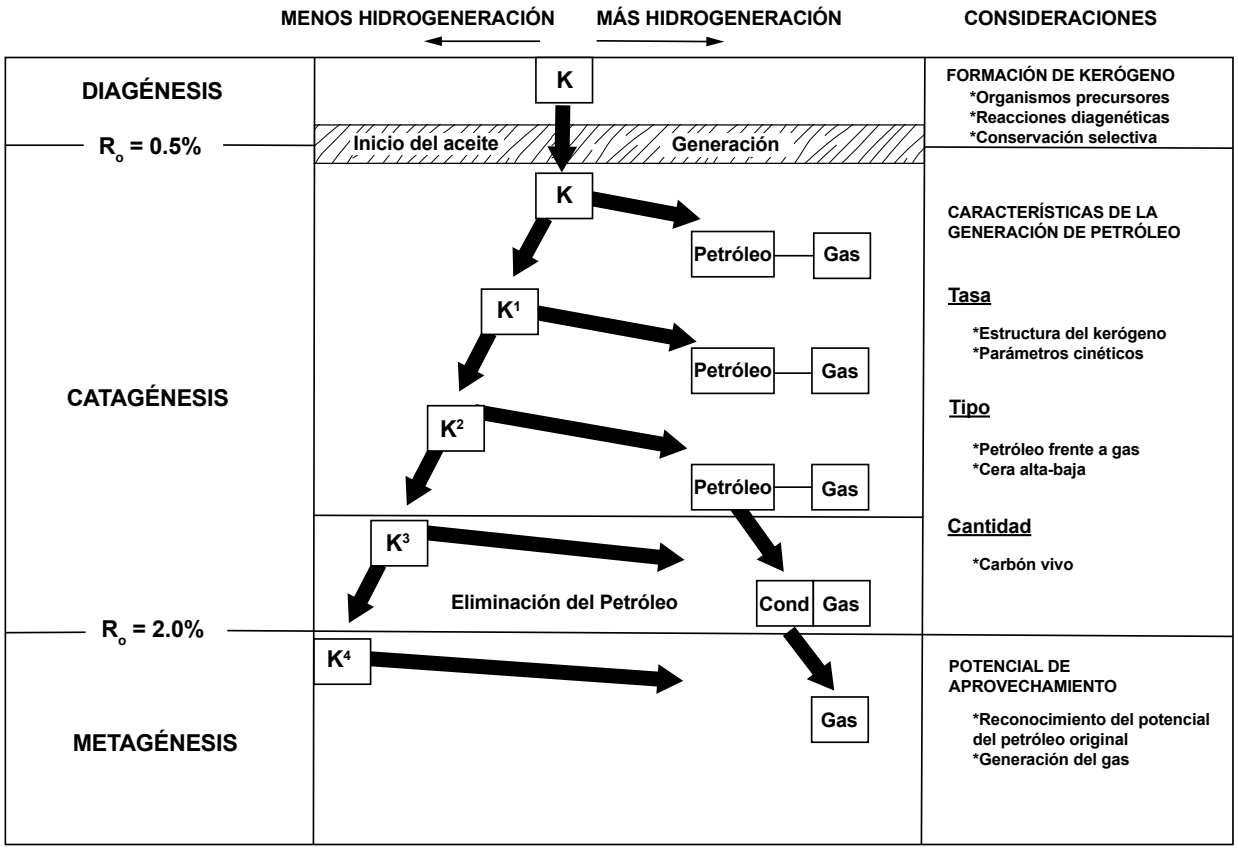


Figura 21.6. Zonificación de la maduración térmica durante la diagénesis, catagénesis y metagénesis (Figura modificada de Horsfield y Rullkotter, 1994).

El potencial genético del kerógeno se encuentra íntimamente vinculado con la velocidad de las reacciones de transformación propias de su naturaleza y con su abundancia. Es decir, conforme haya múltiples ambientes sedimentarios, existirán variaciones composicionales, herencia de los diversos orígenes y de las cantidades aportadas en el insumo orgánico. Las variaciones composicionales son, a su vez, variaciones elementales. Por otro lado, también existen variaciones en los requerimientos energéticos para que ocurra la ruptura de los enlaces: el incremento de los valores de energía favorece la activación de los enlaces, presentando diferentes velocidades de reacción durante el proceso de transformación de la materia orgánica en la cuenca sedimentaria, donde la matriz mineral de la roca generadora y el insumo orgánico precursor del petróleo contenido en ella es, en gran medida, responsable del comportamiento de la cinética de reacción del conjunto de valores "E", los cuales, generalmente, están ubicados en un rango de 50 a 60 [kcal/mol], dependiendo de la temperatura que haya alcanzado una secuencia generadora. No debemos desdeñar que el kerógeno es una macromolécula constituida por núcleos policondensados, y que, conforme la profundidad de sepultamiento y la temperatura aumentan, sus enlaces llegan a romperse de manera sucesiva y, casi siempre, en el orden de energía de ruptura creciente. Los productos generados, primariamente son los compuestos heteroatómicos pesados, dióxido de carbono y agua; luego, las moléculas progresivamente más pequeñas y, finalmente, los hidrocarburos más ligeros (Tissot y Welte, 1984). Con todas las heterogeneidades presentes en las distintas facies de una secuencia sedimentaria generadora, no es posible suponer que un solo conjunto de parámetros cinéticos pueda describir todo el proceso de formación de los hidrocarburos (Hunt, 1995). En la Fig. 21.7 se muestra la tasa de formación de hidrocarburos en condiciones naturales y de laboratorio, estimando incrementos de temperatura constantes.

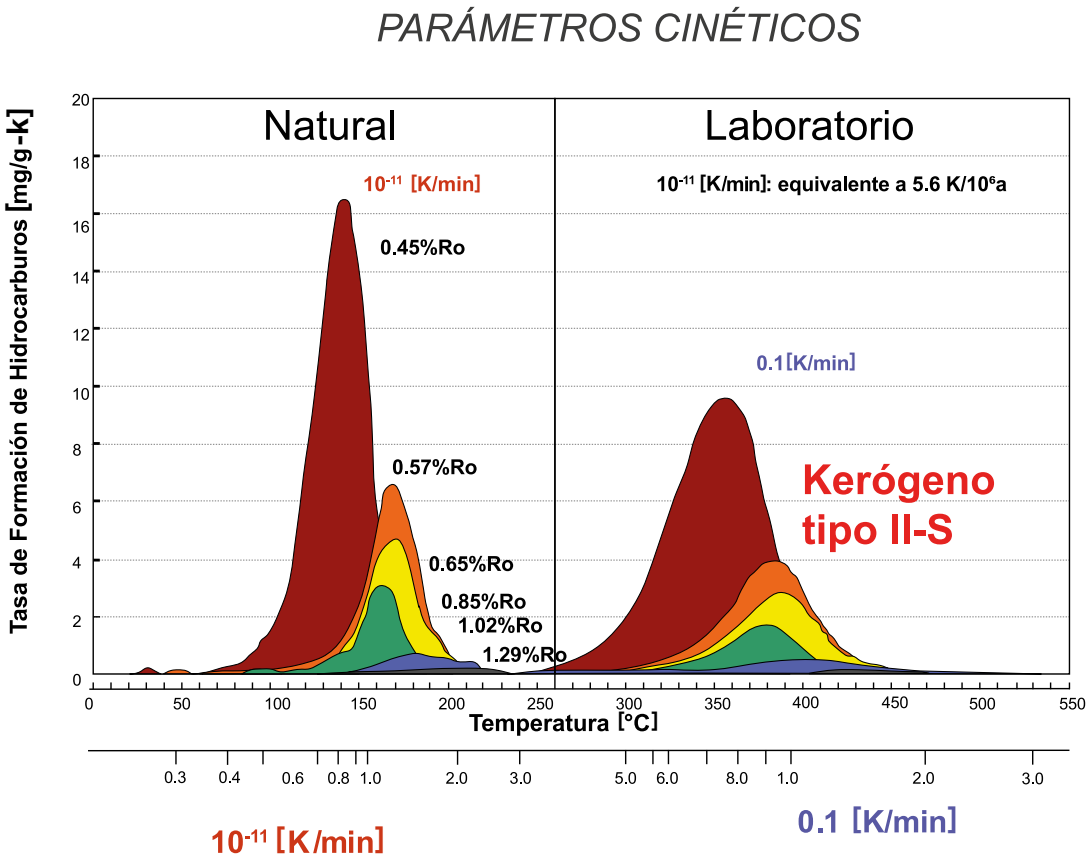


Figura 21.7. Tasas de transformación vs %Ro/Temperatura, Tomada de Santamaría, 2000, usando el modelo del $\%R_c$ de Sweeney y Burham, 1990.

21.6.2 Evolución de los modelos cinéticos-termodinámicos

Las marcadas condiciones de presión, temperatura y, sobre todo, temporales involucrados en la formación de petróleo, limitan el análisis y seguimiento de las rutas evolutivas naturales en la transformación del kerógeno. Ésta problemática, acentuada por las heterogeneidades composicionales del insumo orgánico original, ha dificultado el establecimiento de un dictamen globalmente aceptado sobre los mecanismos encargados de la generación de aceite y gas y, ha repercutido en el avance del desarrollo de modelos cinéticos y técnicas analíticas que expliquen satisfactoriamente todas las reacciones, procesos y parámetros inmiscuidos en las distintas fases evolutivas. La interdisciplinariedad, necesaria en el progreso de la geociencia del petróleo, ha impulsado el desarrollo de vertientes particulares para resolver problemáticas, de manera más eficiente y específica.

La geoquímica orgánica surgió durante el siglo XX como el enfoque óptimo para explicar los fenómenos y resolver las dificultades relacionadas con la evolución de las moléculas de kerógeno en el subsuelo y con su desarrollo hasta alcanzar una configuración importante, económicamente hablando, para un mundo globalizado. Para lograrlo, aplicó métodos y herramientas analíticas que permiten imitar los procesos naturales relacionados con la transformación de la estructura del kerógeno y su posterior expulsión de la roca generadora. Históricamente, la idea de describir la maduración de la materia orgánica en términos de la cinética química fue desarrollada para explicar la similitud entre la pirólisis del carbón y la coalificación o carbonización natural, aunque, estos modelos restringieron la consideración a la generación de gas (Ungerer, 1990). En 1931, aproximadamente, los avances en el estudio de la estructura del kerógeno, permitieron determinar la presencia de radicales libres como uno de los mecanismos responsables de la destrucción térmica de las moléculas orgánicas. En 1958, M. Teichümller ya había relacionado los niveles de reflectancia en la vitrinita con el grado de madurez en carbón, estableciendo su trabajo como uno de los pioneros en la determinación del inicio/fin de la generación de aceite. Sin embargo, no fue sino hasta casi cuarenta años después, cuando fueron incorporados los modelos cinéticos para explicar la formación del petróleo (Tissot, 1969; Tissot y Pelet, 1971; Ungerer, 1990). Por otro lado, (Tissot y Espetailié, 1975) desarrollaron un modelo matemático para determinar la generación primaria de hidrocarburos, el cual toma en consideración el incremento térmico de la materia orgánica contenida en las rocas generadoras, teniendo en como referencia la evolución de la vitrinita y el T_{max} de la pirolisis Rock-Eval. No obstante, en 1977, N. V Lopatin (citado por Hunt, 1995), incorpora la historia del sepultamiento de la roca generadora para obtener, mediante incrementos isotérmicos, la exposición térmica total de la roca generadora, y desarrolla el concepto de **Índice de tiempo-temperatura de madurez** (TTI_{LOP}). En 1980, Waples diseñó la formulación del TTI_{LOP}, a partir de la ecuación de Arrhenius, justificándose como una solución analítica aproximada a la ecuación citada. Las reacciones cinéticas se describen satisfactoriamente mediante reacciones de primer orden, las que obedecen a la ecuación de Arrhenius y explican adecuadamente la formación de hidrocarburos fósiles, a partir de la transformación del kerógeno. La obtención de los parámetros de los modelos cinéticos requiere de la calibración empírica contra datos experimentales (Ungerer, 1990).

Una limitante intrínseca corresponde a la cuantificación de las pérdidas naturales de peso relacionadas con los procesos de migración. Para resolver este inconveniete, se han desarrollado modelos que buscan incorporar parámetros compensatorios. Pelet, et al. (1985) formularon una expresión matemática que integra una relación de transformación (TR por sus siglas en inglés), para minimizar dichas pérdidas. Casi a la par, Cooles (1986) adjuntó un método algebraico para el cálculo del balance en la cuantificación de la masa del petróleo maduro en las rocas generadoras. En 1990, Braun y Burham diseñaron un modelo genético del petróleo realizando consideraciones sobre el comportamiento de fases de los hidrocarburos que incorpora expresiones matemáticas sobre el equilibrio líquido-vapor. En 1995, Pepper y Corvi realizaron una revisión exhaustiva de los modelos cinéticos de generación primaria y expusieron un conjunto de cinéticas globales, agrupando y clasificando la materia orgánica en cinco distintos tipos de

organofacies, definidas como una colección de kerógenos derivados de precursores orgánicos comunes, depositados en condiciones ambientales similares y expuestos a historias diagenéticas tempranas similares (Pepper y Corvi, 1995). Schenck y Horsfield (1998) lograron la unión satisfactoria entre los resultados de experimentos de sistema cerrado y de modelado cinético no isotérmico, logrando hacer coincidir las fases de reacción del laboratorio con las de la naturaleza (Santamaría, 2000). Uno de los trabajos sobresalientes más recientes fue realizado en 2006 por Horsfield y Di Primio, en el cual exponen un modelo cinético capaz de predecir el comportamiento de fases del petróleo natural para distintas organofacies.

El recuadro 21.1 exhibe la ecuación de Arrhenius, donde es apreciable que la constante cinética es una función de la temperatura.

$$k = A * \exp(-E / RT)$$

k: Constante cinética **[1/Ma]:** En función de la temperatura.
A: Factor de frecuencia (preexponencial); Indicador de la frecuencia de las colisiones entre las moléculas del reactivo **[1/Ma].**
E: Energía de activación: Nivel de energía mínimo necesario para que los reactivos se transformen en productos **[kJ/mol].**
R: Constante de los gases ideales **[8.3143 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$].**
T: Temperatura absoluta en grados Kelvin **[ºC + 273].**

No obstante, es apropiado tener en cuenta las siguientes consideraciones:

En condiciones geológicas, la temperatura es una función de la historia de sepultamiento que sufre la materia orgánica dentro de la roca generadora.

Los parámetros cinéticos E y A, son obtenidos experimentalmente. Cuando la roca generadora es expuesta a diferentes temperaturas, junto con el insumo orgánico en su interior, es posible medir su rendimiento en la generación de hidrocarburos

Con respecto a E, es pertinente considerar todas las energías de activación, desde algunas [Kcal/mol], correspondientes a las rupturas de los enlaces débiles (la absorción, por ejemplo), hasta cerca de 60 [Kcal/mol], correspondientes a la ruptura de los enlaces carbono-carbono (Tissot y Welte, 1984). Las técnicas más utilizadas en este experimento son el sistema abierto, **Rock-Eval**, y el sistema cerrado como la **Pirolisis hidratada** (Hunt, 1995).

Recuadro 21.1 Ecuación de Arrhenius.

Otra trascendental aportación fue hecha por Hunt, M. et al., quienes, en 1991, publicaron el artículo: “Modeling Oil Generation with Time-Temperature Index Graphs Based on the Arrhenius Equation” y, posteriormente, el libro *Petroleum Geochemistry, and Geology* donde expusieron la aplicación de un método que, junto con una serie de gráficas, es apropiado para la obtención del TTI_{ARR} de una manera más sencilla. Este método está sustentado en el análisis de los parámetros cinéticos de diversas muestras de rocas generadoras; cada cual, relacionada con los diferentes tipos de kerógeno por estudiar. Los valores de los parámetros cinéticos (obtenidos en el laboratorio) son vitales en el empleo de las ecuaciones y en la aplicación de las gráficas. Uno de los puntos más importante de esta propuesta es la determinación de clases dentro de un mismo tipo de kerógeno. Estas clases son definidas por su velocidad de reacción y, al

mismo tiempo, se encuentran relacionadas con la cantidad de azufre presente en la muestra. Asociadas a dichas clases, existe una serie de gráficas para la obtención del ΣTTI_{ARR}**.** Este método gráfico propicia una investigación práctica y asequible para definir el pico de generación de los hidrocarburos.

21.6.3 Particularidades de los parámetros cinéticos de los tipos de kerógeno y uso del método gráfico

La aplicación del método gráfico en la determinación del momento de generación de hidrocarburos implica el conocimiento de la historia de sepultamiento de la roca generadora estudiada. Su implementación es indispensable para definir el tiempo de exposición del kerógeno a las distintas temperaturas.

Una roca generadora sometida a sepultamiento rápido, en una cuenca con alto gradiente geotérmico, tendrá un estado de maduración, diferente al de aquélla sepultada lentamente en una cuenca con bajo gradiente geotérmico. Las características geológicas regionales son inherentes con el producto final. Al igual que con el método de Lopatin, los valores de TTI_{ARR} son definidos para cada isoterma de 10 [ºC] a las que posiblemente la roca generadora ha sido expuesta durante su historia de sepultamiento. Al final de la historia geológica de la roca generadora, es obtenido un conjunto de valores de TTI_{ARR} que, al ser sumados, arrojan el valor absoluto de $TTI_{ARR,}$ equivalente a la exposición total de la roca, o bien ΣTT_{ARR}.

Como muestra la Fig. 21.8, este efecto acumulativo, obtenido a partir de las distintas gráficas propuestas por Hunt, está ligado con un rango de valores más que definidos que van desde ΣTT_{ARR} =1 (equiparable con el inicio de la generación de hidrocarburos), hasta ΣTT_{ARR}=460 (equiparable con una generación de hidrocarburos del 100%). Estos valores están relacionados con porcentajes (*x%*) de la generación de hidrocarburos mediante la expresión descrita en el recuadro 21.2 (independientemente de los valores de E y A obtenidos). Los parámetros cinéticos son: **E**, que corresponde a la **Energía de Activación** y **A**, que es el **Factor de Frecuencia** o factor pre–exponencial. Este mismo rango (ΣTT_{ARR}= 1 - 460) también puede representar el porcentaje de aceite crackeado a gas, si los valores son obtenidos a partir de dicha gráfica (Hunt, 1995).

$$x\% = [1-\exp(-TTI_{ARR}/100)] * 100$$

La expresión anterior sirve para relacionar los diferentes valores del TT_{ARR} obtenidos mediante las gráficas con porcentajes de generación de aceite y gas**.**

Recuadro 21.2. Ecuación para relacionar diferentes valores de $T_{ARR.}$

La generación de hidrocarburos es un proceso que implica la destrucción térmica de las moléculas grandes, transformándolas en otras de menor tamaño. Conforme evoluciona el proceso de generación, las distribuciones moleculares heredadas del insumo orgánico tenderán a eliminarse por la formación de las distribuciones moleculares de los hidrocarburos generados, resultado de la división termocatalítica aleatoria de los enlaces carbono-carbono (Rullkötter, 1993).

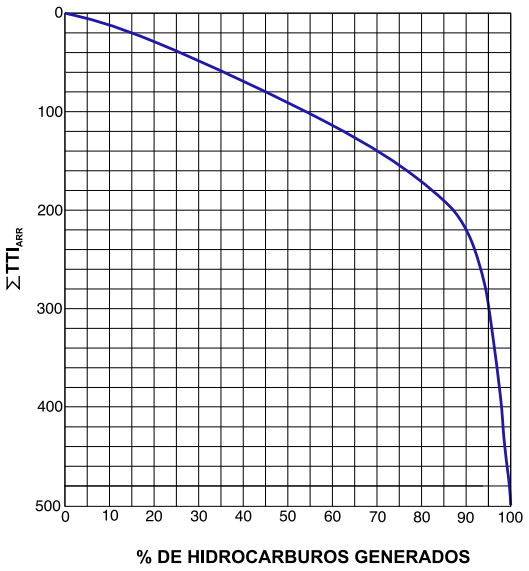


Figura 21.8. TT_{ARR} vs % Rendimiento de hidrocarburos (Modificada de Hunt, 1995).

La presencia de azufre llega a ser relevante al grado que, ha sido posible, establecer una relación inversa entre el aumento de la cantidad de este elemento y la disminución en los valores requeridos por las energías de activación de las distintas clases de kerógeno; este evento adquiere importancia en los kerógenos clase IIS y ha fungido como pauta para la clasificación de los kerógenos de reacción rápida (Santamaría et al., 1998). Desde el inicio de la diagénesis, es promovida la ruptura de enlaces entre los átomos, lo que resulta en la disminución de la relación isotópica O/C, causada por la liberación de oxígeno, llevada a cabo mediante la expulsión de CO_2 y H_2O. En esta etapa prevalece fuertemente la actividad microbiana y los biopolímeros presentes en el sedimento joven tienden a agotarse, en virtud de que han sido paulatinamente degradados por los microorganismos para su nutrición. Sin embargo, el azufre presente no es asimilado por los microrganismos, pues no es un constituyente relevante en los organismos vivientes y tampoco llega a ser incluido en las células de las bacterias.

Al aumentar la profundidad en los sedimentos, las condiciones anaeróbicas se acentúan y, para obtener energía, las bacterias existentes acuden a otros mecanismos, como la obtención de oxígeno mediante la reducción del sulfato SO_4^{2-} a azufre S^{2-}. Este tipo de microorganismos es conocido como **bacterias sulfato reductoras**.

Dado el nuevo estado de oxidación del azufre, existe la posibilidad de que se combine con hidrógeno para formar ácido sulfhídrico. De existir suficiente cantidad de hierro, podría formar algún tipo de sulfuro como la pirita, o bien, permanecer en su estado como azufre libre. Asimismo, cuando existen altos niveles de azufre libre o de ácido sulfhídrico en el agua intersticial de los sedimentos, el azufre puede ser recombinado con la materia orgánica residual; de continuar el sepultamiento de la secuencia generadora resultarán kerógenos de reacción rápida y, posteriormente, petróleo enriquecido en azufre y gas amargo durante la catagénesis (Tissot y Welte, 1984). Como son muchas las consideraciones que debemos tomar en cuenta y dado que existen diferencias sustanciales entre los rangos de energía de activación de cada tipo de kerógeno, es necesario definir un conjunto separado de cinética de Arrhenius para cada uno de estos tres tipos básicos de kerógeno (Tissot y Espetialié, 1975).

El uso de las gráficas obtenidas a partir del $\mathbf{TTI_{ARR}}$ (Hunt, 1995) evidencia los distintos tipos de kerógeno trabajados como grupos; es decir, para los tipos I y II, establece clases de acuerdo con sus tasas de activación. En este caso, se trabajan ambos tipos (I y II), con subclases que van de la A (el más rápido) hasta la C o D (el más lento). En el kerógeno tipo I, las subclases (IA, IB, IC) ostentan grandes diferencias

cinéticas entre ellas. En general, el kerógeno tipo I, sea IA, IB o IC, reacciona de manera más lenta comparado con los de tipo II. El más lento es el tipo III.

En las siguientes representaciones (Fig. 21.9 y Fig. 21.10), exponen las gráficas para la obtención de ΣTTI_{ARR}, correspondientes a las clases de kerógeno IIA e ID, considerando millones de años (Ma). Como se puede observar, situamos una diferencia de, aproximadamente, 60 [º C] entre el inicio de las ventanas de generación de hidrocarburos de ambas clases. Estas diferencias son cruciales para el método, puesto que ejemplifican, las disparidades existentes, incluso entre las distintas clases de un mismo tipo de kerógeno. Así, la construcción de una gráfica por clase de kerógeno queda plenamente justificada.

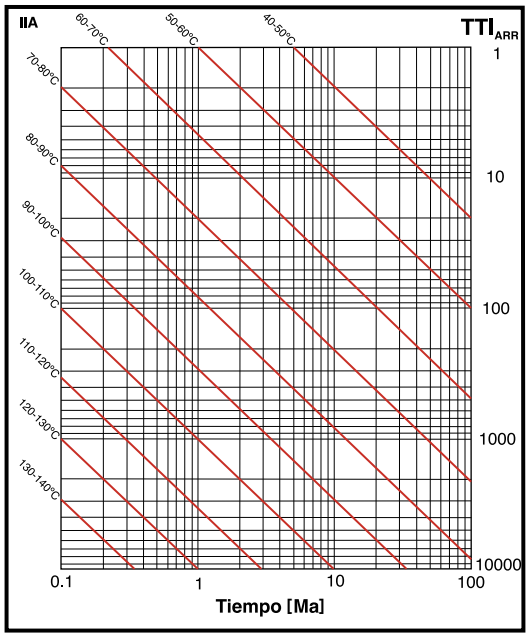


Figura 21.9. Gráfica para la obtención de TT_{ARR} para el kerógeno clase IIA. – (Modificado de Hunt et al., 1991).

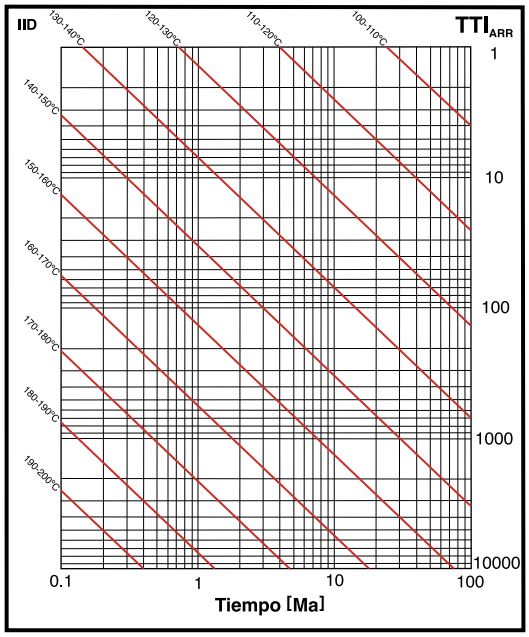


Figura 21.10. Gráfica para la obtención de TT_{ARR} para el kerógeno clase IID. – (Modificado de Hunt et al., 1991).

En el eje de las abscisas están representados los valores de ΣTTI_{ARR}, determinados para la roca generadora; en el eje de las ordenadas, aparecen indicados los intervalos de tiempo de exposición de la roca generadora a las distintas temperaturas y las líneas diagonales en isotermas de 10 ºC de diferencia entre cada una de ellas, quedan representadas las temperaturas de exposición a las que son sometidas las rocas generadoras. Los valores de ΣTTI_{ARR} resultan de la proyección sobre el eje de las abscisas de la intersección entre los valores de tiempo y de temperatura de exposición (ambas, expresiones de la historia geológica de la roca generadora). La conservación de la materia orgánica precursora de hidrocarburos se verá beneficiada por los ambientes de depósito que posean circulación restringida: el oxígeno libre, después de un intervalo de tiempo, se extingue. En condiciones anóxicas, las bacterias reductoras de sulfato presentes aprovechan el azufre disponible, elemento que, en la mayoría de los casos, es originado en el momento del depósito, al encontrarse inmerso en las condiciones ambientales (Tissot y Welte, 1984). Generalmente, los ambientes sedimentarios de naturaleza clástica encierran cantidades significativas de hierro, el cual puede ser recombinado con la forma reducida del azufre (S^{2-}) y, formar sulfuros de hierro, tales como hidrotroilita y troilita, y, finalmente, permanecer con mayor estabilidad como pirita sedimentaria (Lewis, 1993). En este tipo de rocas es común observar pirita framboidal en secciones pulidas bajo la luz del microscopio.

En ambientes sedimentarios marinos, los lodos carbonatados que conforman las rocas generadoras presentan un comportamiento opuesto; es decir, durante el proceso de diagénesis y en ausencia de hierro, con el cual forma sulfuros, el azufre mantiene su condición libre y consigue ser recombinado con el remanente orgánico en la roca generadora. La fuerte presencia de azufre en las distintas clases del kerógeno tipo II, bosqueja la explicación acerca de las singularidades existentes en los parámetros cinéticos de las reacciones de degradación de dicho grupo.

Concurre, entonces, una intrínseca relación entre la naturaleza de la matriz sedimentaria de la roca generadora, la cantidad de azufre presente en los distintos tipos de kerógeno y el comportamiento cinemático de las reacciones de degradación del kerógeno contenido en la roca generadora.

La variación en las altas concentraciones de azufre en grupo del kerógeno tipo II, hace posible que existan cambios en los intervalos de tiempo y temperatura correspondientes al momento de generación de hidrocarburos (Lewan, 1985). Los kerógenos de tipo III reaccionan más lentamente que los de tipo II y que algunos de los tipos Is. Esto significa que, en la medida que el kerógeno tipo III cambia de petróleo a condensado y genera gas, el petróleo previamente constituido está iniciando su crackeo (Hunt, 1995).

21.6.4 Alteración del petróleo

El petróleo también es resultado de la paulatina degradación termocatalítica del insumo orgánico previamente transportado y depositado junto con los sedimentos finos. Este insumo orgánico, está constituido por los remanentes de los organismos vivientes de épocas geológicas pasadas (Ortuño-Arzate, 2009), cuyos restos han sido inequívocamente alterados al experimentar cada una de las fases evolutivas implicadas en la generación de hidrocarburos fósiles: diagénesis, catagénesis y metagénesis. Tal como ha sido descrito, estas etapas están supeditadas a las condiciones de presión y, especialmente, de temperatura, por lo que, termodinámicamente, el petróleo es un producto estable en condiciones geológicas (Tissot y Welte, 1984). Obviamente dadas las acentuadas condiciones de presión y temperatura necesarias para su formación, el petróleo se encuentra en un lento proceso de inestabilidad desde que es generado y expulsado de la roca generadora (migración secundaria). Por ello, el gas y el aceite pueden cambiar ostensiblemente su composición química. El petróleo puede ser alterado por factores cuyo efecto es perceptible desde el momento de depósito de los sedimentos finos junto con la materia orgánica. Existen distintos tipos de alteraciones, y cada una varía de otra, ya sea por el mecanismo de acción o bien por el dominio en el que tienen efecto. La alteración del petróleo puede ocurrir debido a la biodegradación, la alteración térmica, el desasfaltado, el lavado con agua, o bien, por segregación gravitacional (Hunt, 1995).

También importan las alteraciones ocasionadas por las masas de microorganismos existentes en el sistema en estudio.

21.6.5 Degradación bioquímica

Durante las etapas tempranas de la formación de hidrocarburos, el proceso de depósito de los sedimentos recientes implica el transporte de la materia orgánica precursora de los energéticos fósiles, el cual conlleva la incorporación de otros componentes: minerales, agua, gases y microorganismos. Estos componentes, en su paso por las distintas fases evolutivas de la formación de hidrocarburos, dan lugar a dispares efectos sobre las propiedades fisicoquímicas de la materia orgánica, así como sobre las de la matriz mineral que la posee.

Los microorganismos son abundantes en los suelos, los subaéreos, el agua y los sedimentos depositados bajo aguas moderadamente profundas (Tissot y Welte, 1984). Como cualquier organismo vivo, buscan satisfacer sus necesidades metabólicas; sin embargo, dado que el nivel de oxígeno disuelto se vuelve limitado conforme se alejan de la zona fótica, los microorganismos consiguen, a través de la degradación de la materia orgánica disponible (principalmente, compuestos de carbón), la energía necesaria para la síntesis de sus constituyentes celulares. Es relevante insistir que el petróleo es un compuesto orgánico con alto nivel energético.

Conforme se incrementa la profundidad de sepultamiento, existen cada vez menos microorganismos en virtud de las acentuadas condiciones imperantes en el subsuelo. Connan (1984), en un estudio acerca de la degradación de aceites en yacimientos, estableció que los 88 [ºC] es la temperatura máxima conocida para un aceite degradado y cimentó una relación inversa entre el aumento de temperatura en el yacimiento y el decremento en el nivel de degradación bioquímica del aceite (Hunt, 1995). Los yacimientos ubicados a grandes profundidades poseen elevados niveles de temperatura, por lo que es congruente indicar que, de alguna forma han sido “esterilizados” térmicamente. Regularmente permanecerán en ese estado, aunque sean expuestos a valores más pequeños de temperatura, puesto que es difícil reintroducir nuevas bacterias (Bjorlykke, 2010).

La degradación microbiana impacta a todos los tipos del petróleo, desde el gas hasta los asfaltos, incluyendo al residuo. Este proceso, intenso y prevalente durante un largo tiempo de acción, puede formar gas seco constituido, preponderantemente, por metano (gas biogénico) (Hunt, 1995). La naturaleza de la degradación bioquímica suele tener dos vertientes: aquella en la que los procesos son consumados en las zonas cercanas a la superficie en la interfase agua-sedimento donde las condiciones aeróbicas rigen los procesos bioquímicos celulares y la respiración constituye la principal reacción bioquímica de degradación y otras, llevadas a cabo a mayores profundidades, en las cuales existen condiciones anaeróbicas y, por lo tanto, los microorganismos con un metabolismo fermentativo, condicionan los procesos oxidativos de degradación de la materia orgánica.

En el primer caso, a través de la respiración, los microorganismos aeróbicos oxidan la materia orgánica logrando sintetizar bióxido de carbono y agua. La intensidad y duración de este proceso puede continuar hasta que la materia orgánica es destruida y adquiere un potencial de generación prácticamente nulo. Además, el proceso se ve potenciado cuanto mayor es la granulometría de los sedimentos que la contienen. Opuestamente, conforme las granulometrías finas se hacen presentes, comienza el condicionamiento del medio; es decir, a costa de la circulación restringida efectuada a través de los tamaños finos de sedimento, inicia el establecimiento de condiciones anaeróbicas. De esta manera, la fermentación sustituye a la respiración como principal ruta metabólica, degradando, aún más, la materia orgánica ya parcialmente oxidada. Los bajos niveles de oxígeno disuelto en el agua propician la presencia de bacterias reductoras, las cuales se benefician de las formas oxidadas de hierro y azufre para obtener el oxígeno que necesitan. Minerales con formas de hierro trivalente (férrico), como la hematita, también pueden contribuir en el

proceso de biodegradación y oxidación, cuando el hierro férrico es reducido a ferroso (Bjorlykke, 2010). Por lo regular, los procesos de degradación bioquímica disminuyen el pH del medio.

En los microorganismos existe una tendencia natural a degradar, en primera instancia, a los compuestos de menor peso molecular; ha sido comprobado que la degradación bioquímica de los hidrocarburos sucede de manera más rápida en los compuestos con número de carbón menor a 20 (Bjorlykke, 2010). Este hecho, naturalmente, favorece un aumento relativo, respecto a los compuestos de mayor peso, y se traduce en un incremento en la densidad del residuo sin consumir, por concentración más que por adición (Hunt, 1995).

Cuando las moléculas poseen el mismo número de carbonos, existe la siguiente tendencia de consumo por parte de los microorganismos: las n-parafinas se descomponen primero y luego las isoparafinas, posteriormente los naftenos y los aromáticos. Los isoprenoides, los esteranos y los triterpanos muestran mayor resistencia a la degradación bioquímica (Bjorlykke, 2010). Una de las principales dificultades que presupone el proceso de degradación bioquímica de la materia está ligado con la depreciación en la calidad del petróleo y el aumento relativo en la densidad de los compuestos degradados, puesto que, durante la fase de producción, la alta viscosidad dificulta la extracción. Por ende, para extraerlos, es aconsejable el uso un método de recuperación mejorada (EOR por sus siglas en inglés), como la recuperación térmica (inyección de vapor), la cual disminuye la viscosidad del petróleo y aumenta el flujo (Bjorlykke, 2010).

21.7 Pirólisis

Los estudios relacionados con la evaluación del potencial petrolero en una cuenca sedimentaria implican la caracterización de la roca generadora y de la materia orgánica contenida en ella, mediante diversos parámetros. Conforme ha evolucionado la industria petrolera, se han desarrollado técnicas analíticas sensibles que nos permiten reconocer a los datos relacionados con la roca generadora. A saber: el contenido orgánico total (TOC por sus siglas en inglés), el potencial de generación, la naturaleza y grado de madurez del kerógeno involucrado en la secuencia, entre otros (Peters, 1986). De esta manera, las técnicas concernientes a los distintos métodos de pirolisis han tenido un sobresaliente auge y un vasto uso en proyectos de investigación, al grado de que su empleo se ha generalizado en los trabajos de exploración petrolera y en la caracterización de yacimientos. Tal y como sucede en gran parte del desarrollo de la ciencia, la evolución de estas herramientas ha sido diversificada y enriquecida por las marcadas diferencias que encontramos en su funcionamiento y que parten de las características propias del método (Santamaría et al., 2009). Naturalmente, la elección de una técnica sobre otra entraña una serie de ventajas y desventajas en el resultado final que, inherentemente, parten de los inconvenientes relacionados con el intento de replicar las condiciones geológicas (presión, tiempo y temperatura) relacionadas con la generación de hidrocarburos, o bien, de la complejidad intrínseca de las múltiples reacciones involucradas en la transformación de la materia orgánica precursora.

21.7.1 Técnicas de pirólisis

El uso de las distintas técnicas de pirólisis involucra un intento por simular o emular las condiciones de presión, temperatura y, especialmente, de tiempo, que nos permitan observar cómo actúan sobre la materia orgánica estudiada, así como vislumbrar los procesos de transformación termocatalítica responsables de la generación de hidrocarburos en ausencia de oxígeno. Las cuestiones centrales son: ¿Cuáles son las funciones reales de la presión hidrostática y litostática? y ¿Es posible cambiar la temperatura por tiempo en el proceso de maduración? (Burham, 2017). La aplicación de la técnica busca establecer la cantidad de kerógeno transformado en petróleo y cuánto se puede seguir transformando mediante la exposición de la muestra a diferentes temperaturas (Bjorlykke K., 2010). Existen disparidades en cada uno de los métodos posibles; sin embargo, los más usados concuerdan con los **sistemas abiertos y cerrados** (Santamaría et al., 2009).

Los **sistemas abiertos** coinciden con los primeros métodos aplicados en la determinación de parámetros cinéticos. Regularmente, este tipo de sistema es ejecutado a presión ambiental (una atmósfera) y se utiliza gas inerte que circunda el interior del reactor del sistema. Los niveles de presión observados por el gas pueden llegar a ser atmosféricos, de vacío, o bien, elevados. Todo depende del objetivo que se pretenda lograr con en el experimento (Burham, 2017).

Cuando nos referimos a una técnica de pirolisis de un sistema abierto**,** el material y el funcionamiento del reactor pueden variar enormemente. Por ejemplo, es factible encontrar reactores de **lechos fijos** con o sin gas de purga (el gas de purga es el gas utilizado para desplazar aquellos productos de la pirólisis de alta temperatura) (Meredith et al., 2015), de rejillas calentadas, de tubos de choque, de flujo de arrastre y de caída libre, etc. Entre los sistemas abiertos se encuentran Hydrocarbon Analysis With Kinetics (HAWK^{SM} instrument) y Rock-Eval (Vinci, Technologies). El segundo, figura como el de mayor reconocimiento e historia, no es isotérmico y, en condiciones anhidras, se identifica como el mejor ejemplo del funcionamiento de pirólisis.

En contraposición con los sistemas abiertos, los **sistemas cerrados** o **confinados** hacen uso de recipientes que pueden ir de sellados a microescalas hasta autoclaves de varios litros de capacidad volumétrica, sea en tubos de oro o de vidrio. Este último es el Micro Scale Seal Vessel (**MSSV**).

Los **sistemas cerrados** se subdividen de conformidad con sus fundamentos de operación, pudiendo ser **isocórica** o **isobárica**, de acuerdo con el tipo de reactor utilizado. Los recipientes a volumen constante pueden ser bombas Parr o autoclaves, mientras que los recipientes a presión constante comúnmente coinciden con tubos de oro flexibles presurizados hidrostáticamente por algún fluido externo (Burham, 2017). No todas las técnicas de sistemas cerrados utilizan condiciones hidratadas, sin embargo, las más representativas sí lo hacen. Entre estas la **pirólisis hidratada** se perfila como la más característica de los sistemas confinados. Otra técnica es la **hidro-pirólisis en sistema cerrado**.

Las tasas de calentamiento en laboratorio varían desde 25 [°C/min], y son llamadas **de destello** o **flash** en el Rock Eval. Las otras técnicas pueden tener valores de 0.1 a 2 [°C/min], hasta la más lenta, que se da de forma natural, de 10^{-8} [K/min] hasta 10^{-16} [K/min]. Mientras, las presiones oscilan entre 3 y 800 [bar] y las temperaturas de 250 a 650 [°C] en el laboratorio y de 50 a 250 [°C] en la naturaleza (Ruble, et al., 2003).

Dado lo numerosas que son las distintas técnicas de pirólisis, inclusive, dentro un mismo tipo de sistema, exponer acerca de todas y cada una de ellas superaría el alcance del presente trabajo. Por ello, solo serán expuestas las más representativas.

21.7.2 Rock-Eval

Rock-Eval es uno de los métodos de pirólisis más utilizados y reconocidos a nivel mundial, por su costo y por el tipo información que provee. Desarrollada desde la década de los 70 del siglo pasado, en Bélgica, y perfeccionada por el Instituto Francés del Petróleo (IFP), la primera versión, Rock-Eval- I, fue puesta en marcha en 1972 y la primera publicación, en 1977. Gracias a su fuerte impacto en la industria, continuó su perfeccionamiento logrando nuevas versiones. La última, Rock-Eval-7, con algunos cambios menores, fue comercializada a partir de 2020. Es una técnica que sustenta su funcionamiento en un sistema abierto, no isotérmico y de condiciones anhidras, en el que busca determinar, de manera rápida, información sobre la materia orgánica contenida en las rocas generadoras, el potencial petrolero de las secuencias estudiadas, la naturaleza del kerógeno, así como su estado de maduración. El uso de su séptima versión implica la trituración de la muestra (100 [g]) y su posterior exposición a temperaturas que van de 100 a 850 [ºC], con incrementos de 25 [ºC/min], en una atmósfera inerte y con gas transportador de helio. La justificación del uso de temperaturas elevadas está relacionada con la compensación de los intervalos geológicos de tiempo, en condiciones de laboratorio. La versión Rock- Eval-I, solamente alcanzaba rangos de temperatura entre 300 y 600 [ºC], y auspiciaba la obtención de los parámetros **S_1, S_2 y S_3**, ejemplificados en la Fig.

21.11. En el área bajo la curva del parámetro $\mathbf{S_1}$, quedan representados los hidrocarburos generados con números de carbono que van de C_1 a C_{25}, detectados a una temperatura de, aproximadamente, 300 [ºC] (Bjorlykke K., 2010). Conforme aumenta la temperatura, con la finalidad de simular un mayor sepultamiento de la secuencia generadora y obtener una mayor producción de hidrocarburos, se intenta alcanzar temperaturas entre 550-600 [ºC], aproximadamente. En este rango es alcanzado otro pico de generación, el cual corresponde con lo que falta por generar de hidrocarburos y queda representada en el área bajo la curva del pico $\mathbf{S_2}$ (Fig. 21.11).

La temperatura asociada con la cima del $\mathbf{S_2}$ es conocida como **temperatura máxima de generación por pirólisis** (T_{max}). El pico $\mathbf{S_3}$ detecta las cantidades de CO_2 orgánico que han sido generadas durante el proceso y ocurre a temperaturas superiores a 500 [°C].

Los tres picos son captados a través de un detector de ionización de flama (DIF).

Con la versión Rock-Eval- 7 es accesible la obtención de un mayor número de parámetros, llegando hasta $\mathbf{S_5}$ (cantidad total de CO_2 mineral detectado), con un rango de temperatura hasta de 800 [°C]. Además, permite reconocer los datos de **Índice de Producción**, **Carbono Orgánico Total (COT), Carbón Mineral, Índice de Hidrógeno e Índice de Oxígeno.**

La puesta en marcha de este método conlleva a la estimación de algunas características geológicas de la cuenca sedimentaria implicada, tales como la tasa de subsidencia y el gradiente geotérmico regional. Su aplicación también compromete la obtención de los valores de energía de activación (E) propias de cada tipo de kerógeno. Estos valores son determinados mediante un proceso de ajuste de la curva computarizada, la cual echa mano de una serie de valores “E”, y relaciona al proceso mismo con el rendimiento en la producción de los hidrocarburos (Hunt, 1995; Santamaría, 2000).

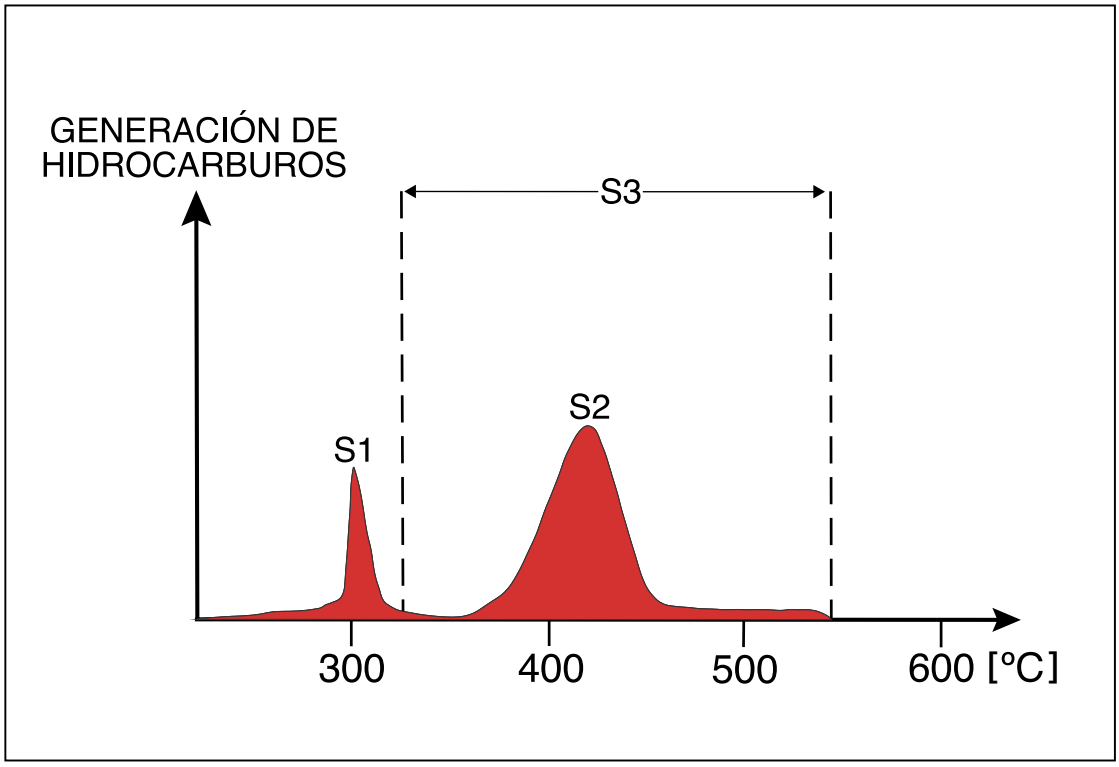


Figura 21.11. Gráfica del rendimiento de los principales compuestos en un análisis Rock-Eval- I Modificada de Wel97 \I 3082 (Welte, Horsfield, & Baker, 1997)

21.7.3 Pirólisis hidratada

Este es uno de los métodos de pirólisis confinada y a volumen constante con mayor tradición dentro de la industria petrolera. Su evolución se encuentra documentada desde mediados del siglo XX y constituye un primer intento por obtener gas metano a partir de la conversión directa del carbón. Tiene como objetivo simular en el laboratorio la formación de hidrocarburos fósiles, a partir de la reproducción de las condiciones más parecidas a las de la naturaleza, concernientes a la presión y, especialmente, a las de temperatura, íntimamente relacionadas con la ventana de generación de hidrocarburos líquidos, conocida como **catagénesis**. Sin embargo, tal y como su nombre sugiere, tiene la particularidad de que su aplicación implica la presencia de una fase líquida de agua disuelta, en la cual es sumergida la muestra que habrá de ser analizada, habitualmente triturada a granulometrías tamaño grava (0.5 - 2.0 [cm]) (Lewan, 2017).

La pirólisis hidratada permite calcular el rendimiento y reconocer el tipo de aceite durante la producción en la roca generadora. Además, faculta la identificación de los indicadores orgánicos y las vías de alteración que éstos siguen, las cuales son útiles como parámetros termales de madurez o de correlación aceite-aceite, aceite-roca generadora en los sistemas petroleros.

La configuración del equipo involucra el uso de un reactor de acero inoxidable que sirve como contenedor para todo el sistema y cuya elección de volumen estará supeditada a la cantidad y densidad de la muestra, del volumen de agua y de las consideraciones supuestas en el cambio de estado de agregación del agua de fase líquida a fase gaseosa, además de la formación de gas mediante las reacciones de crackeo de los hidrocarburos líquidos. La proporción de agua en el reactor no es relevante, siempre y cuando, permita alcanzar, de manera segura, la temperatura experimental deseada y se cumpla el hecho de que toda la muestra se encuentre sumergida en agua durante todo el proceso. Esta última consideración permite, que, en el subsuelo, los poros siempre se encuentran rellenos de algún tipo de compuestos, sea gas (C_n, N_2 o CO_2) o fluido (aceite o agua de formación). Gracias a esto, es desarrollado el fenómeno de presión por fluido de poro, que corresponde con un agente responsable del funcionamiento de la migración primaria (England, et al. 1987).

Por causa del cambio de volumen provocado por el fenómeno de expansión térmica del agua y por la creación de gas a cuenta del aceite, debemos considerar y calcular, previamente, la presión total ejercida sobre el reactor de acero inoxidable, la cual resulta de la suma de la presión de vapor de agua y la presión ejercida por el gas. Sopesando las consideraciones hasta aquí descritas, los reactores varían volumétricamente, desde uno hasta varias decenas de litros.

En la Fig. 21.12 se muestran esquemas de la configuración de equipo, así como las etapas del proceso de pirólisis hidratada. En la parte superior de cada reactor se encuentran señaladas las temperaturas y presiones promedio, alcanzadas por etapa, en un reactor de acero inoxidable de 1 [dm^3] de capacidad.

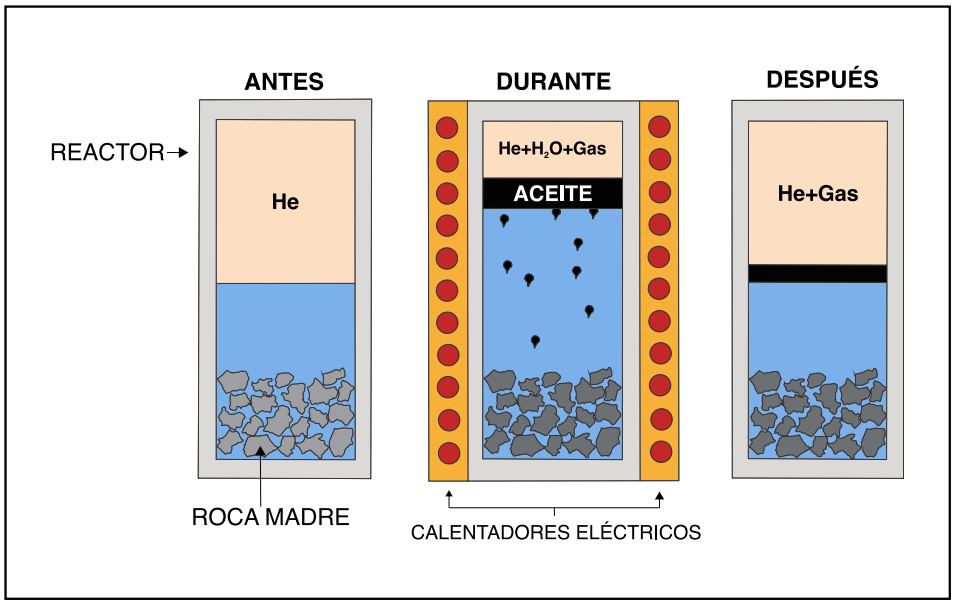


Figura 21.12. Esquema general del proceso y de la configuración técnica de pirólisis hidratada. Modificada de Lew17 \l 3082 (Lewan, 2017).

El desarrollo de la técnica implica someter al material a temperaturas que varían entre los 280 y 365 [ºC], durante periodos de 24 a 72 [h] y con tasas de calentamiento de 0.05 a 0.02 [°C/min]. La simulación e involucramiento de toda la secuencia de reacciones clave en la generación de petróleo justifica la duración: los procesos que perduran durante menos de 72 [h] son eficaces en la determinación de parámetros cinéticos isotérmicos, mientras que el empleo de elevadas temperaturas está justificado de la misma manera que en la técnica Rock-Eval y se encuentra relacionada con las compensaciones temporales intrínsecas al replicar un proceso geológico en condiciones de laboratorio (Lewan, 2017). Sin embargo, el límite superior de las temperaturas utilizadas en la técnica se encuentra restringida respecto al punto crítico del agua destilada a una temperatura de 374 [ºC]. El punto crítico corresponde con aquel punto (condición) en un fluido en el que un gas es incapaz de condensarse, independientemente de la presión ejercida sobre el sistema. Algunos experimentos han demostrado que es posible aumentar el valor del punto crítico del agua destilada (374 [ºC]), mediante la adición de sales al sistema.

Al término del proceso y después del enfriamiento, es alcanzada una fase libre de aceite suspendida sobre el agua de un compuesto rico en componentes aromáticos y saturados, de apariencia similar a la del petróleo. Estos aceites expulsados tienen, usualmente, valores de gravedad API que oscilan entre los 20º y 38 ºAPI, similares a aquellos que poseen los aceites crudos naturales. Comúnmente se denomina pirólisis hidratada a las técnicas hidrotermales, en las cuales la muestra es sumergida en condiciones subcríticas del agua; existe una fuerte confusión de términos respecto a las diversas técnicas de pirólisis que emplean condiciones hidratadas o hidrógeno en su funcionamiento. La pirólisis hidratada, en ocasiones, ha sido denominada hidropirólisis, la cual, en realidad, corresponde a una técnica de pirólisis de sistema semiabierto en la que y se utiliza una fase líquida de H_2 a altas presiones (Burham, 2017), diferente de las técnicas de pirólisis donde se utiliza vapor, agua supercrítica o mezclas de H_2O, que son nombradas pirólisis de vapor, supercrítica o hidrotermal, respectivamente (Lewan, 2017).

21.7.4 Diferencias entre las técnicas de pirólisis

Los campos operativos de cada técnica son distintos, tanto en rangos de temperatura y tasas de calentamiento, como en rangos de presión, si son o no, confinados. Inclusive, los tiempos para generar productos. Además, existen diferencias significativas entre los métodos descritos, tanto en el modo de

operación, como en los resultados finales; no obstante, es necesario resaltar que ni los sistemas confinados ni abiertos pueden replicar exactamente las condiciones geológicas de generación de hidrocarburos.

Los métodos de pirólisis abiertos, anhidros y no isotérmicos, como Rock-Eval, son considerados de aplicación rápida o rutinarios; permiten ejecutar con mayor facilidad las pruebas a distintas temperaturas y son baratos en comparación a los otros métodos. En contraposición, los sistemas cerrados, no permiten registrar los rendimientos acumulativos de forma continua, lo que implica una mayor inversión de tiempo. Una diferencia de gran trascendencia radica en el hecho de que los sistemas abiertos, durante su aplicación, permiten el uso de una serie de valores “E”, en lugar de uno solo. Esta consideración puede ser decisiva a la hora de decidirse por el uso de uno de los dos métodos, puesto que la formación de hidrocarburos en la transformación del kerógeno lleva consigo reacciones complejas, ocasionados por las heterogeneidades del insumo orgánico original. Respecto a esta última observación, los detractores del método argumentan que, durante el curso de la transformación del kerógeno, algunos de los productos iniciales no constituyen al petróleo y los de generación tardía son de menor interés (Hunt, 1995).

En los métodos de sistema cerrado existe una superposición de eventos, resultado del paralelismo entre las reacciones encargadas de la generación de hidrocarburos a partir del kerógeno y las reacciones concernientes al crackeo secundario del aceite en gas (Welte et al., 1997).

Una ventaja más en los métodos cerrados es que es posible obtener relaciones aceite/gas (GOR por sus siglas en inglés), en laboratorio, similares a las obtenidas a boca de pozo en pozos productores (Santamaría y Horsfield, 2003).

Por lo regular, el producto final obtenido en un sistema cerrado guarda mayores similitudes con el petróleo crudo, que el obtenido en un sistema abierto, fenómeno atribuible a la presencia de agua en los métodos cerrados cuya presencia ejerce ciertos niveles de presión y promueve el intercambio de hidrógeno entre las fases presentes (Hunt, 1995).

Con las técnicas de sistema abierto, en los casos en los que la muestra ha sido sometida a condiciones de temperatura decreciente, se han encontrado problemas relacionados con el rendimiento en la producción de hidrocarburos. En algunos de los residuos finales, se puede observar un enriquecimiento de compuestos polares e insaturados.

21.8 Conclusiones

Los hidrocarburos se encuentran depositados en yacimientos en el subsuelo, en diversas fases y distintos niveles de madurez, explicables por las condiciones termodinámicas del medio y por la naturaleza de la materia orgánica acumulada y preservada en una cuenca sedimentaria; así también, pueden estar alterados por oxidación y/o biodegradación; ambos casos son consecuencia de los complejos sistemas que coexisten en contextos geológicos-geográficos-tectónicos. En el primer caso, los niveles de presión y temperatura alcanzados en una roca generadora durante la historia geológica (millones de años), son los que controlan la calidad y cantidad de hidrocarburos generados. En el segundo caso, la oxidación es un fenómeno químico que origina que un compuesto aumente la cantidad de oxígeno y disminuya el número de electrones de alguno de los átomos, mientras que la biodegradación es la disolución química debida a la actividad bacteriana o por otros agentes biológicos, provocando la disminución de la calidad de los hidrocarburos. De ninguna manera debemos omitir que un yacimiento de hidrocarburos es un suceso geológico con baja probabilidad de ocurrencia.

Los estudios correspondientes a la maduración de la materia orgánica contenida en las secuencias generadoras y los análisis de Presión-Volumen-Temperatura realizados a los fluidos petroleros, han permitido definir tres etapas evolutivas en la formación de hidrocarburos fósiles: **diagénesis**, **catagénesis**

y **metagénesis**. Cada una, determina los procesos presentes y/o predominantes durante la transformación de la materia orgánica.

La **diagénesis** es la primera etapa evolutiva de la materia orgánica y de los sedimentos jóvenes que la contienen. En esta fase, el principal agente de transformación es de carácter bioquímico, pues la masa microbial contenida en la secuencia sedimentaria, degrada a los biopolímeros contenidos en la materia orgánica (inmadura) mediante procesos de polimerización e insolubilización. Ocurre a profundidades someras, donde la secuencia sedimentaria está sometida a bajos valores de presión (0-300 [bar]) y de temperatura (temperatura ambiente hasta 50-70 [ºC]). Los sedimentos son sometidos a una serie de cambios fisicoquímicos entre los que se encuentran la pérdida de porosidad por compactación, la expulsión de agua y la cementación por precipitación de minerales. Al finalizar esta etapa los sedimentos se consolidan, formando una roca sedimentaria de grano fino que contiene la materia orgánica transformada en kerógeno. Los valores de madurez son menores a 0.5% [R_o].

Al incrementarse el sepultamiento de la roca generadora en una cuenca sedimentaria ocurre la **catagénesis**, etapa primordial en la formación de hidrocarburos líquidos (ventana de generación). Durante ésta, las condiciones de presión (300-1500 [bar]) y particularmente de temperatura (50-70 [ºC] a 170-225 [ºC]), son tan relevantes que actúan como el principal control de formación de los hidrocarburos: las reacciones de degradación de la materia orgánica implican la ruptura termocatalítica de los enlaces presentes en el insumo orgánico. Durante este proceso termodinámico, los niveles de presión y temperatura son tales que permiten la coexistencia de la fase líquida, una fase de vapor (formada a partir de la evaporación de la fase líquida) y una fase gaseosa.

Si se incrementa la temperatura por arriba de los 170-225 [°C], se sobrepasa la temperatura crítica de los fluidos petroleros llegando a la **metagénesis**, durante la cualquier fase fluida remanente comienza a formar la mayor fase gaseosa (metano), la que culmina alrededor de los 315 [ºC].

En el transcurso de la transformación termocatalítica del insumo orgánico durante su historia de sepultamiento, los principales agentes de transformación corresponden a la presión, el tiempo y la temperatura: en este último recae la mayor relevancia como agente transformador, lo cual es aprovechado al utilizarse en las diversas técnicas de pirólisis que proporcionan información para reconocer el potencial generador de una secuencia sedimentaria rica en materia orgánica. A propósito, cabe destacar que ningún sistema de pirólisis puede reproducir exactamente todo el proceso natural de generación de hidrocarburos. Esta dificultad parte de la complejidad intrínseca de las reacciones y de las limitaciones de tiempo durante la experimentación, de las tasas de calentamiento usadas en laboratorio y de las tasas reales geológicas. Por ello, un estudio pormenorizado requiere de la integración de los análisis de diversos tipos de técnicas de pirólisis, así como del análisis y modelado de cuencas, adicionalmente a las extrapolaciones de las condiciones naturales, entre otros aspectos relevantes.

La mayoría de los modelos de generación de hidrocarburos asume la ocurrencia de reacciones paralelas responsables de la generación de aceite y gas, a partir del craqueo primario del kerógeno. Además, son comunes las heterogeneidades composicionales, aun dentro de una misma secuencia de rocas generadoras. Por lo que es muy complicado caracterizar toda una unidad estratigráfica, a partir de solo un conjunto de parámetros cinéticos. Subsiste, en esta situación, la probabilidad de error.

21.9 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Cuál es el mínimo porcentaje en masa para que un sedimento sea considerado rico en materia orgánica?

   a) 1.5%

   b 1.0%

   c) 2.5%

   d) 5%

2. ¿Cuál es el nombre del geopolímero precursor de los hidrocarburos?

   a) Kerógeno

   b) Lignina

   c) Carbohidrato

   d) Proteína

3. ¿Cuál es el nombre de los fragmentos orgánicos diseminados que proporcionan información acerca de la naturaleza del material a partir del cual se formó el kerógeno y del grado de su evolución/transformación?

   a) Biopolímeros

   b) Macerales

   c) Proteínas

   d) Fósiles

4. ¿Cuál es el maceral utilizado como indicador termal de madurez?

   a) Amorfinita

   b) Exinita

   c) Leptinita

   d) Vitrinita

5. ¿Cuál es el nombre del maceral que deriva, principalmente, de restos de plantas membranosas relativamente resistentes, como esporas, polen, cutícula de la hoja, resinas y ceras?

   a) Amorfinita

   b) Exinita

   c) Leptinita

   d) Vitrinita

6. ¿Qué tipo de kerógeno es baja ocurrencia, de gran calidad y bastante prolífico en la generación de aceite, y qué es resultado del depósito de materia orgánica en medios lacustres y, esporádicamente, en ambientes marinos?

   a) I

   b) II

   c) III

   d) IV

7. ¿Cuál es el tipo de kerógeno de carácter húmico, derivado de la materia orgánica de las plantas terrestres superiores y generador, principalmente, de gas?

   a) I

   b) II

   c) III

   d) IV

8. ¿Cuál es el tipo de kerógeno relacionado, principalmente, con el depósito en cuencas marinas donde se han acumulado mezclas de fitoplancton, zooplancton y microorganismos en condiciones reductoras y posee contenido de medio a alto de azufre orgánico?

   a) I

   b) II

   c) III

   d) IV

9. ¿Qué etapa de generación de hidrocarburos abarca lo que ocurre a los sedimentos jóvenes y a la materia orgánica inmadura contenida en ellos, corresponde a un índice de reflectancia de la vitrinita entre 0.2 y 0.5 %?

   a) Diagénesis

   b) Catagénesis

   c) Metagénesis

   d) Metamorfismo

10. ¿Cuál es la etapa considerada como la principal ventana de generación de hidrocarburos líquidos, así como de importantes cantidades de gas, cuyas variantes temperaturas van de los 50 [ºC] hasta los 180 [ºC]?

    a) Diagénesis

    b) Catagénesis

    c) Metagénesis

    d) Metamorfismo

11. ¿Cuál de las siguientes opciones no corresponde a un elemento constituyente de la materia orgánica?

    a) C

    b) H

    c) Si

    d) N

12. ¿Qué refleja el reordenamiento progresivo de las moléculas de kerógeno alcanzado a partir de nuevas condiciones de P y T?

    a) Inestabilidad

    b) Equilibrio químico

    c) Equilibrio termodinámico

    d) Estabilidad

13. ¿Qué concepto involucra la cantidad de petróleo que un kerógeno puede producir cuando es sometido, durante un intervalo suficiente de tiempo, a una temperatura adecuada?

    a) Potencial químico

    b) Potencial de acción

    c) Potencial genético

    d) Potencial de Gibbs

14. ¿Qué factores termodinámicos rigen el potencial genético en la formación de los hidrocarburos?

    a) Temperatura y presión

    b) Naturaleza y abundancia del kerógeno

    c) Degradación del kerógeno

    d) Conservación del kerógeno

15. ¿Cuál de los siguientes elementos propicia un aumento en la tasa de velocidad de las reacciones involucradas en la transformación del kerógeno?

    a) Hidrógeno

    b) Oxígeno

    c) Nitrógeno

    d) Azufre

16. ¿Cuándo ocurre la generación de gas?

    a) Únicamente durante la diagénesis

    b) En todo el intervalo de producción

    c) Únicamente durante la catagénesis

    d) Únicamente durante la metagénesis

17. ¿Cuál de las siguientes clases de kerógeno registra la más rápida velocidad de reacción?

    a) II A

    b) II D

    c) III

    d) IV

18. ¿Cuáles son los distintos tipos de sistemas de pirólisis en los que se basan las distintas técnicas?

    a) Pirólisis hidratada y Rock - Eval

    b) Isocórico e isotérmico

    c) Isocórico e isobárico

    d) Abiertos y confinados

19. ¿Con que técnica de pirólisis la muestra es sumergida en agua en condiciones por debajo de su punto crítico?

    a) Hidropirólisis

    b) Pirólisis supercrítica

    c) Pirólisis hidratada

    d) Pirólisis de vapor

20. ¿Qué tipo de método es la pirólisis hidratada?
    a) Confinado
    b) No isotérmico
    c) Abierto
    d) Supercrítico

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Qué tipo de macromoléculas otorga resistencia y soporte a las plantas?
2. ¿Qué ocurre primordialmente, durante el proceso termodinámico generador de hidrocarburos?
3. ¿Cómo se llama el parámetro que relaciona los niveles totales de madurez térmica del kerógeno, mediante el uso de intervalos de tiempo y temperatura?
4. ¿Cuál es el nombre de la ecuación de cinética química utilizada para mejorar el método de N. V. Lopatin en la determinación del momento de ocurrencia de hidrocarburos?
5. ¿Cuáles son los valores del TTI equiparables con el inicio de ocurrencia y la generación del 100% de hidrocarburos líquidos?
6. ¿Qué tipo de ambiente sedimentario está relacionado con la generación de clases de kerógeno de reacción rápida?
7. ¿Qué representa el pico S_3 en la técnica de pirólisis Rock-Eval?
8. ¿Qué representa el pico S_1 en la técnica de pirólisis Rock- Eval?
9. ¿Qué agente es utilizado para compensar las limitantes temporales en la generación de hidrocarburos en condiciones de laboratorio, al aplicar las diversas técnicas de pirólisis?
10. ¿Cuál es el rango de temperaturas utilizado en la aplicación de la pirólisis hidratada?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. b)	8. b)	15. d)
2. a)	9. a)	16. b)
3. b)	10. b)	17. b)
4. d)	11. c)	18. d)
5. b)	12. a)	19. c)
6. a)	13. c)	20. a)
7. c)	14. b)	

Respuestas a las preguntas de abiertas.

1. Lignina y celulosa
2. Degradación de la materia orgánica
3. Índice Tiempo-Temperatura de madurez
4. Ecuación de Arrhenius
5. 1-460
6. Ambiente marino
7. El contenido de CO_2 orgánico
8. Hidrocarburos con Carbonos C1 a C25
9. Temperatura
10. 180-250 [°C]

21.10 Referencias bibliográficas

1. Berkowitz, N. (1997). *Fossil Hydrocarbons: Chemistry and Technology.* San Diego: Elsevier.
2. Bjorlykke, K. (2010). Source Rocks and Petroleum Geochemistry en K. Bjorlykke, "*From Sedimentary Enviroments to Rock Physics"* (pp. 339-349). Berlin. Springer.
3. Burham, A. K. (2017). *Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels: How to Model Maturation and Pyrolysis.* Springer.
4. Chilingar, G. V., Buryakovky, L. A., Eremenko, N. A., & Gorfunkel, M. V. (2005). *Geology and Geochemistry of Oil and Gas.* Amsterdan: Elsevier.
5. Connan, J. (1984). Biodegradation of crude oils in reservoirs en J. Brooks y D. Welte (Eds.). *Advances in petroleum geochemistry* (Vol.1, pp.229-335). Londres. Academic Press.
6. Einsele, G. (1992). *Sedimentary Basins Evolution, Facies, and Sedimentary Budget.* Berlin: Springer.
7. Goodwin, T., & Mercer, E. (1972). *Introduction to Plant Biochemistry.* Oxford: Pergamon Press.
8. Hatcher, P. G., Breguer, I. A., Dennis, L. W., & Maciel, G. E. (1982). Chemical structures in coal: NMR studies and a geochemical approach. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 27(3,4).
9. Hatcher, P. G., & Spiker, E. C. (1988). Selective degradation of plant biomolecules en F. H. Frimmel y R F. Christman, (Eds.), *Humic Substances and Their Role in the Environment*, (pp. 59-74). New York: John Wiley & Sons.
10. Hunt, J. (1972). Distribution of Carbon in Crust of Earth. *AAPG Bulletin*, 56(1), 2273-2277. https://doi.org/10.1306/819A4206-16C5-11D7-8645000102C1865D
11. Hunt, J. (1995). *Petroleum Geochemistry and Geology.* San Francisco. W.H. Freeman.
12. Hunt, J. M., Lewan, M. D., & Hennet, R. J.C. (1991). Modeling Oil Generation with Time-Temperature Index Graphs Based on the Arrhenius Equation. *AAPG Bulletin, 75(4)*, 795-807. https://doi.org/10.1306/0C9B2853-1710-11D7-8645000102C1865D
13. Isherwood, F. (1965). Biosynthesis of lignin en J. B. Pridham y T. Swain (Eds.), *Biosynthetic Pathways in Higher Plants* (pp.133-146). Londres. Academic Press.
14. Killops, S. D., & Killops, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry.* Oxford: Blackwell Publishing Ltd.
15. Kirk, T. K., & Farrel, R. L. (1987). Enzymatic "combustion": The microbial degradation of lignin. *Annual Review of Microbiology*, 41, 465-505. https://doi.org/10.1146/annurev.mi.41.100187.002341
16. Kirk, T. K., Higuchi, T., & Chanc, H. M. (1980). *Lignin Biodegradation, Microbiology, Chemistry and Potential Applications.* Boca Raton: CRC Press.

17. Klemme, H. D., & Ulmishek, G. F. (1991). Effective petroleum source rocks of the world: stratigraphic distribution and controlling depositional factors. *AAPG Bulletin, 75(12)*, 1809-1851. https://doi.org/10.1306/0C9B2A47-1710-11D7

18. Lewan, M. (2017). Hydrous Pyrolysis en R. Sorkhabi, *Encyclopedia of Petroleum Geoscience* (pp. 1-7). Springer.

19. Leeuw, J. W., & Largeau, C. (1993). Organic geochemestry: principles and aplications en M. H. Engel, y S. A. Macko (Eds.), *Organic Geochemistry.* Nueva York. Springer.

20. Lewis, C. A. (1993). The Kinetics of Biomarker Reactions: Implications for the Assessment of Thermal Maturity of Organic Matter in Sedimentary Basins en M. H. Engel, & S. A. Macko, *Organic Geochemistry* (pp. 491-507). Nueva York: Plenum Press.

21. Magoon, L. B., & Dow, W. G. (1994). The Petroleum System en L. B. Magoon y W. G. Dow (Eds.), *The petroleum system- from source to trap, AAPG Memoir*, (Vol. 60, pp. 3-124). The American Association of Petroleum Geologists.

22. Meredith, W., Snape, C. E., & Gordon, G. P. (2015). Development and Use of Catalytic Hydropyrolysis (HyPy) as an Analytical Tool for Organic Geochemical Applications en K. Grice (Ed.), *Principles and Practice of Analytical Techniques in Geosciences* (pp. 171-202). Cambridge. Royal Society of Chemistry.

23. Mycke, B., & Michaelis, W. (1986). Molecular fossils from chemical degradation of macromolecular organic matter en D. Leythaeuser y J. Rullkötter (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, 10(4-6), 847-858. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80022-

24. Odier, E., & Rouau, X. (1985). Les cellulases et les enzymes de depolymerisation de la lignine en C. Costes, & A. Mouranche, *Hydrolases et Depolymerases: Enzymes d'Interet Industriel* (pp. 199-238). Paris: Bordas.

25. Orem, W. H., & Hatcher, P. G. (1987). Early diagenesis of organic matter in a Sawgrass peat from the Everglades, Florida. *International Journal of Coal Geology*, 8(1,2), 33-54. https://doi.org/10.1016/0166-5162(87)90021-8

26. Ortuño Arzate, S. (2009). El mundo del petróleo. Origen, usos y escenarios. Ciudad de México: FCE.

27. Pelet, R., Behar, F., & Monin, J. C. (1985). Resins and asphaltenes in the generation and migration of Petroleum: Organic Geochemistry, v. 10, p. 481-498.

28. Pepper, A., & Corvi, P. (1995). Simple kinetics models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology, 12(3)*, 291-319. https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)98381-E

29. Peters, K. E. (1986). Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin, 70(3)*, 318-329. https://doi.org/10.1306/94885688-1704-11D7-8645000102C1865D

30. Peters, K. E., & Casa, M. R. (1994). Applied source rock geochemistry en L. B. Magoon y W. G. Dow (Eds.), *The petroleum system- from source to trap, AAPG Memoir*, (Vol. 60, pp. 93-120). The American Association of Petroleum Geologists.

31. Ragan, M. (1984). Fucus “lignin”: A reassessment. *Phytochemistry*, 23(9), 2029-2032. https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)84964-X

32. Rullkötter, J. (1993). The Thermal Alteration of Kerogen and the Formation of Oil en M. H. Engel, & S. A. Macko, *Organic Geochemistry* (pp. 377-393). Nueva York: Plenum Press.

33. Saiz-Jimenez, C., Leeuw, J. W. (1986). Lignin pyrolysis products: Their structures and their significances as biomarkers en D. Leythaeuser y J. Rullkötter (Eds.). *Advances in Organic Geochemistry*, 10(4-6), 869-876. http://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80024-9

34. Santamaria-Orozco, D. M., Amezcua-Allieri, M. A., & Carrillo-Hernandez, T. J. (2009). Generación de petróleo mediante experimentos de pirólisis: revisión sobre el conocimiento actual. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 61(3),* 353-366. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-33222009000300005

35. Santamaria-Orozco, D. M., Di Primio, B., Horsfield, D., & Welte, D. (1998). Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico. *Organic Geochemistry 28(7,8)*, 423-439. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00009-6

36. Senftle, J. T., Landis, C. R., & McLaughlin, R. (1993). Organic Petrographic Approach to Kerogen Characterization en M. Engel, & S. Macko, *Organic geochemistry* (pp. 355-371). Berlin. Springer.

37. Stafford, H. (1988). Proanthocyartidins and the lignin connection. *Phytochemistry*, 27(1), 1-6. https://doi.org/10.1016/0031-9422(88)80583-1

38. Sweeney, J. J., Burham, A. K., & Braun, R. L. (1987). A model of hydrocarbon maturation from type I kerogen: Application to Uinta basin, Utah. *AAPG Bulletin*, 71(8), 967-985. https://doi.org/10.1306/94887901-1704-11D7-8645000102C1865D

39. Teichmuller, M. (1982). Rank determination on sedimentary rocks other than coal, en E. Stach, M. Th. Mackowsky, M. Teichmuller, G. H. Taylor, D. Chandra, y R. Teichmuller (Eds.), *Stach's Textbook of Coal Petrology* . (pp. 361-374). Gerbruder Borntraeger.

40. Tissot, B., & Espitalie, J. (1975). L'evolution thermique de la matière organiques des sediments: application d'une simulation mathématique. Potential pétroliere dans des basins sédimentaires de reconstitution de l'histoire thermiques des sédiments. *Rev. l'Inst. français pétrole, 30 (5)*, 743-777. https://doi.org/10.2516/ogst:1975026

41. Tissot , B. P., Pelet, R., & Ungerer, P. (1987). Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. *AAPG Bulletin*, 71(12) 1145-1466. https://doi.org/10.1306/703C80E7-1707-11D7-8645000102C1865D.

42. Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence. A New Approach to Oil and Gas Exploration.* (2ª ed.). Heidelberg. Springer-Verlag.

43. Ungerer, P. (1990). State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Organic Geochemistry, 16(1-3)*, 1-25. https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90022-R

44. Van Krevelen, D. W. (1961). *Coal-typology, chemistry, physics, constitution.* Amsterdam. Elsevier.

45. Waples, D. W. (1980). Time and temperature in petroleum formation-application of Lopatin's method to petroleum exploration. *AAPG Bulletin, 64(6)*, 916-926. https://doi.org/10.1306/2F9193D2-16CE-11D7-8645000102C1865D

46. Waples, D. W. (1985). *Geochemistry in petroleum exploration.* Boston. International Human Resources Development Corporation.

47. Welte, D. H., Horsfield, B., & Baker, D. (1997). *Petroleum and Basin Evolution: Insights from Petroleum Geochemistry, Geology and Basin Modeling.* Berlin: Springer.

48. William, F., Boominathan, K., Vasudevan, N., Gurujeyalakshmi, G., & Mahadevan, A. (1986). Microbial degradation of lignin and tannins. *Journal of Scientific and Industrial Research*, p. 232-243.

49. Wood, D. A. 1988). Relationships Between Thermal Maturity Indices Calculated Using Arrhenius Equation and Lopatin Method: Implications for Petroleum Exploration. *AAPG Bulletin, 72(2)*, 115-134. https://doi.org/10.1306/703C8263-1707-11D7-8645000102C1865D

Capítulo 22

La Tierra primitiva: Una perspectiva termodinámica sobre el origen de la vida

Elizabeth Chacón-Baca
Alejandro Heredia Barbero
Alicia Negrón-Mendoza
Lilia Montoya Lorenzana
Roberto Soto Villalobos

Sumario

22.1 Introducción
22.2 Antecedentes
22.3 ¿Qué es la vida?
22.4 Termodinámica y origen de la vida
22.5 Termodinámica del metabolismo
22.6 La Tierra del Hadeano
22.7 Conclusiones
22.8 Autoevaluación
22.9 Referencias bibliográficas

22.1 Introducción

El registro fósil indica que la vida se estableció probablemente hace más de 3800 [Ma]. (Schildowski, 1988; Djokic et al., 2020a, Djokic et al., 2020b). Aunque la evidencia paleontológica indica una gran proliferación de comunidades procariontes alrededor de hace 3500 [Ma], es muy probable que la resolución de fósiles químicos y moleculares finalmente validen la idea de vida microbiana mucho más antigua, lo cual ayuda a enmarcar el proceso de evolución química que precedió al origen de la vida en la Tierra.

La perspectiva orgánica postula un nivel de autoorganización en la población de moléculas orgánicas durante el Hadeano dentro de un lapso temporal que se ubica entre los 4200 a 4000 [Ma], una vez que procesos geológicos fundamentales originaran la corteza oceánica y continental. Aunque este es un lapso geológicamente muy breve, es un lapso más que suficiente para la etapa de evolución química que debió preceder al origen de la vida en la Tierra. Es frecuente que algunas concepciones populares y científicas propongan a los virus como sistemas que representarían un estado intermedio o de interfase cambiante entre lo vivo y lo no vivo, debido a que hay literatura científica que en algún momento consideraron que por su simplicidad estructural y reduccionismo molecular, los virus podrían haber precedido al origen de la célula; efectivamente, los virus ostentan propiedades como la cristalización y la replicación, características que se podrían asociar con condiciones primordiales. Sin embargo, sabemos que los virus son inviables fuera de la célula. Bajo un escenario de Tierra primitiva, para que surgieran los virus como entes ancestrales, antes tuvo que generase la primera célula (el primer ser vivo). La biología moderna basa su sistema de clasificación de los seres vivos en la teoría celular del siglo XIX que postula que la célula es la unidad morfológica, fisiológica y de reproducción de todos los seres vivos. Esto claramente deja fuera a los virus, que no están conformados por células. Adicionalmente, una de las propiedades intrínsecas de la vida es la autocatálisis, la cual es inherente a todos los seres vivos, pero ausente en todos los virus, dado que necesitan todo el contexto celular para ejercer su capacidad replicativa.

El término **evolución química** (también llamada evolución molecular) es la síntesis de muchos procesos selectivos en que las reacciones químicas generan moléculas más complejas hasta obtener maquinarias moleculares intrincadas. Se asume que en la Tierra primitiva ocurrieron estos procesos no biológicos en que las moléculas se hicieron cada vez más complicadas, eventualmente desencadenando un dinamismo molecular dentro de membranas primitivas, que a la postre generó la primera comunidad de células; es decir, la primera manifestación de vida durante el Hadeano o pocos millones después. En la evolución darwiniana, la acumulación de información en puntos clave posibilita que esta pueda ser usada cuando ocurre un cambio ambiental y la posibilidad de adaptarse. En la evolución química, la acumulación de estos cambios se observa en la "hemeroteca" de moléculas cada vez que ocurre una reacción química. En otras palabras: una reacción química que genera una gran diversidad de moléculas, trae beneficios a la evolución química. Hablando nuevamente de la evolución darwiniana, la síntesis neodarwinista, que a grosso modo es el proceso de unión conceptual del siglo XX entre la mutación, la herencia y el comportamiento poblacional como fuente de evolución, halla en la evolución química un punto semejante en los experimentos de Miller y Urey, pues conjunta los procesos prebióticos como el autoordenamiento de orgánicos en superficies minerales, su interacción con radiaciones ionizantes y otras energías y las mezclas de moléculas simples, como la fuente de síntesis de moléculas prebióticas relevantes en sistemas biológicos en el universo.

22.2 Antecedentes

Con este capítulo, el alumno de Ciencias de la Tierra podrá conocer algunos requerimientos termodinámicos para que surgiera la vida en la Tierra hace aproximadamente 4000 [Ma]; asimismo podrá analizar y utilizar algunas ecuaciones termodinámicas para considerar diversos escenarios prebióticos que

pudieran conducir al origen de la vida. Este análisis provee algunos elementos teóricos para que el estudiante pueda vincular los subsistemas de la Tierra con diversas condiciones geoquímicas y procesos geológicos que predominaron antes del origen de la vida.

El origen de la vida es una de las grandes interrogantes científicas que se pueden abordar desde la perspectiva geoquímica. El inicio de la evolución química empezó con moléculas simples, versátiles y multifuncionales que sirvieron como antelación al origen de la vida en la Tierra primitiva. El surgimiento del metabolismo es uno de los aspectos que la evolución química se ha enfocado para contextualizar el origen de la vida. Se presenta un análisis sobre cómo los organismos han respondido a los cambios ambientales desde el punto de vista de fenotipos a moléculas orgánicas sintetizadas abióticamente.

La termodinámica es la ciencia que estudia las conversiones de calor y de otras formas de energía y sus correlaciones por medio de las diferenciales y los cambios en función del estado. Esto implica que es una ciencia que permea todas las disciplinas científicas tanto de ciencias naturales, como en ciencias sociales en tanto que haya un sistema abierto o semiabierto. También la termodinámica se considera no solo la fuerza motriz de la evolución biológica, sino un factor crucial para los procesos que antecedieron al origen de la vida. Es decir, el proceso conocido como evolución prebiológica incluye un periodo de duración incierto durante el Hadeano que abarca la evolución química como antecedente al origen de la vida antes o durante el inicio del registro geológico. Una vez que surge la vida empieza el proceso conocido como la evolución biológica.

El proceso de evolución química como condición necesaria y suficiente para la evolución de la vida implica un origen de síntesis química en la química planetaria; no significa que las moléculas evolucionen, sino que existen condiciones termodinámicas favorables para el proceso de autoorganización y lo que se conoce como surgimiento de propiedades emergentes. Algunos antecedentes históricos se remontan a la ciencia del siglo XIX cuando la biología celular hizo grandes descubrimientos sobre la naturaleza y propiedades de la vida en diferentes organismos. Sin embargo, el estudio científico del origen de la vida inició con la publicación del texto del ruso *El Origen de la Vida* por Alexander I. Oparin, y las ideas prevalecientes de John B. S. Haldane principalmente. De este modo, la evolución biológica se cree que empezó con metabolitos relativamente simples pero muy versátiles y multifuncionales en una gran sopa primigenia (Miller y Urey, 1959). A partir de entonces, otros científicos se ocuparon del problema con una perspectiva científica. Entre ellos, el científico mexicano Alfonso L. Herrera realizó numerosos experimentos de química prebiótica, muchos de los cuales fueron publicados en su libro de *Plasmogenia* (Herrera, 1938).

Aunque la podemos identificar inmediatamente, muchos científicos han abordado de una manera formal la pregunta ¿Qué es la vida? Con este título el físico Erwin Schrödinger publicó un libro de bolsillo hace más de 50 años en el que destacaba la naturaleza física de la vida, proponiendo que los organismos se alimentaban de entropía negativa (Schrödinger, 1954). El estudio del origen de la vida desde el punto de vida termodinámico también nos remonta necesariamente a los trabajos de Boltzmann, quien afirmaba que la vida estaba asociada con la producción de energía negativa (Gladyshev,1999). Además del físico que explora la vida en un contexto que marcó una nueva era en Biología, existen otras bellas teorías propuestas por químicos. Entre las más destacadas se encuentra la hipótesis de Cairns-Smith, utilizada para explicar el origen de la vida a través de las propiedades conocidas como la replicación en cristales. El mundo de pirita (FeS_2) es otra atractiva hipótesis en origen de la vida donde se destacan las propiedades de oxido-reducción y la versatilidad química del hierro y del azufre. Sin embargo, uno de sus puntos más debatibles es la transición entre este mundo de pirita y la constitución química y genética de los primeros seres vivos, o aun del primer ser vivo teórico conocido como progenote. También Manfred Eigen, Premio Nobel de química en 1967, realizó múltiples experimentos en evolución molecular mediante los ciclos catalíticos de moléculas replicadoras que podrían simular procesos de selección darwiniana y que actualmente invaden campos como la optimización de procesos estocásticos mediante ciclos de selección de secuencias

maestras (Joyce *et al*., 2016). Pero volviendo a la pregunta clásica de Schrödinger, ¿qué pautas científicas tenemos para abordar la cuestión de los orígenes?

22.3 ¿Qué es la vida?

El texto aristotélico *Ética nicomáquea*, un texto aristotélico gigante escrito en el año 349 a.C., reflexiona sobre el vivir; su hijo y su padre se llamaban Nicomaco, que tiene dos raíces, “Nike” (que es victoria) y “Macho” (“mache”, batalla); de ahí que el filósofo contemporáneo Fernando Savater siguiera el ejemplo con su hijo Amador. La palabra “eudaimonia” quiere decir “vivir bien”, “hacer una buena vida” o florecer. Digamos entonces que, para Aristóteles, la vida es la bondad en colectividad. En el libro *Popol vuh* (escrito alrededor del 200 a.C.) también se distingue la vida de forma colectiva como forma de desarrollo de la vida. Para Tito Lucrecio Caro (s. I a.C.), en su texto *De rerum natura* (*res*, cosas, *rerum*, de las cosas, *La naturaleza de las cosas*), seguidor de Epicuro, la vida es lo que existe a la mirada humana y no tiene dioses ni debe temer a la muerte. Digamos, la vida tiene procesos inevitables como la muerte y tiene origen en la autoorganización de la realidad (Emiliani, 1992; Henríquez-Puentes, 2003; Leonard y Smith, 2008; Tito Lucrecio). Para los aztecas “vida” (*nemilitztli)* o “ser” y “estar” (*tlamanitiliztli)* cubren las fuerzas cósmicas en confrontación. Y esta misma confrontación, dio origen a la vida y a su orden (Grünschloss, 2002). Para Erwin Schrödinger en *¿Qué es la vida*? (Schrodinger, 2002), una conferencia dada en Dublín en 1934 y publicada como libro en 1944, existen varios aspectos como partes integrantes de la vida, entre ellas, la herencia mediante cromosomas. Simplificando sus muchos atributos, la vida es la interrelación de la síntesis de proteínas con el material genético y el almacenamiento de información que se ha concentrado y adaptado en el DNA (ácido desoxIribonucleico), el material genético se mezcla azarosamente. Este azar se vincula con el concepto de *máxima entropía* (del griego “entropía” y tiene su raíz etimológica de “en” “dentro”, “trope” y significa “transformación”, y juntas las raíces dan juntas “cambio interno”) o equilibrio alcanzado cuando las moléculas tienen solo el movimiento térmico debido a sus vibraciones intrínsecas. En otras palabras, el sistema no cambia en un periodo largo de tiempo. Y entendemos "largo periodo de tiempo" a meses de observación en que el sistema ya no cambia o sus cambios dependen completamente de su entorno. Entonces, el estado en equilibrio es cuando se generan cambios en los sistemas, de forma dependiente del ambiente. En los sistemas vivos los cambios son intrínsecos y solo toma materia y energía del ambiente de forma relativamente constante generando cambios. ¿Cómo se "separa" la termodinámica de la vida de la termodinámica del ambiente? Esa es una pregunta muy relevante para tratar de aproximarse a este fenómeno tan difícil de entender y al que pertenecemos como humanidad. En términos de Schrödinger ¿qué nos defiende de la entropía (de la “muerte” del sistema o de la propia)? y ¿cuál es la parte física y química que no podemos entender de esta composición de la evolución molecular que generó, desde la materia mineral y de moléculas orgánicas, un sistema como una célula bacteriana o un cerebro humano? (Volkenstein, 1994). En otras palabras ¿qué es la vida? y ¿qué es entropía?

En 1865, Rudolf Clausius introduce el término “entropía” para dar continuidad a su teoría mecánica del calor (Ben-Naim, 2011) que abriría posteriormente la posibilidad a Ludwig Boltzmann en 1877 a generar una interpretación molecular de las propiedades termodinámicas. En este caso, Boltzmann usa la palabra “probabilidad” como sinónimo de desorden, interpretación que ha predominado en la comunidad científica y en la literatura por más de cien años. En el origen del universo la entropía era mínima (Pauken, 2011), pues el universo ocupaba muy poco espacio y su concentración era muy alta; digamos, la densidad de los átomos en el espacio. La expansión ininterrumpida del universo genera un mayor golpeteo de las moléculas y átomos al aumentar su volumen (expansión) y eso aumenta el desorden. Todos los días nos expandimos en todas las partes y en todas las direcciones del universo y esto, aumenta la entropía.

La termodinámica es un conjunto de leyes naturales empíricas (o sea observadas directamente). La termodinámica existe desde antes de que se originara el universo. Cuando el universo deje la energía que vemos ahora en sus estrellas, como nuestro Sol, o nuestros movimientos, la termodinámica seguirá tan

vigente como hoy. La termodinámica es el estudio de la energía, sus usos y transformaciones. La vida es el fenómeno más complejo que conoce la ciencia. Y de ahí, se han obtenido muchas ideas para ser reproducidas y estudiadas, dando como resultado ideas novedosas y datos necesarios para la termodinámica.

22.4 Termodinámica y origen de la vida

La vida es un sistema particular y único, y representa una continuación del proceso evolutivo del universo (Lazlo, 1996). Es una maquinaria compleja, a la vez tan familiar como misteriosa, y que aún hoy en día, su naturaleza sigue con grandes incógnitas, siendo un ensamble de millones de átomos y moléculas. En el estudio del origen de la vida se han marcado tres etapas condicionantes antes del surgimiento del primer ser vivo:

a) La etapa geológica

Está asociada a los cambios y evolución que ha tenido la Tierra, en especial las condiciones primigenias de la atmósfera, la hidrósfera y la corteza que hallan generado ambientes favorables a la sintesis abiótica.

b) La etapa química

Está involucrada en la formación de compuestos de importancia biológica, a partir de componentes simples. En esta etapa se ha simulado en el laboratorio condiciones presumiblemente similares a la Tierra primitiva para sintetizar moléculas tales como aminoácidos, bases nitrogenadas y grasas, entre muchas otras, un conjunto de moléculas orgánicas pequeñas conocida como “Química prebiótica”. Durante la evolución química se formaron los compuestos orgánicos que sirven como bloques constructores necesarios (monómeros) para el ensamble de macromoléculas como el RNA o proteínas (polímeros). Para llevar a cabo estas síntesis, además de las restricciones dadas por la simulación de ambientes primigenios, son importantes a considerar las limitaciones termodinámicas. Por ejemplo, la formación de proteínas a partir de aminoácidos, termodinámicamente es desfavorable, sin embargo, bajo ciertas condiciones específicas puede ocurrir.

c) Etapa biológica

Esta última trata de la aparición de una organización biológica, con una población coordinada de moléculas con funciones catalíticas, por lo que es una etapa crítica donde hubo procesos de ensamblaje macromolecular. El estudio de la evolución de la vida y de las moléculas que intervienen en el metabolismo y en la herencia nos dejan ver que bioquímicamente, existe un solo tipo de vida (Dyson, 1999). Varias propuestas han abordado el origen de la vida (Deamer, 2011), pero en todas ellas se deben considerar tres hechos importantes: (1) Hasta el momento solo hemos encontrado vida en la Tierra. (2) Todos los organismos, desde el más simple al más complejo, tienen la misma maquinaria bioquímica y por ello la universalidad del código genético, lo cual nos habla de un origen común. (3) Todos los organismos vivos, aún los más sencillos son altamente complicados en su estructura y función (Cairns-Smith,1998). El hecho de que sea la misma maquinaria bioquímica facilita la búsqueda de su origen; actualmente, hay consenso en todas las disciplinas científicas del surgimiento de la vida como un producto evolutivo de fenómenos físicos y químicos.

Las tres etapas mencionadas nos dejan ver claramente que los aspectos termodinámicos tuvieron un papel relevante en los cambios observados, tanto en la evolución del planeta como en la evolución de las moléculas orgánicas desde las más simples hasta las altamente complejas y que forman parte de los seres vivos; y hay termodinámica en la etapa biológica, porque los seres vivos son sistemas abiertos, en interacción constante con el medio ambiente. Los cambios físicos y químicos también afectan a un ser vivo

desde su origen. En particular, el intercambio de energía que tienen está asociado a la termodinámica; en otras palabras, los principios de la termodinámica también operan en sistemas vivos.

Tanto la primera como la segunda ley de la termodinámica son importantes para analizar sistemas inanimados, pero también son fundamentales para el estudio de los sistemas vivos (Lehninger, 1971), pues son esencialmente sistemas abiertos, es decir, intercambian materia y energía con sus alrededores.

Del primer principio, como se definió en los capítulos anteriores, el cambio de energía interna viene dado por la expresión de la ecuación 1:

$$\Delta E = Q + W \qquad \text{ecuación 1}$$

En donde ΔE es el cambio en la energía interna, Q el calor y W el trabajo.

En sistemas vivos, el trabajo tiene una connotación particular y que se denomina trabajo biológico, mismo que la célula utiliza para su crecimiento y mantenimiento. Existe el trabajo de biosíntesis para que las células puedan construir sus propias moléculas y estructuras, por ejemplo, en la síntesis de una macromolécula (un polímero) como las proteínas, a partir de aminoácidos (las moléculas iniciales, llamadas monómeros) se tiene:

$$\text{n aminoácidos} \rightarrow \text{proteínas} + H_2O \qquad \text{reacción 1}$$

El segundo tipo de trabajo biológico es el trabajo de transporte y concentración de sustancias, importante en la distribución de sustancias nutritivas; como, por ejemplo, llevar agua dentro de un árbol desde sus raíces hasta las hojas; el tercero es el trabajo mecánico asociado al movimiento, como la contracción de filamentos o el desplazamiento hacia una fuente de nutrientes. Estos tres tipos de trabajo, en última instancia, disipan energía y aleatoriedad en el ambiente. Todo ello implica un amplio camino en la naturaleza de las transformaciones biológicas.

22.4.1 Termodinámicas de sistemas biológicos

La termodinámica nos provee de los métodos generales para el análisis de fenómenos físicos, y químicos; trabaja con cantidades macroscópicas que son medibles por métodos simples. Estas variables solo dependen del estado inicial y final del sistema, y no del proceso o mecanismo de cómo se llevó a cabo dicho cambio. Los eventos que conforman nuestro mundo están determinados por la primera y segunda leyes de la termodinámica.

La primera ley establece el principio de conservación de la energía; así, en un proceso físico o químico, el total de la energía del sistema permanecerá constante: la energía no se crea o destruye solo se transforma y los mecanismos por lo que se realiza son trabajo y calor.

En cada proceso físico o químico está involucrada la absorción/liberación de calor de/hacia los alrededores. Si el sistema libera energía a sus alrededores se dice que es un proceso exotérmico y se le asigna un signo negativo. Si el sistema absorbe calor de los alrededores, es un proceso endotérmico y se le asigna signo positivo al cambio.

Una diferencia de los sistemas biológicos y las máquinas fabricadas por el hombre es que el calor no es una forma efectiva de realizar trabajo biológico, ya que para hacer trabajo se requiere una diferencia de temperatura. En dichos sistemas biológicos no hay diferencia significativa entre una parte del organismo y otra. Para un sistema físico, el trabajo máximo que puede ser derivado de una maquina térmica se expresa de acuerdo con la ecuación 2:

$$W = q\,(T_2 - T_1/T_1) \qquad \text{ecuación 2}$$

donde q es el calor absorbido y T las temperaturas absolutas (K). En un sistema ordinario con muy poca diferencia de temperatura, por ejemplo, 0.1 [°C] a 298 [K], la fracción de trabajo que puede ser derivada del calor es insignificante, por ello, a los sistemas biológicos se les considera isotérmicos y no funcionan

como máquinas térmicas (Lehninger, 1971). Para entender cómo funcionan y realizan trabajo en condiciones isotérmicas se requiere de otra variable termodinámica contemplada con la participación de la segunda ley.

22.4.2 Primera y Segunda Ley de la Termodinámica

En cualquier proceso de la naturaleza, la energía no se crea ni se destuye, solo se transfiere de un objeto a otro en forma de calor y/o de trabajo; esta observación constituye la primera ley de Termodinámica pues implica la transformación de energía y por ello se conoce también como la Ley de conservación de la energía; una vez que responde el sistema se puede alcanzar un nuevo equilibrio, ya que hay un cambio en la energía interna del sistema (ecuación 1).

No obstante, hay procesos en la naturaleza, que no violan la primera ley, sin embargo, simplemente no ocurren. Un ejemplo de esta ley es el sistema representado en la Figura 22.1.

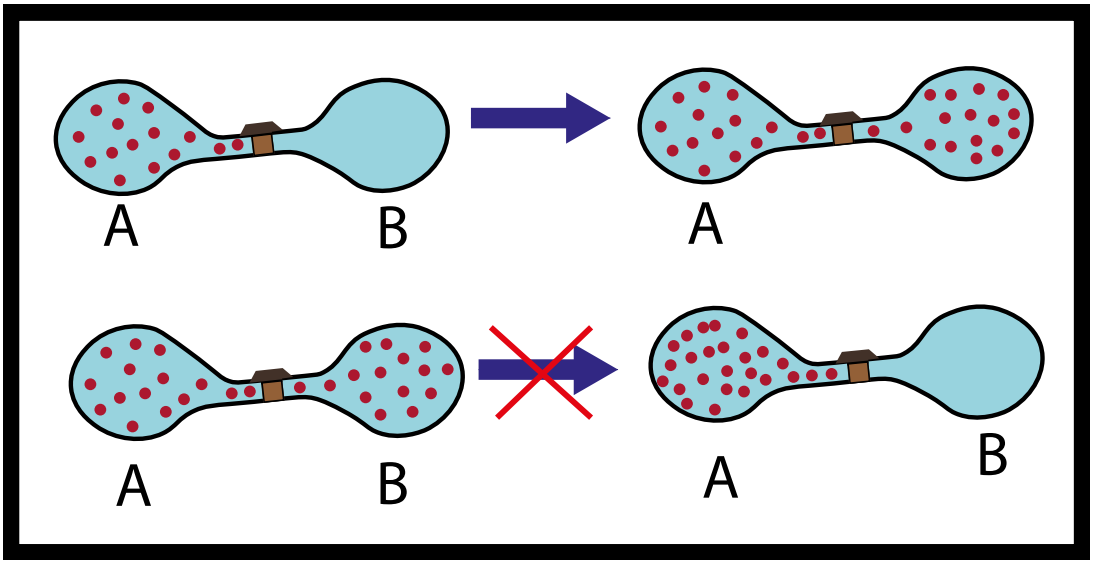


Figura 22.1. Expansión irreversible de un gas al vacío de matraces. (Modificado de Mahan, 1972).

Se tienen dos recipientes A y B; en el A hay un volumen fijo de un gas a una cierta presión, mientras que el recipiente B está al vacío. Ambos recipientes están conectados mediante una válvula de paso. Al abrir esta válvula, en forma espontánea el gas del recipiente A fluye al recipiente B, al vacío. Si se analiza el intercambio de energía, inicialmente $\Delta U = 0$, ya que no hay intercambio de calor y el trabajo de expansión al vacío es cero. Pero el caso inverso, es decir, que todas las moléculas del gas regresen al recipiente A, nunca se ha observado, pero no viola la primera ley, ya que $\Delta E = W = Q = 0$; ya que ocurre espontáneamente.

Otro ejemplo lo tenemos en la siguiente reacción química para producir agua:

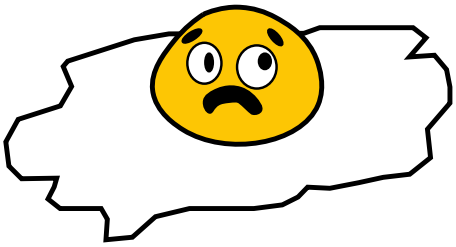
$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad \text{reacción 2}$$

Esta reacción se produce espontáneamente cuando se mezclan estos dos gases, solo que la velocidad de la reacción es muy lenta, pero satisface la primera ley. Si se añade una chispa, la velocidad de la reacción aumenta, pero no modifica parámetros termodinámicos. Si analizamos la reacción en sentido inverso, no ocurre en forma espontánea, por eso podemos tener ríos y océanos ya que no se descomponen espontáneamente en sus componentes hidrógeno y oxígeno. En ambos sentidos no se viola la primera ley, pero nunca ocurre en forma espontánea que el agua (H_2O) se produzca hidrógeno y oxígeno molecular (H_2) y (O_2) respectivamente.

Un tercer ejemplo es con una taza de café caliente (Figura 22.2), si le agregamos azúcar y la

Figura 22.2. Taza con diferente temperatura que la ambiente.

movemos, esta se distribuye homogéneamente en el líquido, ya que el azúcar es soluble, y si dejamos nuestra taza caliente, en forma espontánea se va a ir enfriando. Ambos procesos, el de disolución y el del cambio de calor, son espontáneos, pero los procesos inversos nunca ocurren y tampoco violan primera ley. Siempre habrá flujo de calor de un cuerpo frío a uno caliente. Otro ejemplo lo encontramos en la obra literaria *A través del espejo* de Lewis Carroll (1876), en la cual un huevo "Humpty Dumpty", personaje de la rima infantil inglesa, se cayó y se rompió y no pudo regresar a su estado original (Figura 22.3).



Humpty Dumpty estaba sentado en una pared:
Humpty Dumpty tuvo una gran caída.
Todos los caballos del rey y todos los hombres del rey
no pudieron poner a Humpty Dumpty en su lugar otra
vez.

Figura 22.3. Tomado y modificado de: A través del espejo (Carroll, 1871).

En estos ejemplos es claro que hay una direccionalidad que no puede ser explicada por la primera ley. La segunda ley nos provee de criterios para predecir la dirección de un proceso, considerando que todo proceso que tiende al equilibrio es irreversible. En su forma más simple, podemos establecer que todo proceso espontáneo en la naturaleza es unidireccional, y la entropía, una nueva variable de estado, va a dar esta información. Dicho de otra forma, la segunda ley de la termodinámica establece que la entropía del universo aumenta (Figura 22.4).

La entropía del universo se incrementa en un proceso espontáneo y se mantiene constante en el equilibrio

$$\Delta Su = \Delta Ss + \Delta Salr \geq 0$$

Figura 22.4. La entropía y sus variaciones.

Una interpretación molecular de la entropía se debe a Boltzmann (Mahan, 1972, Rauchfuss, 2008) quien estableció que un sistema macroscópico puede estar representado por muchos estados microscópicos. Además, relacionó la probabilidad de estos estados con la entropía y el concepto de orden. Esto se expresa en la relación de Boltzmann con la ecuación 3:

$$S = k \ln \omega \qquad \text{ecuación 3}$$

En donde:

ω es el número de estados microscópicos, o sea, el número de veces que las partículas pueden ser arregladas en un estado dado.

k es la constante de Boltzmann y es R/N R la constante de los gases.

N es el número de Avogadro.

Desde el punto de vista de la relación de Boltzmann, si $\omega = 1$, hay un solo estado microscópico, lo que implica un estado muy ordenado y el estado macroscópico tendrá S = 0; pero si el número de estados microscópicos aumenta, hay muchas probabilidades de tener varios estados microscópicos para el mismo estado macroscópico, por tanto, S aumenta. Por ello, la relación de orden y entropía, a mayor entropía mayor desorden (Mahan, 1972).

Con respecto al cosmos tenemos dos tendencias opuestas: una tendencia dispersiva y la otra de orden; ambas están íntimamente relacionadas al origen de la vida, ya que del caos surgieron sistemas organizados, sin olvidar que un aspecto esencial de la segunda ley es que se aplica a sistemas cerrados. Los procesos tanto físicos, como químicos que pudieron ocurrir en el origen de la vida, se efectuaron en sistemas abiertos, en donde el intercambio de materia y energía fue esencial en la biogénesis (Rauchfuss, 2008). Este aparente desacuerdo de pasar del caos al orden aparenta violar la segunda ley; experimentalmente se ha observado en sistemas autoorganizados, en los que el orden observado se genera a expensas de desorden causado fuera del sistema, con lo que la entropía aumenta y con ello se cumple la segunda ley (Rauchfuss, 2008).

Nuevamente nos referiremos al concepto de entropía máxima como un criterio adecuado para el equilibrio de sistemas que están aislados de sus alrededores. Sin embargo, cuando se trata de sistemas que no están aislados, es preciso considerar no solamente las variaciones de entropía del sistema en sí, sino también de sus alrededores.

Así, vemos que la fuerza impulsora de un proceso físico y químico es la tendencia del sistema a buscar que la entropía del universo sea máxima. Los cambios en la entropía no son fáciles de medir en sistemas no aislados y se requiere evaluar también las variaciones de entropía de los alrededores. Por ello, se introdujo otra variable de estado, que es la energía libre, la cual considera las variaciones en la energía interna/entalpía y la entropía. Si un proceso ocurre a presión constante se conoce como la energía libre de Gibbs (ec.4):

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad \text{ecuación 4}$$

Si es a volumen constante entonces es la energía libre de Helmholtz (ecuación 5). En algunos libros la representan por las letras A o F:

$$\Delta A = \Delta E - T\,\Delta S \qquad \text{ecuación 5}$$

En reacciones químicas y procesos metabólicos, la variable de estado ΔG es muy útil para indicarnos si el proceso procede o no. Si el valor es un número negativo, el proceso ocurre espontáneamente; si es cero, el sistema está en equilibrio, y si es un valor positivo, el proceso no ocurre (Figura 22.5). La ΔG es fácil de calcular conociendo otras variables termodinámicas o utilizando tablas. En sistemas biológicos, los cálculos en condiciones estándares de T y P, representados por ΔG°, pudieran dar valores positivos, que parecería que no se llevan a cabo en las células.

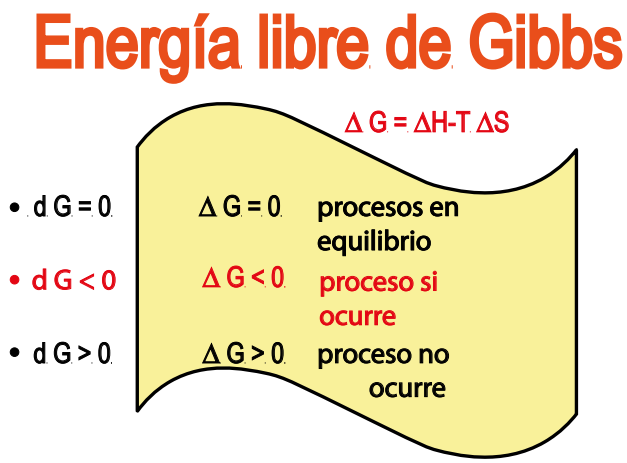


Figura 22.5. Energía libre de Gibbs.

Sin embargo, se deben tomar en cuenta dos hechos: (1) Las condiciones estándar distan de las condiciones en la célula, de tal forma que, en estas condiciones reales, la reacción sí ocurre espontáneamente. (2) Hay reacciones acopladas en las que una reacción libera energía y es aprovechada por la otra reacción subsecuente.

Esto ocurre, por ejemplo, en la síntesis/hidrólisis del ATP/ADP, compuestos que juegan un factor energético importante, son “el dinero” de la célula. Por ejemplo, al utilizar energía para hacer un trabajo de síntesis. En estos casos tenemos una reacción que proporciona energía y otra que la recibe. Por ejemplo, en la síntesis de glutamina (Gln) a partir del ácido glutámico (Glu) y amoniaco, la ΔG°= +3.4 [kcal]. Este valor indica que la reacción no procede espontáneamente. Pero, si esta reacción se acopla a otra que libere

energía, es a través de un intermediario común que la reacción se efectúa. Como reacción que cede energía será la hidrólisis de ATP:

$ATP + H_2O \rightarrow ADP + Pi \qquad \Delta G° = -7.3\ [kcal] \qquad$ reacción 3

Como reacción aceptora de energía:

$C_5H_9NO_4\ (Glu) + NH_3 \rightarrow C_5H_{10}N_2O_3\ (Gln) + H_2O \quad \Delta G° = +3.4\ [kcal] \quad$ reacción 4

La suma de los valores de ΔG° es -3.9 [kcal] liberadas, por lo que se sabe que la reacción de formación de glutamina se lleva a cabo. Las reacciones acopladas se muestran en la Figura 22.6 de Lehninger (1971):

$$RCHO + P_i \longrightarrow 2[H] + RCOOPO_3H_2$$

$$RCOOPO_3H_2 + ADP \longrightarrow RCOOH + ATP$$

$$ATP + \text{ácido glutámico} \longrightarrow ADP + \text{glutamil-fosfato}$$

$$\text{glutamil-fosfato} + NH_3 \longrightarrow \text{glutamina} + p_i$$

Suma

$$RCHO + \text{ácido glutámico} + NH_3 \longrightarrow 2[H] + RCOOH + \text{glutamina}$$

$$\Delta G°' = -3.9\ \text{kcal}$$

Figura 22.6. Reacciones acopladas en la síntesis de glutamina. (Modificada de Mahan 1972).

Otro ejemplo es la quema de grasas, ya que liberan energía durante la reacción de oxidación que se acopla a la síntesis de ATP, y que es una forma de almacenar energía.

22.4.3 Sistemas irreversibles

Hay sistemas que se mantienen lejos del equilibrio, en un equilibrio dinámico, tomando energía libre de los alrededores e incrementando la entropía y que promueve la formación de sistemas autoorganizados, es decir, procesos en los que algunas estructuras se forman espontáneamente a partir de componentes de un sistema. En la naturaleza, los sistemas más comunes son irreversibles; su estudio se inició con Lars Onsager e Ilya Progogine dentro de la termodinámica de procesos irreversibles. En los sistemas vivos un flujo continuo de energía, generalmente en forma de energía química, es necesario para mantener una fase estacionaria; este flujo de energía va acompañado de producción de entropía $\frac{dS}{dt}$, que tiene dos contribuciones: Por el flujo que entra y sale $\frac{deS}{dt}$, y por la producción de entropía interna $\frac{diS}{dt}$, que alcanza su valor máximo en el estado estacionario. Su representación matemática es:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{deS}{dt} + \frac{diS}{dt} \qquad \text{ecuación 6}$$

Pueden ocurrir variaciones de entropía en el estado estacionario que provocan inestabilidades en el sistema, el cual reacciona cambiando las concentraciones hasta que un nuevo estado estable se alcanza; este nuevo estado tiene menor entropía que el anterior y corresponde a un estado más ordenado. De esta forma, es posible explicar la formación de estructuras, aplicarlo a sistemas biológicos y reacciones químicas, con el principio de orden a través de fluctuaciones.

El fenómeno de autoorganización que se presenta en sistemas complejos, según Jantsch (1980), puede ocurrir con sistemas conservativos, para aquellas estructuras que conservan su autoorganización y estructuras disipativas, por ejemplo, en sistemas que evolucionan. Estos últimos son los que llevarían a una biogénesis, además, son sistemas abiertos fuera del equilibrio. Hay ejemplos químicos y biológicos que apoyan esta idea, por ejemplo, la reacción química conocida como "reacción de Belousov-Zhabotinkii", en la cual se forman figuras oscilantes que aparecen y desaparecen por procesos de autocatálisis y que, de acuerdo con Kauffman (1995), las reacciones autocatalíticas son una precondición para procesos biogénicos. Como ejemplo biológico se tiene los procesos de regeneración del RNA. En conclusión, los procesos que conllevaron al origen de la vida aún conservan sus misterios, pero la aplicación de la termodinámica y sus leyes han contribuido grandemente a tener un mejor entendimiento del problema.

22.5 Termodinámica del metabolismo

22.5.1 Metabolismo y energía de mantenimiento

Aun cuando los seres vivos han innovado distintos metabolismos desde el surgimiento de la vida, basta con reconocer que cada especie o población utiliza un metabolismo o combinación de metabolismos propia. Aun con esta variedad, su propósito se reduce a la perpetuación a través de la sobrevivencia, el mantenimiento de la integridad celular y el crecimiento. El metabolismo puede definirse como el conjunto de reacciones bioquímicas que ocurren de manera coordinada, organizada y que son mediadas por un ser vivo (Barton & Northup, 2011). Las reacciones metabólicas son catalizadas por enzimas que disminuyen la energía de activación de reactantes en una reacción, es decir, "inclinan" el sentido y la velocidad de la reacción (Matheron & Caumette, 2015).

En el metabolismo participan dos tipos de transformaciones de materia y energía: uno enfocado en la biosíntesis (anabolismo o asimilación) y otro en la lisis o ruptura (catabolismo o disimilación). En el anabolismo, las células utilizan o consumen energía durante la conversión de compuestos simples en complejos. Un ejemplo es la síntesis de proteínas a partir de aminoácidos, o la de polisacáridos desde monosacáridos. En cambio, un catabolismo obtiene energía durante la descomposición por oxidación o hidrólisis de polímeros (Konhauser, 2009).

Hay que aclarar que es una sobre simplificación el describir al anabolismo y al catabolismo como opuestos o complementarios porque hay excepciones; por ejemplo, algunas fermentaciones (catabolismos) no descomponen a las moléculas. Para distinguirlos de una mejor manera, hay que tomar en cuenta que las características complejidad, orden y organización son invariables en las múltiples definiciones de vida (Trifonov, 2011). Si estas características son condicionantes en los sistemas vivos, la energía es indispensable para mantener a la vida, es decir, se necesita energía para ser complejo, ordenado y organizado. Esto explica que la energía sí permita identificar al metabolismo como anabólico o catabólico, ya que el primero consume energía y el segundo la produce. Un ejemplo se encuentra en la Figura 22.7, en donde se muestran dos ciclos metabólicos funcionales (ciclo del ácido cítrico o ciclo de los ácidos tricarboxílicos), pero con sentido opuesto. Ambos pueden diferenciarse porque el anabólico consume ATP (adenosín trifosfato) y NADH (dicotinamida adenina dinucleótido), mientras que el catabólico produce ambas moléculas. La razón de ser de estas moléculas es proporcionar energía y electrones: la energía es conservada en los enlaces fosfato de la molécula intercambiadora y portadora ATP, mientras que el NADH almacena electrones que participan en la formación de enlaces, es decir, en la síntesis (Matheron & Caumette, 2015). Las reacciones 5 y 6 representan ejemplos de la participación del ATP y del NADH en reacciones biológicas para la formación de un disacárido y en la reducción de un ácido orgánico, respectivamente:

$$\text{glucosa} + \text{fructosa} \rightarrow 2\text{ATP sucrosa} + 2\text{ADP} \quad \text{reacción 5}$$

$$\text{piruvato} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{lactato} + \text{NAD}^+ \qquad \text{reacción 6}$$

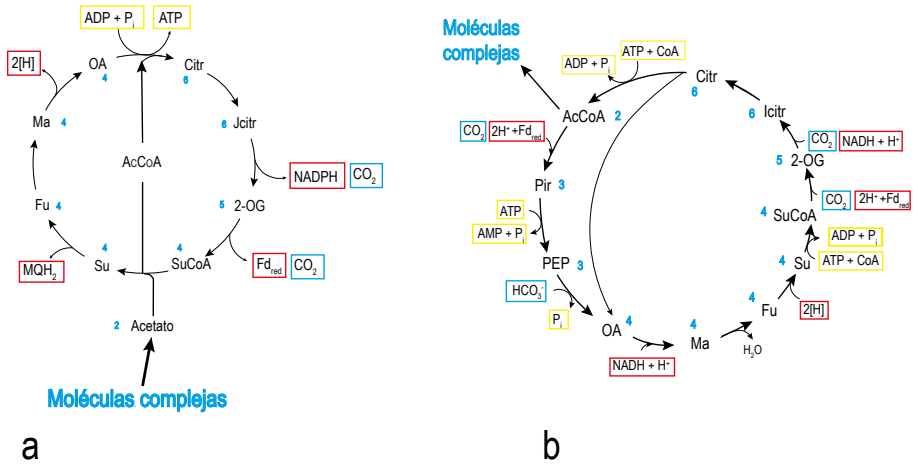


Figura 22.7. Ciclo de los ácidos tricarboxílicos o del ácido cítrico en sus dos versiones: a) anabólica-reductora (ciclo de Arnon-Buchanan) y b) catabólica-oxidante (ciclo de Krebs). La vía reductora representada pertenece a la bacteria anaerobia y termófila Hydrogenobacter thermophilus y la vía oxidativa a la bacteria anaerobia y mesófila Desulfobacter postgatei. El nombre de las moléculas está abreviado y su identificación es la siguiente: AcCoA (acetil-CoA), Citr (citrato), Icitr (isocitrato), 2-OG (2-oxoglutarato), SuCoA (succinil-CoA), Su (succinato), Fu (fumarato), Ma (malato), OA (oxaloacetato), PEP (fosfoenolpiruvato), Pir (piruvato), Fd (ferredoxina que realiza la función del NAD^+/NADH). El número (en azul) al lado de cada molécula especifica el número de átomos de carbono que contiene y ayuda a interpretar si el sentido de la vía metabólica es síntesis o lisis. Se señala el consumo o producción de energía (ATP en el recuadro amarillo) y electrones (NADH en el recuadro rojo). Las imágenes se construyeron con información descrita por Fuchs (2011) y Thauer (1988).

El catabolismo se orienta a conservar energía desde una fuente luminosa o química para terminar en energía química. El anabolismo aprovecha esa energía en la perpetuación. Es necesario mencionar que la eficiencia en la conservación de la energía es menor a 100 % y no es constante entre especies ni entre las distintas condiciones fisiológicas ni ecológicas. El anabolismo es más que la síntesis de materiales como la membrana, la pared, los cromosomas o las enzimas, también incluye actividades celulares como la detección de moléculas, la motilidad, el transporte de iones y moléculas a través de la membrana o la comunicación con otras células, entre muchos otros procesos biológicos. El consumo de energía puede ser exorbitante, pero existe un límite mínimo: un organismo que extrae un mínimo de energía se considera en condiciones basales o en situación de mantenimiento porque no se divide ni crece, sino que sólo obtiene energía suficiente para mantener su integridad celular. Si la extracción de energía es aún menor que en mantenimiento, el organismo podría permanecer vivo, pero no podrá dividirse ni crecer. A este segundo estado se le conoce como sobrevivencia y a diferencia del estado energético de mantenimiento, es un punto de no retorno al crecimiento (Valentine, 2007). El crecimiento es el tercer estado energético que se utiliza en fisiología y en él, un organismo suple los estados anteriores y conserva energía suficiente para crear descendencia.

Existen tanto mecanismos como metabolismos de conservación de la energía. Los primeros son estrategias adaptativas, que contribuyen a hacer eficiente el gasto energético; por ejemplo, la impermeabilidad de la membrana o la estabilidad de las proteínas y son comúnmente estudiados en organismos extremófilos, arqueas y en general, en organismos con una productividad energética baja (Stan-Lotter, 2017; Valentine, 2007).

El metabolismo de conservación de la energía es el catabolismo propiamente. Cada metabolismo catabólico puede abreviarse en una sola reacción y esta siempre es de óxido-reducción o redox. El potencial redox es proporcional a la favorabilidad de reacción. Una reacción favorable es aprovechable y

su favorabilidad está descrita con el valor de la energía libre de Gibbs ($\Delta G°$, ver ecuaciones 4 y 5). Las enzimas más antiguas y con mayor evidencia de selección evolutiva suelen catalizar reacciones redox y son conocidas como oxidorreductasas (Matheron & Caumette, 2015). La reacción 7 representa de forma abreviada a un metabolismo catabólico donde los reactantes son el donador A y el aceptor B (la reacción no está balanceada); en esta reacción se observa que simultáneamente ocurre la fosforilación en ATP y la captación de electrones en NADPH (Guerrero & Berlanga, 2006):

: $AH_2 + B + ADP + NAD^+ \rightarrow A + BH_2 + ATP + NADH_2$ reacción 7

: $\Delta G° = \Sigma(ni\Delta G°)_{productos} - \Sigma(ni\Delta G°)_{reactantes}$ ecuación 7

22.5.2 Cuanto mínimo de energía

Los seres vivos utilizan estrategias adaptativas que resuelven la condición entrópica del entorno a su favor. Una estrategia de conservación de la energía común en los tres dominios de la vida es la quimiósmosis y hay un símil en termodinámica para explicarla: el experimento mental del “Demonio de Maxwell” (Figuras 22.8a y 22.8b). En este experimento se supone que hay un sistema dividido por un muro y un demonio controla el paso de partículas por el muro. Ceder el paso o no depende de la velocidad o la temperatura de las partículas. Una consecuencia de la intervención del demonio de Maxwell en el sistema es que se forma un gradiente (Schneider & Sagan, 2008). De manera análoga, puede decirse que, en la quimiósmosis, la cadena transportadora de electrones realiza el rol del demonio alojándose en la membrana porque selecciona el paso de cargas (protones, H^+) como ocurre con las partículas en el experimento de Maxwell. Durante la quimiósmosis los protones son transportados o translocados al exterior y los electrones son transportados a lo largo de las oxidorreductasas de la cadena para terminar reduciendo a una molécula aceptora[1] (Figura 22.8c). El gradiente o potencial de protones será transformado en energía química útil al sintetizarse el ATP, pero para que ocurra esta síntesis se aprovecha la entropía: se pierde el gradiente utilizando la enzima ATPasa como vía de paso. Este último complejo enzimático sintetiza ATP a partir de ADP, permitiendo la síntesis de 1 molécula de ATP por cada n-protones (Figura 22.8d). Hasta hace poco, se suponía que la proporción H^+:ATP era 3:1, pero se ha encontrado que esta cantidad varía entre especies y condiciones ecofisiológicas. Al número de protones invertidos para la síntesis de una molécula de ATP se le conoce como cuanto mínimo de electrones y es una unidad utilizada en bioenergética.

Otra unidad utilizada en bioenergética es la energía consumida o liberada por la hidrólisis de ATP o cuanto mínimo de energía (MEQ por sus siglas en inglés de *minimum energy quantum*), aunque también hay otras moléculas acarreadoras de energía, entre las cuales el ATP es la molécula más común.

[1] Los electrones terminan en una molécula oxidada (B en la reacción 3), nombrada aceptor terminal de electrones. Este aceptor es el oxígeno en el proceso de respiración aerobia; otro aceptor final de electrones es la clorofila oxidada en el proceso de fotosíntesis, aunque hay muchos más ejemplos.

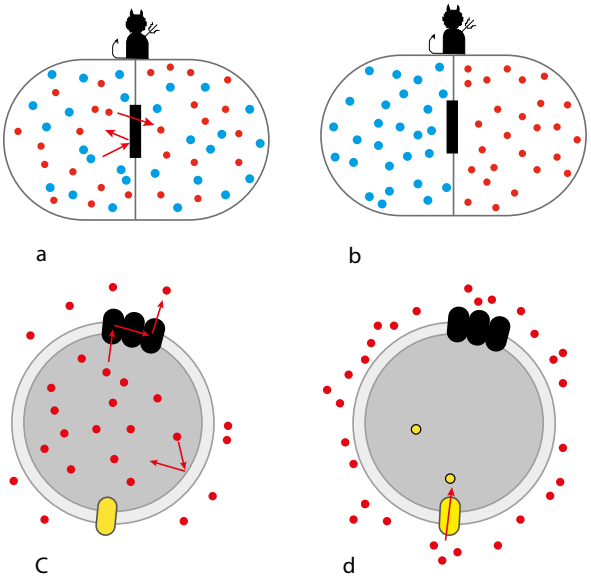


Figura 22.8. Arriba se representa el experimento mental del "Demonio de Maxwell", con la temperatura (círculos rojos y azules con alta y baja temperatura, respectivamente) antes (a) y después (b) de la intervención del demonio. Abajo se representa el proceso de quimiósmosis donde la cadena transportadora de electrones integrada en la membrana (negro) equivale al demonio de Maxwell. Los círculos rojos en el citoplasma representan a moléculas acarreadoras de electrones y en el entorno a protones; antes (c) y después (d) de la translocación de protones. Este proceso ocurre en la fotosíntesis y en la respiración. También, se ha incluido a la ATPasa integrada en la membrana (amarillo), quien convierte a los protones en ATP (círculos amarillos).

22.5.3 Potencia metabólica

Diversos textos han difundido la noción de que las células conservan la energía química con una eficiencia máxima y que hay una proporcionalidad constante entre el número de células o cantidad de biomasa a partir del ATP obtenido por el catabolismo denotado por el Y_{ATP}[2] (Y_{ATP} = g células / mol ATP). Esta suposición se ha corregido paulatinamente, incluso, la eficiencia no sobrepasa un tercio del máximo teórico (Hoehler & Jørgensen, 2013). Las razones de este valor se deben a condicionantes tanto fisiológicas, por ejemplo, la fuente de carbono de partida, si el organismo es o no autótrofo o la vía metabólica de degradación, así como ecológicas, por ejemplo, la ocurrencia de relaciones sintróficas. Aunque la eficiencia puede expresarse también utilizando el consumo en moles tanto del donador como del aceptor de electrones ($Y_{donador}$, $Y_{aceptor}$) (Russell & Cook, 1995); el Y_{ATP} es de uso más extendido porque es equitativo con el crecimiento (Hoehler & Jørgensen, 2013). También, la concentración intracelular de ATP es un referente bioenergético porque refleja el estado fisiológico del organismo (Bajerski et al., 2018).

Esta perspectiva de rendimiento es de particular importancia en la ingeniería ambiental para el entendimiento y planeación de los procesos de tratamiento de desechos y biorremediación, por ejemplo, para elegir entre procesos aerobios y anaerobios. Cabe mencionar que los microorganismos anaerobios requieren menos energía para producir la misma cantidad de biomasa que los aerobios. Se ha demostrado que esta diferencia se vincula con diferencias en el metabolismo anabólico, en particular, en el anabolismo del carbono (McCollom & Amend, 2005).

Con estos antecedentes, resulta lógico que se haya construido un parámetro que permite comparar bioenergéticamente a organismos, cultivos o biosferas enteras: el potencial de mantenimiento. Este potencial ayuda a predecir cuán sostenible es biológicamente un sistema, en otras palabras, el potencial de mantenimiento determina cuánta biomasa (células o gramos) puede producir un sistema. De esta manera, se puede calcular cuánta biomasa puede contener un lago, un biorreactor o un planeta.

[2] Y_{ATP} a partir del inglés *yield* (rendimiento).

Para calcular el potencial se utilizan referentes que pueden variar, por ejemplo, la masa de los organismos; como referencia, la masa promedio (peso seco) de una célula bacteriana (*Escherichia coli*) es de 2.8×10^{-13} [g]. (Amend, LaRowe, McCollom, & Shock, 2013) y la energía mínima de mantenimiento. El potencial se expresa en biomasa producida por watts disponibles y se compone de energía consumida por tiempo y biomasa. Por ejemplo, la energía mínima publicada para un ser vivo es 1.9×10^{-17} [J s^{-1} célula^{-1}] y equivale a 19×10^{-18} [W]. (LaRowe & Amend, 2015). Al igual que los parámetros anteriores, la potencia varía entre especies y circunstancias fisiológicas y ecológicas (Hoehler & Jørgensen, 2013). Este conjunto de unidades bioenergéticas fueron desarrolladas en bacteriología, pero tienen amplia aplicación en ecología, ingeniería ambiental y recientemente astrobiología.

22.6 La Tierra del Hadeano

Cuando imaginamos la Tierra primitiva generalmente pensamos en una ambiente primitiva con un océano global de tonalidades oscuras en condiciones anóxicas con altos contenidos de minerales, enriquecida constantemente por choques de cometas y meteoritos, y por un vulcanismo exacerbado. Además de la dinámica de diversos procesos geológicos hipotéticamente favorables que facilitarían diversas fuentes de energía y fuentes de carbono, la proliferación de ambientes sedimentarios con una alta diversidad mineral posibilitaría condiciones heterogéneas para la síntesis abiótica (evolución química). Las investigaciones más recientes sugieren que los ambientes hidrotermales representan uno de los ambientes probables más similares a lo que hoy se infiere para el Hadeano, y que son termodinámicamente favorables para las síntesis química previa al origen de la vida. Por ejemplo, tanto los manantiales hidrotermales de aguas profundas, así como manantiales epitermales, son sitios de gran diversidad mineral donde se pudieron haber formado protocélulas que se estabilizaron debido a su adsorpción a superficies minerales.

El escenario prebiótico también contempla procesos de interfase donde las emanaciones de aguas calientes aunado a gradientes redox y de temperatura promueven las síntesis abióticas. Tales procesos pudieron influír no solo en la síntesis y estabilidad termodinámica de diferentes moléculas orgánicas sino en su continua acumulación en superficies minerales donce ocurren reacciones de condensación, concentrando preferencialmente algunas biomoléculas. Entre estos escenarios se encuentran los volcanes submarinos, donde el agua marina entra en contacto con minerales de la corteza continental, reaccionan para formar un ambiente ligeramente alcalino que contiene hidrógeno. Estas chimeneas alcalinas enriquecidas en fluídos ácidos proporcionarían energía y proximidad para las reacciones entre el H_2 y el CO_2, sintetizando así una plétora de compuestos de relevancia biológica. Eventualmente algunas de estas biomoléculas, una vez encapsuladas en vesículas lipídicas, habrían podido aislarse del medio exterior pero al mismo tiempo, lo cual permitió un intercambio de materia y energía.

Cuantos charcos ancestrales de moléculas abióticas productos de constantes síntesis químicas pudieron haberse formado en ambientes someros y profundos de interfase no lo sabemos, pero tienen altas probabilidades. Se ha postulado que entre las reacciones metabólicas relevantes al origen de la vida podrían proliferar geles minerales compuestos por vesículas lipídicas capaz de mantener las concentraciones suficientes de reactantes y productos termodinámicamente favorables (Westall et al., 2018). Esto deja fuera los sistemas totalmente acuosos o sumergidos permanentemente, ya que termodinámicamente no es favorable. La actividad del agua dentro de una cavidad mineral sumergida, geo o vesícula estaría en equilibrio termodinámico con el océano circundante. Pero en soluciones acuosas las reacciones de condensación conducentes a la síntesis de polímeros requeriría monómeros químicamente activados, lo cual representa un problema para la modelación experimental (Damer & Deamer, 2020).

22.6.1 Ambientes prebióticos

Nuestro planeta es un sistema altamente complejo que se alimenta de dos fuentes principales de energía: recursos internos y externos. Entre las fuentes internas de energía probable se encuentra la radioactividad

producida por el decaimiento de elementos radioactivos que pudieron haber generado calor geotérmico que ascendería a la superficie en varias etapas por procesos geológicos a gran escala. Por ejemplo, en los sistemas hidrotermales el calor generado debido a gradientes de temperatura condiciona sitios termodinámicamente más favorables que otros para las síntesis químicas.

Por otra parte, la fuente externa de energía se refiere a la radiación solar que desde su origen recibe nuestro planeta de manera constante. Por tanto, el flujo de energía en la Tierra se diversifica a través de diversos procesos geológicos y a diferentes escalas. Otra de las fuentes de energía son las mareas producidas por la cercanía de la Luna. La transferencia de energía a través de radiación, convección y conducción entre diferentes subsistemas puede tener las transformaciones debido a gravedad, movimiento o a fricción en cada proceso geológico. Esta transferencia y transformación de energía, a su vez, está asociada a la cantidad de trabajo realizado mientras que se cumpla la condición de que la energía del sistema se conserva. Considerando los subsistemas terrestres en la Tierra primitiva, es factible visualizar cuáles serían los procesos más relevantes en el seno de sistemas químicos para que se llevaran a cabo miles de síntesis abióticas. Ya sabemos que, dependiendo del estado sólido o líquido, la energía del calor latente puede ser absorbida o liberada cuando una sustancia cambia de estado. El análisis de un sistema terrestre desde el punto de vista termodinámico incluye la representación de los subsistemas del planeta (atmósfera, hidrósfera, corteza continental y corteza oceánica) como sistemas de escalas megascópicas que se podrían analizar termodinámicamente identificando las variables y procesos más relevantes.

A escalas mucho menores, por ejemplo, a escalas microscópicas, es posible también analizar la interacción entre superficies minerales y moléculas orgánicas como un proceso muy común en el Hadeano, pero al mismo tiempo, muy heterogéneo si consideramos diversos ambientes sedimentarios que determinarían la abundancia de minerales, la gama de reacciones químicas probables y la estabilidad de moléculas orgánicas. Durante este proceso son importantes las reacciones de síntesis abióticas que formen precursores orgánicos de importancia prebiológica como aminoácidos, ácidos grasos o nucleótidos, pero igualmente es su estabilidad y preservación ante la dinámica de procesos geológicos que hayan permitido una vida media lo suficientemente larga para una continua síntesis abiótica de creciente complejidad química. A lo largo de este proceso de evolución química, probablemente existió un punto donde se formaron plantillas moleculares o macromoleculares, y replicadores que aumentaran el orden interno en los sistemas químicos orgánicos hasta alcanzar una complejidad sustentable mediante polímeros maestros y el surgimiento de sistemas moleculares más complejos. El ejemplo clásico son los sistemas disipativos descritos por ecuaciones no lineales que pueden originar un comportamiento complejo de sistemas químicos macromoleculares que, a su vez, tampoco violan la segunda ley de la termodinámica. La autoorganización siempre ha sido un tema muy recurrente en el origen de la vida, pero mucho más cuando pensamos en un ambiente primitivo limitado por variables confinadas a sistemas multicomponentes relevantes en química prebiótica. Es decir, la producción progresiva de reacciones químicas en sistemas autocatalíticos autosustentables eventualmente, donde los catalizadores catalizan su propia producción, es decir, que reactantes y productos se regeneran de manera continua, pero presentan una direccionalidad en la complejidad. Estas condiciones termodinámicas probablemente fueron determinantes para la etapa que precedió al origen de la vida.

La premisa fundamental es que un sistema químico evolucionaría desde un estado de menor información y mayor entropía, hacia un sistema de menor entropía y mayor información (Lehninger, 1971). Al analizar ambas premisas, se puede observar que, desde los organismos más simples hasta los más complejos, funcionan bajo los mismos principios. Esto ha generado una incómoda dicotomía para establecer qué es lo que apareció primero, la replicación o la autocatálisis (Kaufman, 1971; Smith, 1979).

Todos los organismos tienen moléculas catalíticas que regulan las vías metabólicas conocidas como enzimas, las enzimas son moléculas de proteína que catalizan reacciones químicas y requieren de un ensamble altamente preciso. Considerando el escenario molecular primitivo, se hace evidente que la

capacidad de autocatálisis debió acoplarse en algún momento a la capacidad de replicación, acoplamiento que probablemente fue una condición esencial para el surgimiento de la vida; por esta razón, se discutió por largo tiempo sobre cuál molécula surgió primero: ¿el DNA o las proteínas? Fue hasta 1989 que Thomas Cech y Sidney Altman describieron las capacidades autocatalíticas y replicativas de las ribozimas, y esta gran versatilidad del RNA permitió que poco a poco se fuera definiendo el llamado "Mundo del RNA" (Gilbert, 1986). Actualmente, hay muchos modelos de simulación en el laboratorio del mundo del RNA, y métodos computacionales en las que las condiciones termodinámicas siguen dictando las rutas más probables de evolución conducentes a la aparición de la vida.

22.6.2 Interacciones minerales primitivas

Tal como en los sistemas biológicos, en los procesos geológicos existe también el equilibrio termodinámico de conservación de energía: la energía total del sistema y de su entorno permanece constante de acuerdo con la primera ley de la termodinámica. Sin embargo, hay transformaciones de energía durante procesos o reacciones químicas, tal como ocurre en los procesos que involucran la conversión de energía. Recordemos que la segunda ley de termodinámica establece que la entropía del universo aumenta, un concepto relativamente sencillo de entender intuitivamente, pero difícil de comprobar materialmente. Por mucho tiempo se ha tratado de explicar la entropía como la cantidad de desorden. Hasta qué punto el sistema alcanza su máximo de entropía. Dicho en palabras del bioquímico Albert Lehningher, la entropía se manifiesta como la tendencia de los organismos a alcanzar su orden interno a expensas del desorden o entropía del universo. Pero como no sabemos la dirección o el punto de equilibrio, otras variables medibles o cuantificables deben ser introducidas. Por eso el concepto de energía libre es de tanta utilidad. En geociencias esta ecuación se puede aplicar a procesos que ocurren en los diferentes subsistemas de la Tierra. Además de tener la fuente de energía necesaria o disponibles en la Tierra primitiva, y los compuestos o material orgánico de partida para las síntesis abióticas, es pertinente preguntarse si estas reacciones ocurrieron en la Tierra primitiva y hasta qué extensión.

Por otra parte, algunas tendencias recientes sobre el estudio de la precipitación de biominerales, incluyendo nanominerales, siguen en boga debido a la gran cantidad de estudios computacionales, experimentales y teóricos sobre las superficies minerales. A escala molecular, el número y diversidad de interacciones químicas con moléculas de la atmósfera y moléculas provenientes de fluidos del manto, de la corteza y de procesos biológicos destacan la importancia de las superficies minerales (Satkoski et al., 2016). En este contexto, los carbonatos son minerales que seguramente fueron importantes en las diversas etapas de evolución química antes de que surgiera la vida. Tienen superficies heterogéneas y una gran diversidad de morfologías que pudieron servir como agentes aglutinantes para diversas reacciones químicas. También sabemos que la solubilidad determina las condiciones termodinámicas para la precipitación, o la disolución de los minerales. En el caso de polimorfos de carbonatos, tan comunes en la naturaleza, la velocidad de nucleación y crecimiento cristalino dependerá de condiciones microambientales de saturación, actividad específica, temperatura y pH, entre otros factores.

22.6.3 Posibilidades termodinámicas en el Hadeano

Aunque no hay evidencias directas, es probable que el origen de la vida ocurriera a fines del Hadeano o al iniciar el Arqueano. Las condiciones geológicas de óxido-reducción en la Tierra primitiva sugieren que la atmósfera primitiva carecía de oxígeno libre y que, probablemente, había una abundancia de compuestos orgánicos altamente reducidos derivados de síntesis abióticas así como de impactos por cometas y meteoritos. Desde el punto de vista termodinámico, las condiciones fisicoquímicas impuestas por los procesos geológicos primigenios tendrían que evaluar cuatro subsistemas: corteza, manto, hidrósfera y atmósfera. En este escenario, es probable que hubiera una concentración relativamente alta de carbono reducido termodinámicamente estable, lo que no ocurre hoy en día, excepto en condiciones que conocemos como extremas; por ejemplo, en los volcanes o manantiales hidrotermales submarinos, o en ambientes epitermales anóxicos muy especiales y protegidos. Ambientes como éstos proveen un espacio

de múltiples reacciones químicas sobre las superficies de algunos minerales. Así, los monómeros son las moléculas básicas de los polímeros que pueden unirse, reaccionar y preservarse mediante la adsorción o desorción en algunas matrices minerales preferencialmente a otras. Y este proceso de adsorción está asociado a su vez al cambio de energía libre de Gibbs específica dependiendo de la reacción y el mineral específico.

$$\Delta G = \Delta G° + RT\ ln\ (\frac{productos}{reactivos}) \qquad \text{ecuación 8}$$

Es decir, la sumatoria de reacciones químicas en una sola superficie mineral tendría que contener la suma de todos los reactantes y todos los productos que hay en un sistema multicomponente abierto. Por ejemplo, se sabe que la pérdida de hidrógeno por su alta volatibilidad, es un factor que pudiera determinar la concentración de ciertas moléculas orgánicas en ambientes de la Tierra primitiva más preferencialmente a otros.

Una propuesta muy reciente de parte de un biofísico del MIT (England, 2020), postula que los grupos de átomos se reestructuran para quemar el máximo de energía y así facilitan la dispersión y el consecuente aumento de entropía en el universo. Esta tendencia termodinámica a la reestructuración conduciría a estructuras de creciente complejidad, incluyendo la vida.

22.7 Conclusiones

El origen de la vida es una pregunta o un debate que, aunque no es exclusivo de la ciencia, se ha podido abordar con estrategias experimentales sustentadas en el método científico. Por supuesto, existen otras formas de conocimiento que filósofos, teólogos y agnósticos han desmenuzado con detalle que abren muchas posibilidades. No obstante, la naturaleza científica del problema permite elaborar inferencias, modelos e hipótesis sobre el origen de la vida desde la biología, la química y desde el registro geológico. Como científicos, es importante presentar las hipótesis y teorías con neutralidad, donde las creencias, valores o ideas personales no incidan en el ámbito académico o técnico del tema que aquí nos ocupa.

¿Se puede considerar a la vida un resultado ineludible de la termodinámica? Como sucede en un área de frontera, la información se multiplica exponencialmente y cada día se incrementa probando o desaprobando hipótesis teóricas y experimentales. Sin embargo, hay muchas vertientes en este fascinante campo, aunque aquí se revisan por cuestiones de espacio solo aquellas que presenten un ejemplo cotidiano y más familiar para los estudiantes de Ciencias de la Tierra. Tradicionalmente, el origen de la vida ha sido una unidad académica que se reserva para los cursos de Biología, pero que tienen mucho que ver con las metas y el panorama integral de cualquier estudiante de Ciencias de la Tierra. Y no es que los geocientíficos no se pregunten al respecto, sino que en realidad son preguntas de frontera que tienen que ver con las múltiples interacciones entre los procesos biológicos y los procesos geológicos. La relación de la termodinámica con el origen de la vida se ha explorado a diferentes escalas y desde hace varias décadas, pues es claro que los sistemas vivos tuvieron que desarrollar la autocatálisis y vencer barreras energéticamente desfavorables.

En suma, la termodinámica está presente en todos los procesos de la naturaleza a diferentes escalas, incluyendo las complejas relaciones sociológicas de la civilización humana como postulan algunos especialistas. Hasta qué grado las condiciones termodinámicas de los ambientes primigenios fueron variadas y condicionaron el surgimiento exitoso que condujo a un origen de la vida autosustentable es una esfera multidisciplinaria que requiere una aproximación integral. En este capítulo se aborda desde la perspectiva de la evolución química, un área experimental metodológicamente sólida que empezó desde 1953 con la publicación de la síntesis abiótica bajo algunas condiciones de la Tierra primitiva (Miller, 1953).

Los trabajos clásicos de Alfonso Luis Herrera, John Haldane, Alexander Oparin, Stanley Miller y Harold Urey se condensan en estudios sobre evolución química que pretenden, desde varios ángulos, saber cómo la "hemeroteca" de moléculas biológicas complejas se formó mediante mecanismos fisicoquímicos en el universo. La vida es la unión de procesos fisicoquímicos encerrados y coordinados en membranas autoordenadas con almacenamiento de información que a la postre, ha sido información crucial que cada sistema biológico ha utilizado para la adaptación al medio. Por el momento, los experimentos de evolución química proveen la mejor estrategia experimental para aproximarnos a un marco geológico plausibe con as condiciones de la tierra primitiva. Además, los estudios derivados de ésta línea de investigación van contribuyendo al esfuerzo colectivo de la comunidad internacional por entender el ensamblamiento del fenómeno más complejo que conoce la realidad: la vida.

22.8 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Qué tipo de sistema es un huevo fértil?
   a) Cerrado
   b) Abierto
   c) Aislado
   d) Adiabático

2. ¿Según Boltzmann cómo sería un sistema macroscópico altamente entrópico?
   a) Mediante el calor (Q) dentro del sistema dividido entre la temperatura uniforme.
   b) Con numerosos estados microscópicos número de arreglos de las partículas, contrario a una estructura ordenada.
   c) Mediante la constante de Boltzmann que es igual a $1{,}38 \times 10^{-23}$ [J K^{-1}].
   d) Ninguna de las anteriores

3. La variable de estado energía libre de Gibbs (ΔG) indica si el proceso procede o no. ¿Cuáles son las tres circunstancias posibles que describen los valores de Gibbs?
   a) El proceso es espontáneo (negativo), el sistema está en equilibrio (cero) y que el proceso no ocurra (positivo).
   b) Evaluación de entropía, producción y flujo.
   c) Que la energía libre y entropía se mantenga constantes, mientras que la energía del ambiente disminuya y la entropía de los alrededores aumente.
   d) Ninguna de las anteriores.

4. El término cuanto mínimo de electrones se define como:
   a) Son fotones de alta energía superior a los rayos X.
   b) Partícula elemental de magnitud discreta del espectro electromagnético con masa cero.
   c) Número de protones participantes durante la síntesis de una molécula de ATP.
   d) Ninguna de las anteriores.

5. ¿Cuáles son los estados fisiológicos en los seres vivos?
   a) Catálisis y reproducción
   b) División, crecimiento y muerte
   c) Anabolismo y catabolismo
   d) Crecimiento, mantenimiento y sobreviviencia

6. ¿Por qué las vesículas de distinta composición son relevantes durante los procesos de evolución química?
   a) Porque son modelos de protocélulas que eventualmente por evolución culminaron en el primer ser vivo.
   b) Porque promueven la competencia y evolución entre ellas.
   c) Porque permiten la concentración de reactantes y productos favoreciendo termodinámicamente las reacciones.
   d) Porque permiten la replicación de moléculas y su crecimiento.
   e) Todas las anteriores.
   f) Ninguna de las anteriores.

7. ¿Por qué destacan las reacciones de condensación en el estudio de origen de la vida?
   a) Porque favorecen las reacciones de óxido-reducción.
   b) Porque favorecen reacciones de polimerización. c)
   c) Porque son los modelos más fácilmente formados en condiciones anóxicas.
   d) d) Porque no favorecen las reacciones de óxido-reducción.

8. ¿Qué tipo de sistema será un astronauta en el espacio?
   a) Cerrado
   b) Abierto
   c) Aislado
   d) Mixto

9. Se dice que entre las propiedades más favorables del agua es su papel como moderador térmico. ¿Cuál es la razón?
   a) Su alta solubilidad
   b) Su constante dieléctrica
   c) Su alta capacidad calorífica
   d) Su alta viscosidad

10. ¿Cuál de las siguientes propiedades del agua habría sido importante para proteger a los organismos de las constantes fluctuaciones térmicas en el contexto de Tierra primitiva?
   a) Su alta solubilidad
   b) Su constante dieléctrica
   c) Su alta capacidad calorífica
   d) Su alta viscosidad

11. Si un organismo es un sistema altamente ordenado y continuamente tienen la capacidad de autoorganizar sus reacciones y procesos a partir de componentes desordenados, ¿cuál es el enunciado que mejor explica si los organismos violan la segunda ley?
   a) La entropía del interior disminuye a costa del aumento en los alrededores
   b) La entropía total del universo permanece constante
   c) Los organismos aumentan la entropía de su entorno
   d) Los organismos degradan la entropía de los compuestos orgánicos para generar energía

12. Cuando las enzimas realizan una reacción biológica aumentan la velocidad de reacción porque logran disminuir:
   a) la energía calorífica de la reacción
   b) la energía de activación
   c) la capacidad calorífica
   d) el calor latente

13. Al calentar una sustancia con calor (q), el cambio en el sistema es tan grande que logra "amortigüar" la temperatura interna (delta T), de tal manera que la capacidad calorífica:
   a) Aumenta
   b) Disminuye
   c) Permanece constante
   d) No se relacionan

14. Se define como la cantidad de calor de un gramo de una sustancia debe absorber o ceder para que cambie su temperatura en un grado Celsius; para el agua esta cantidad es una caloría, o bien, 4.184 Joules:
    a) Capacidad calorífica
    b) Viscosidad
    c) Calor específico
    d) Energía calorífica

15. A mayor capacidad calorífica (C), el sistema vibra con mayor facilidad de forma parecida al comportamiento de (Q), esto es $C= Q/\Delta T$, donde q = entrada de calor y ΔT = cambio en la temperatura (en grados Celsius o Kelvin). Tenemos entonces la posibilidad de medir la entrada o salida de calor o la energía absorbida (aumento de vibraciones) o donada (aumento en la rigidez de las vibraciones o frenado de esta). ¿Mediante cuál de las siguientes expresiones se realiza esta medición?
    a) $S = k \ln \omega$
    b) $\frac{dS}{dt} = \frac{deS}{dt} + \frac{diS}{dt}$
    c) $Q = (C)(\Delta T)$
    d) $\Delta A = \Delta E - T\,\Delta S$

16. ¿Cuál de los siguientes valores de tensión superficial de algunos solventes probablemente jugó un papel más relevante en el origen de la vida?
    a) Etanol: T = 22.1 [10^{-3}J/m^2]
    b) Nitrógeno: T = 10.53 [10^{-3}J/m^2]
    c) Agua: T = 71.99 [10^{-3}J/m^2]
    d) Ninguna de las anteriores

17. Si la capacidad calorífica de un cubo de gelatina es 0.5 [kJ/K] y se observa un aumento de la temperatura de 2 [K] podemos decir que el calor que entra a la gelatina será de:
    a) q = (0.5kJ/K) + 2 K
    b) q = (0.5)(2)(kJ)(K/K) = 1 kJ
    c) q = (0.5) × (-273.15 °C)
    d) Ninguna de las anteriores

18. ¿Cuáles son algunos de los requisitos fundamentales para que opere la evolución química en la Tierra primitiva?
    a) condiciones anóxicas
    b) superficies minerales
    c) moléculas orgánicas simples y abundantes
    d) fuentes de energía diversas
    e) todas las anteriores
    f) ninguna de las anteriores

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. Proporciona tres ejemplos de un sistema cerrado, abierto y aislado.
2. ¿Por qué los seres vivos están compuestos de agua en su mayor parte?
3. ¿Cuáles crees que serían las fuentes más probables de energía en la Tierra del Hadeano?
4. ¿Cuáles serían algunos de los geoindicadores más importantes de la presencia de vida en la Tierra primitiva o en otros planetas habitables?
5. Durante algunos terremotos es posible visualizar emisiones de luz en gabros y basaltos debido a cargas eléctricas. ¿Cuál sería la relevancia para el origen de la vida esta fuente de energía en la Tierra del Hadeano?
6. La ecuación de Clausius-Clapeyron podría ser empleada para estimar condiciones atmosféricas típicas en un escenario de evolución química primitivo y dentro de un intervalo de temperatura de -30 a 50 [°C]. ¿Para qué sirve esta expresión matemática?
7. Determine la energía libre de Gibbs para la hidrólisis de ATP mediante las siguientes reacciones acopladas:

   Glucosa + ATP $\rightarrow$ glucosa-6-fosfato + ADP $\Delta G° = -16.7$ [Ma]. [kJ mol^{-1}]
   Glucosa-6-fosfato $\rightarrow$ glucosa + P*i* $\Delta G° = -13.8$ [Ma].[kJ mol^{-1}]
8. Describe algunos ambientes hipotéticos conducentes al origen de la vida de la Tierra primitiva, selecciona aquéllos que por su tamaño pudieran ser termodinámicamente más favorables para la estabilidad molecular:
9. ¿Cómo se relaciona la entalpía con la presión y el volumen?
10. ¿Por qué es importante la tensión superficial en el proceso de evolución química?
11. Define el término cuanto mínimo de energía.
12. Define el potencial de mantenimiento.

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. b)	7. b)	13. c)
2. b)	8. c)	14. c)
3. a)	9. c)	15. c)
4. c)	10. c)	16. c)
5. d)	11. a)	17. b)
6. e)	12. b)	18. d)

Respuestas a las preguntas abiertas.

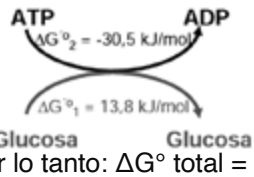
1. Respuesta libre y variable
2. Respuesta: Sabemos que el agua es el disolvente universal, lo cual le confiere la posibilidad de formar una gran diversidad de enlaces iónicos y polares mucho más que otros solventes.
3. Respuesta: Ondas de choque, energía geotérmica, inducción magnética, gradientes de presión fluidos o subterráneos, radioactividad, reacciones de óxido-reducción.
4. Respuesta: Gradientes de temperatura, flujos de energía en un medio líquido, presencia de atmósfera, la geomorfología del planeta, presencia de polímeros complejos.
5. Durante el Hadeano estos procesos geológicos serían poco importantes, ya que el volumen de corteza continental sería muy bajo (algunos cálculos sugieren un 35% de la corteza actual), pero principalmente porque se ha estimado que la tectónica de placas no operaba entonces como opera en la actualidad, es decir, este proceso sería casi nulo.
6. Esta ecuación relaciona la presión de vapor con la temperatura. Esta expresión predice la presión de vapor de una solución y el calor de transición de fase de las presiones de vapor a dos temperaturas diferentes.
7. Repuesta:

   Sabemos que:

   $$\text{Reactivos } G_R \longrightarrow \text{Productos } G_P$$

   $$\Delta G = G_P - G_R$$

   Entonces:



   Por lo tanto: $\Delta G°$ total = $\Delta G°_1 + \Delta G°_2$ = 13,8 + (-30.5) = -16.7 [kJ/mol]

8. Respuesta: zonas de rift y subducción, manantiales hidrotermales, volcanes submarinos, burbujas hidrotermales, aerosoles atmosféricos.
9. Respuesta: La entalpía difiere de la energía interna porque aumenta con la suma del producto (multiplicación) de la presión por el volumen.

10. Respuesta: Porque la tensión superficial permite la formación de burbujas que en el contexto de evolución química podrían incrementar la probabilidad de proteger y aglutinar secuencias químicas que conducen a la síntesis de moléculas prebióticas.
11. Respuesta: Energía consumida o liberada de durante la formación o hidrólisis del ATP, expresada en kJ/mol.
12. Respuesta: Potencial que describe cuánta biomasa puede sostener o producir un sistema.

22.9 Referencias bibliográficas

1. Barton, L. L., & Northup, D. E. (2011). “Complexity and Simplicity of Cell Systems” en *Microbial Ecology* (pp. 61-102). EE. UU. y Canadá: Wiley-Blackwell.
2. Ben-Naim, A.(2011). Entropy: Order or Information. *J Chem Edu.* 88, 594–596. https://doi.org/10.1021/ed100922x
3. Butler, J. (1946). “Life and the Second Law of Thermodynamics”, *Nature.* 158, 153–154. https://doi.org/10.1038/158153a0
4. Cairns-Smith, A. G. (1978). “Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formations”, *Nature.* 276(5690): 807-808.
5. Cairns-Smith, A.G. (1998). *Seven clues to the origin of life*. Cambridge: Cambridge University Press.
6. Carrrol, L. (1871, 2019). *A través del espejo y lo que Alicia encontró allí*. España: Alma Editorial.
7. Deamer, D. (2011). *First life*. Los Angeles, CA: University of California Press.
8. Djokic, T., Van Kranendonk, M.J., Campbell, K.A., Walter, M.R. & Ward, C.R. (2020). Earliest signs of life on land preserved in ca. 3.5 Ga hot spring deposits. *Nat Commun* 8, 16149.
9. Djokic T., Van Kranendonk, M.J., Campbell, K.A., Havig, J., Walter, M.R. & Guido, D.M. (2020). A reconstructed subaerial hot spring field in the 3.5 billion-year-old Dresser.
10. Formation, North Pole Dome, Pilbara Craton, Western Australia. *Astrobiology.* 21: 1531-1074.
11. Dyson, F.J. (1999). *Los orígenes de la vida*. Madrid: Cambridge University Press.
12. Eigen, M. (1971) Self-organization of matter and the evolution of biological macromolecules. *Naturwissenschaften*. 58(10):465–523.
13. Emiliani, C. (1992). Planet Earth: Cosmology, Geology, and the Evolution
14. of Life and Environment. Cambridge University Press.
15. England, J., (2020). Every Life is on Fire: How Thermodynamics explains the origins of living things, Basic Books 2020, 272 pp.
16. Gilbert, W. The RNA world. *Nature*, 1986, 319, 618.
17. Guerrero, R., & Berlanga, M. (2006). Life's unity and flexibility: the ecological link. *Int Microbiol. 9*(3), 225-235.
18. Gladyshev, G. P. (1999). On the Thermodynamics, Entropy and Evolution of Biological Systems: What is Life from a Physical Chemist's Viewpoint. *Entropy.* 1(1), 920.
19. Henríquez Puentes, P. (2003). Oralidad y teatralidad en el Popol Vuh. *Acta literaria*. 45–62. https://doi.org/10.4067/S0717-68482003002800005.
20. Jantsch, E. (1980). The self-organizing universe. New York: Pergamon Press.
21. Kauffman, S.A. (1971). Cellular homeostasis, epigenesis and replication in randomly aggregated macromolecular systems, Journal of Cybernetics 1, 71-96.
22. Kauffman, S. A. (1996). At home in the universe. Oxford: Oxford University Press.
23. Konhauser, K. O. (2009). *Introduction to Geomicrobiology*. Reino Unido: Blackwell Publishing.
24. Laszlo, E. (1996). The whispering pond. Brisbane: Elements Book Limited.
25. Lazcano, A. (2010). Origen y evolución de los virus: ¿Genes errantes o parásitos primitivos? *Mensaje Bioquímico*. 34, 73-84.
26. Lehninger, A. L. (1971). Bioenergetics. Menlo Park: W.A. Benjamin, INC.
27. Leonard, W. E., Smith, S.B. (2008). De Rerum Natura: The Latin Text of Lucretius. Univ of Wisconsin Press.
28. Mahan, B. H. (1972). Termodinámica química elemental. Barcelona: Reverté.
29. Matheron, R., & Caumette, P. (2015). Structure and Functions of Microorganisms: Production and Use of Material and Energy. In J.-C. Bertrand, P. Caumette, P. Lebaron, R. Matheron, P. Normand, & T. Sime-Ngando (Eds.), *Environmental Microbiology: Fundamentals and Applications: Microbial Ecology* (pp. 25-71). Dordrecht: Springer Países Bajos.
30. Miller, S. L. (1953), A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science* 117, 528.
31. Pauken, M. (2011). Thermodynamics for Dummies. For Dummies, Hoboken, NJ.
32. Pross, A. (2012). What is life?. Oxford: Oxford Landmark Science.
33. Rauchfuss, H. (2008). Chemical evolution and the origin of life. Dortmund: Springer.
34. Schneider, E. D., & Sagan, D. (2008). *La termodinámica de la vida*. España: Tusquets Editores, S. A.
35. Satkoski, A.M., Lowe, D.R., Beard, B.L., Coleman, M.L. & Johnson, C.M. (2016) A high continental weathering flux into Paleoarchean seawater revealed by strontium isotope analysis of 3.26 Ga barite. *Earth Planet Sci Lett.* 454:28.

36. Schrödinger, E., (1944) "*What is Life?*" Cambridge University Press.
37. Schrodinger, E. (2002). ¿Qué Es La Vida? Tusquets Editor, Barcelona.
38. Smith, J.M. (1979) Hypercycles and the origin of life. Nature 280, 445–446.23.
39. Stan-Lotter, H. (2017). Physicochemical Boundaries of Life. En H. Stan-Lotter & S. Fendrihan (Eds.), *Adaption of Microbial Life to Environmental Extremes: Novel Research Results and Application* (pp. 1-21). Cham: Springer International Publishing.
40. Trifonov, E. N. (2011). Vocabulary of Definitions of Life Suggests a Definition. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics. 29*(2), 259-266. doi:10.1080/073911011010524992
41. Valentine, D. L. (2007). Adaptations to energy stress dictate the ecology and evolution of the Archaea. *Nat Rev Microbiol. 5*(4), 316-323. doi:10.1038/nrmicro1619.
42. Volkenstein, M.V. (1994). Physical Approaches to Biological Evolution. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
43. Wächtershäuser, G. (1988) Before enzymes and templates: theory of surface metabolism. *Microbiol Rev*. 52:452–484.
44. (2020) De la naturaleza de las cosas. https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=De_la_naturaleza_de_las_cosas&oldid=126668010 (accesado el 4 de noviembre de 2020).

Capítulo 23

Transferencia de calor en ductos petroleros

Teodoro Iván Guerrero Sarabia
Berenice Anell Martínez Cabañas
Ana Karen Miguel Ramírez

Sumario

23.1 Introducción
23.2 Modos de transferencia de calor
23.3 Resistencia térmica y coeficiente global de transferencia de calor
23.4 Modelo de transferencia de calor en ductos
23.5 Problema tipo
23.6 Conclusiones
23.7 Autoevaluación
23.8 Referencias bibliográficas

23.1 Introducción

El petróleo y el gas natural extraídos del subsuelo se recolectan y acondicionan en las instalaciones superficiales de producción, y se envían a las refinerías y puntos de venta a través de una extensa y compleja red de tuberías. Estos ductos tienen una longitud que puede variar de algunas decenas de metros hasta cientos de kilómetros, pueden estar enterrados o tendidos sobre la superficie del terreno o del fondo marino y, dependiendo del tipo de servicio, su diámetro puede ser tan grande como 56 [pg].

Ahora bien, el diseño y análisis de las condiciones óptimas de operación de los ductos requiere el cálculo de la presión y la temperatura a lo largo de toda su trayectoria en función del gasto másico o volumétrico de los fluidos transportados. El conocimiento de estas propiedades termodinámicas y de la composición química de los fluidos también resulta fundamental para identificar oportunamente la posible formación de depósitos orgánicos (asfaltenos, parafinas o hidratos de gas) y/o inorgánicos que obstruyan parcial o totalmente el flujo.

En este contexto, el objetivo de este capítulo es presentar una visión introductoria a la transferencia de calor y al desarrollo de modelos matemáticos para calcular la temperatura en ductos a partir de balances de materia, cantidad de movimiento (segunda ley de Newton) y energía (primera ley de la termodinámica).

Primero, se describen las formas o “modos” en que se propaga el calor, así como los mecanismos y leyes fenomenológicas que les caracterizan. Se discuten los conceptos de resistencia térmica y coeficiente global de transferencia de calor. Posteriormente, se aborda un modelo matemático para predecir la temperatura en ductos petroleros y se presenta un ejemplo de aplicación. Finalmente, se incluye un cuestionario de autoevaluación del aprendizaje.

23.2 Modos de transferencia de calor

El calor es energía térmica en tránsito que resulta de una diferencia de temperatura entre dos puntos en el espacio, y siempre se propaga en la dirección en que la temperatura disminuye. Ahora bien, existen tres formas o “modos” de transferencia de calor: conducción, convección y radiación térmica. A continuación, se describen sus respectivos mecanismos físicos, así como las leyes fenomenológicas que permiten cuantificar la cantidad de energía térmica que se transmite por unidad de tiempo en cada caso.

23.2.1 Conducción

Este modo de transferencia de calor se presenta preferentemente en sólidos, aunque también puede ocurrir en fluidos siempre que no manifiesten movimiento macroscópico. El mecanismo físico que gobierna la conducción es la difusión; de esta manera, el transporte de energía térmica en un cuerpo resulta de su actividad molecular (traslación, rotación y vibración). En el caso de los materiales conductores de electricidad, la traslación de electrones libres también contribuye de manera significativa a la transferencia de energía térmica (Kothandaraman, 2006; Bergman et al., 2011; Çengel y Ghaiar, 2015).

La ley fenomenológica característica de la conducción de calor se conoce como ley de Fourier, y establece que el ritmo de transferencia de calor en la dirección η es proporcional al gradiente de temperatura en esa dirección y al área normal correspondiente. Por lo tanto:

$$\dot{Q}_{cond} = -\,k \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial \eta}\,, \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.1)$$

donde el signo negativo se introduce para indicar que ocurre en el sentido en que la temperatura disminuye. Resulta conveniente mencionar que el cociente de $\dot{Q}$ [W] entre A [m^2] se denomina flujo de calor, q'' [W/m^2].

Por otra parte, el parámetro k en la ecuación 23.1 es una propiedad del material que recibe el nombre de conductividad térmica [W/m/K]; valores de esta propiedad para algunas sustancias comunes pueden consultarse en la Figura 23.1 y la Tabla 23.1.

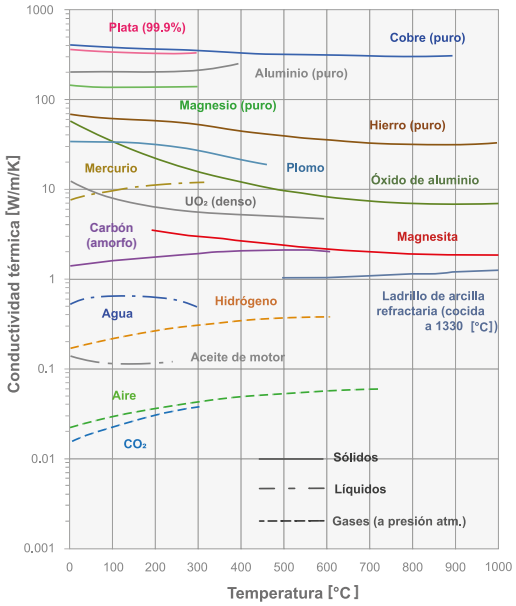


Figura 23.1. Conductividad térmica de algunas sustancias comunes en función de la temperatura. (Modificada de Kothandaraman, 2006).

Material		Conductividad térmica [W/m/K]
Metales	Plata	410
	Cobre	385
	Aluminio	202
	Níquel	93
	Hierro	73
	Acero al carbono (1% C)	43
	Acero - 18% Cr, 8% Ni	16.3
	Plomo	35
Sólidos no metálicos	Diamante	2300
	Cuarzo, paralelo al eje	41.6
	Magnesita	4.15
	Mármol	2.08 - 2.94
	Arenisca	1.83
	Vidrio, Ventana	0.78
	Arce o roble	0.17
	Goma dura	0.15
	Cloruro de polivinilo	0.09
	Espuma de poliestireno	0.033
	Aserrín	0.059
	Fibra de Vidrio	0.038
	Hielo	2.22
Líquidos	Mercurio	8.21
	Agua	0.556
	Amoníaco	0.540
	Aceite lubricante, SAE 50	0.147
Gases	Hidrógeno	0.175
	Helio	0.141
	Aire	0.024
	Vapor de agua (saturado)	0.0206
	Dióxido de carbono	0.0146

Tabla 23.1. Conductividad térmica de materiales comunes a 0 °C. (Modificado de Holman, 2010).

23.2.2 Convección

La convección se desarrolla en el seno de un fluido cuando este se encuentra en contacto con una superficie a diferente temperatura. Sus mecanismos físicos son la difusión (movimiento molecular

aleatorio) y la advección (movimiento macroscópico). Al respecto, es importante mencionar que la transferencia de calor será por conducción si el fluido no presenta movimiento macroscópico; en particular, esto ocurre en la interfase sólido-fluido si se cumple la condición de no resbalamiento.

Dependiendo de la naturaleza del movimiento macroscópico del fluido, se diferencian la convección natural o libre y la convección forzada. En la convección natural, el fluido se mueve bajo la acción de fuerzas de flotación; estas resultan de diferencias locales de densidad ocasionadas por la variación de la temperatura. Por otra parte, en la convección forzada, el movimiento se genera por un medio externo, por ejemplo, una bomba o un ventilador (Bejan y Kraus, 2003; Bergman et al., 2011; Çengel y Ghajar, 2015).

La ley fenomenológica correspondiente a la convección es la ley de enfriamiento de Newton; esta establece que el ritmo de transferencia de calor, $\dot{Q}_{conv}$, es directamente proporcional al área de la superficie de contacto sólido-fluido, A, así como a la diferencia de temperaturas de la superficie, T_{sup}, y del fluido "lejos" del efecto de esta, T_{∞}. Por lo tanto:

$$\dot{Q}_{conv} = h \cdot A \cdot (T_{sup} - T_{\infty}) \,, \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.2)$$

donde se ha considerado que el calor se transfiere al fluido. La constante de proporcionalidad h [W/m²/K] recibe el nombre de coeficiente de transferencia de calor por convección; depende de la geometría de la superficie, la naturaleza del movimiento, la velocidad y las propiedades termodinámicas del fluido. En la Tabla 23.2, se indican rangos de valores típicos de h; en Bergman et al. (2011) pueden consultarse algunas correlaciones para calcularlo.

Convección		$\mathbf{h[W/m^2/K]}$
Libre	Gases	2 - 25
	Líquidos	50 - 1000
Forzada	Gases	25 - 250
	Líquidos	100 - 20,000
Con cambio de fase	Ebullición o condensación	2500 - 100,000

Tabla 23.2 Valores típicos para el coeficiente de convección.
(Modificado de Bergman et al., 2011).

23.2.3 Radiación

La radiación térmica es la energía emitida por la materia en forma de ondas electromagnéticas (o fotones) cuando se encuentra a una temperatura diferente del cero absoluto. A diferencia de la conducción y la convección, este modo de transferencia de calor también se presenta en el vacío (Kothandaraman, 2006; Bergman et al., 2011; Çengel y Ghajar, 2015).

La materia puede emitir, absorber, reflejar y transmitir radiación térmica dependiendo de su naturaleza, la condición de su superficie y la temperatura. Por lo tanto, en cuanto a este modo de transferencia de calor se refiere, existe una compleja interacción térmica entre el sistema de interés y toda la materia que lo rodea.

Con respecto al punto anterior, es conveniente introducir el concepto de cuerpo negro; este es un sistema ideal que teóricamente es capaz de absorber toda la radiación térmica que incide sobre él en todas las longitudes de onda y direcciones, y es también un emisor perfecto. Al respecto, la ley de Stefan-Boltzmann establece que la energía radiante que emite un cuerpo negro por unidad de tiempo, por unidad de área, es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura absoluta.

Aun cuando la radiación térmica es un fenómeno volumétrico, en los sólidos opacos se manifiesta prácticamente como un fenómeno de superficie (Çengel y Ghajar, 2015). De esta manera, considerando un objeto (a $T_{sól}$) que se encuentra rodeado completamente por una superficie (a T_{sup}) cuyas dimensiones son comparativamente mucho mayores (Figura 23.2), el ritmo neto al que transfiere calor por radiación puede aproximarse bajo ciertas condiciones mediante la siguiente ecuación (Bergman et al., 2011):

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A_{sól} \cdot \left(T_{sól}^4 - T_{sup}^4\right), \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.3)$$

donde A es el área de la superficie expuesta del objeto; el parámetro ε se denomina emisividad, varía entre 0 y 1, y mide qué tan eficientemente un cuerpo real emite radiación térmica en comparación con un cuerpo negro ($\varepsilon = 1$). Por otra parte, $\sigma = 5.669\ x\ 10^{-8}$ [W/m²/K⁴] es la constante de Stefan – Boltzmann. En la ecuación 23.3, las temperaturas deben ser absolutas [K].

En analogía con la ley de enfriamiento de Newton para la convección, la ecuación 23.3 puede expresarse como:

$$\dot{Q}_{rad} = h_{rad} \cdot A_{sól} \cdot \left(T_{sól} - T_{sup}\right), \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.4)$$

donde el coeficiente de transferencia de calor por radiación, h_{rad}, se define como:

$$h_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot \left(T_{sól} + T_{sup}\right) \cdot \left(T_{sól}^2 + T_{sup}^2\right). \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.5)$$

Como se muestra en la Figura 23.2, el calor puede transferirse por radiación y convección simultáneamente si hay un fluido en fase gaseosa entre el objeto y la superficie que lo rodea.

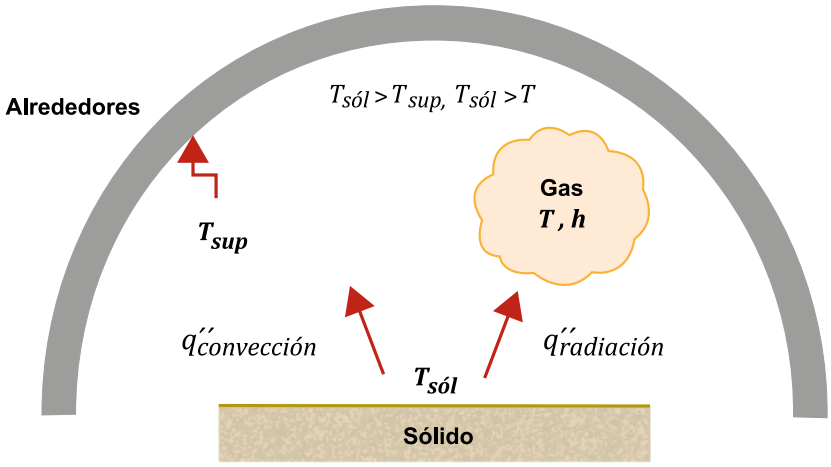


Figura 23.2 Transferencia de calor por radiación térmica.
(Modificada de Bergman et al., 2011).

23.3 Resistencia térmica y coeficiente global de transferencia de calor

Una manera sencilla de analizar y solucionar algunos problemas de transferencia de calor en ductos es a través de la definición y uso de resistencias térmicas y el coeficiente global de transferencia de calor (Janna, 2000; Holman, 2010; Bergman et al., 2011). A continuación, se abordan ambos conceptos.

23.3.1 Resistencia eléctrica vs. Resistencia térmica

Al considerar que la conducción de electricidad y la conducción de calor son fenómenos similares, puede establecerse una correspondencia entre la diferencia de temperatura y la diferencia de voltaje, así como del ritmo de transferencia de calor con la intensidad de corriente (Figura 23.3). Ahora bien, en analogía con la ley de Ohm para los circuitos eléctricos, una resistencia térmica puede definirse de la siguiente manera:

$$R_{térmica} = \frac{\Delta T}{\dot{Q}} \,. \qquad \text{.....} \qquad (23.6)$$

Como se describe más adelante, la forma específica de las resistencias térmicas para los diferentes modos de transferencia de calor puede obtenerse a partir de las leyes fenomenológicas respectivas.

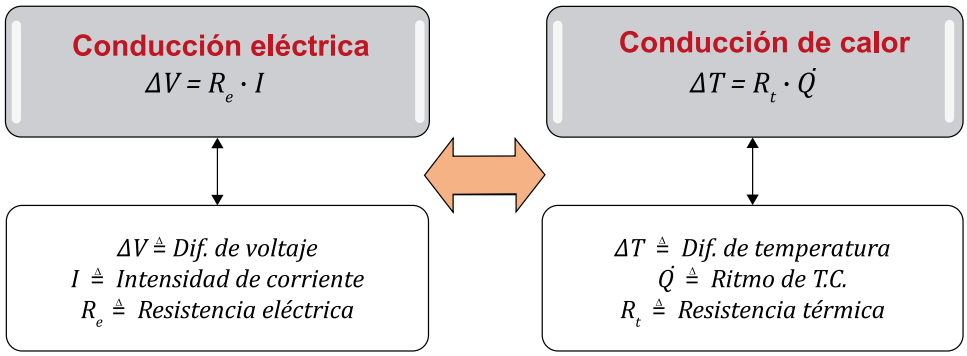


Figura 23.3. Analogías entre la conducción de electricidad y la conducción de calor.

23.3.2 Resistencias térmicas por conducción, convección y radiación

A partir del tratamiento matemático de las ecuaciones 23.1, 23.2 y 23.3, en la Tabla 23.3 se indican las expresiones para calcular las resistencias térmicas por conducción, convección y radiación en cilindros circulares con flujo de calor en la dirección radial.

En el caso de sistemas con geometrías más complejas, la resistencia térmica por conducción puede calcularse en términos de un factor de forma, S, mediante la siguiente ecuación:

$$R_{térmica} = \frac{1}{S \cdot k} \quad . \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.7)$$

En la Tabla 23.4, se indica el factor de forma correspondiente a algunos sistemas de interés para el transporte de hidrocarburos por ductos; información adicional sobre las resistencias térmicas para otras geometrías, así como de factores de forma para otros sistemas, pueden consultarse en Janna (2000), Bejan y Kraus (2003), Holman (2010), Kreith et al., (2011), Bergman et al. (2011), y Çengel y Ghajar (2015).

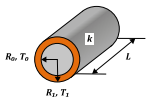
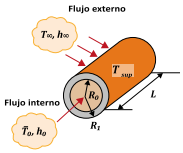
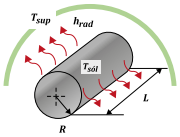
Modo de T.C.	Esquema	Resistencia, R
Conducción		$\frac{\ln\left[\frac{R_1}{R_0}\right]}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot k}$
Convección		Flujo externo: $\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_1 \cdot L \cdot h_\infty}$ Flujo interno: $\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_0 \cdot L \cdot h_0}$
Radiación		$\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot L \cdot h_{rad}}$

Tabla 23.3. Resistencias térmicas para cilindros circulares de longitud L.

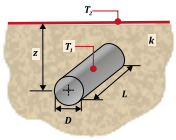
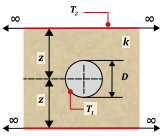
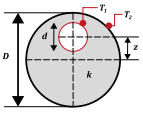
Sistema	Esquema	Restricciones	Factor de forma, S
Cilindro circular horizontal isotérmico de longitud L enterrado en un medio semi-infinito.		$L \gg D$	$\frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\cosh^{-1}\left(\frac{2 \cdot z}{D}\right)}$
		$L \gg D$ $z > 1.5\,D$	$\frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{4 \cdot z}{D}\right)}$
Cilindro circular horizontal de longitud L enterrado en el plano medio horizontal de una placa de igual longitud y ancho infinito.		$z \gg 0.5\,D$ $L \gg z$	$\frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{8 \cdot z}{\pi \cdot D}\right)}$
Cilindro circular excéntrico de longitud L en un cilindro de igual longitud.		$D > d$ $L \gg D$	$\frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\cosh^{-1}\left(\frac{D^2 + d^2 - 4 \cdot z^2}{2 \cdot D \cdot d}\right)}$

Tabla 23.4. Factores de forma por conducción térmica en cilindros enterrados y cilindros excéntricos. (Modificado de Bergman et al., 2011).

23.3.3 Circuitos térmicos

La principal ventaja en la definición y uso de resistencias térmicas es que facilitan la descripción de la transferencia de calor en algunos sistemas sencillos conformados por capas de diferentes materiales, como los mostrados en las Figuras 23.4 y 23.5. De esta manera, puede asociarse una resistencia térmica a cada elemento del sistema y construir un “circuito”.

Como en los sistemas eléctricos, se diferencian circuitos térmicos en serie, en paralelo y arreglos de ambos. En cualquier caso, la estrategia para resolverlos consiste en obtener un circuito equivalente con un único elemento. Así, según sea el caso, el ritmo de transferencia de calor o la temperatura desconocida en una de las fronteras pueden obtenerse fácilmente una vez que se ha calculado la resistencia equivalente del sistema.

Un ejemplo de un circuito en serie se presenta en la Figura 23.4. Estos se caracterizan porque el ritmo de transferencia de calor es igual en todos los elementos que lo conforman. Por otra parte, la diferencia total de temperatura es la suma de las diferencias correspondientes en cada uno de ellos (ecuación 23.8). Finalmente, la resistencia equivalente se calcula con la ecuación 23.9.

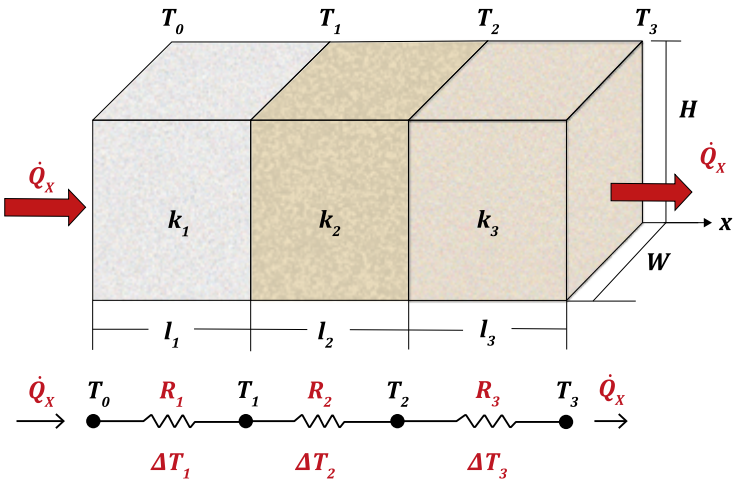


Figura 23.4. Ejemplo de un circuito térmico en serie.

$$\Delta T = \Delta T_{0-1} + \Delta T_{1-2} + \Delta T_{1-3} \,. \qquad \text{.....} \qquad (23.8)$$

$$R_{eq} = \sum_{i=1}^{n} R_i \,. \qquad \text{.....} \qquad (23.9)$$

En la Figura 23.5 se ejemplifica un circuito en paralelo. En este caso, todos los elementos que lo conforman están expuestos a la misma diferencia de temperatura, pero el calor se transfiere a diferente ritmo en cada uno de ellos, como lo indica la ecuación 23.10; la resistencia equivalente se calcula a partir de la ecuación 23.11.

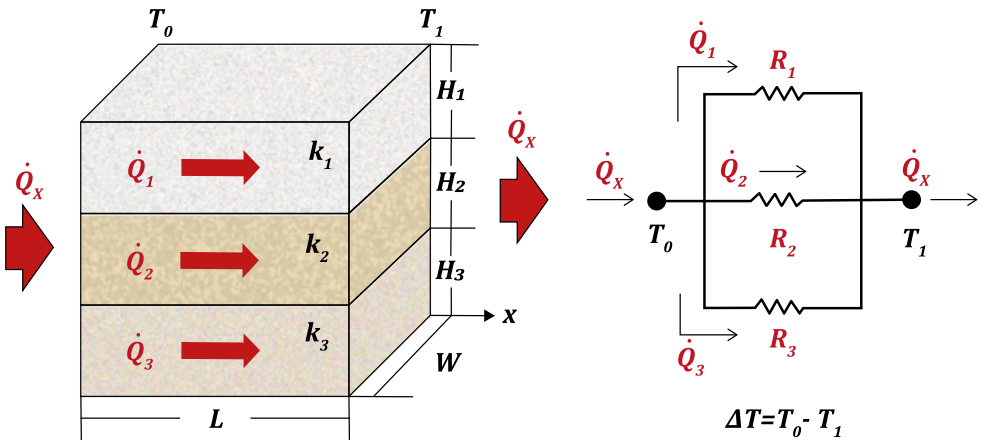


Figura 23.5 Ejemplo de un circuito térmico en paralelo.

$$\dot{Q} = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 + \dot{Q}_3 \,. \qquad \text{.....} \qquad (23.10)$$

$$\frac{1}{R_{eq}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{R_i} \,. \qquad \text{.....} \qquad (23.11)$$

23.3.4 Coeficiente global de transferencia de calor

Al igual que la resistencia térmica equivalente, el coeficiente global de transferencia de calor (CGTC), U_0, es un parámetro relevante en el modelado de sistemas compuestos por diferentes materiales y con diferentes modos de transmisión de calor; como su nombre lo indica, engloba los efectos de las propiedades térmicas y la geometría del sistema sobre la propagación del calor. En analogía con la ley de enfriamiento de Newton, el CGTC se define a partir de la siguiente ecuación (Holman, 2010; Kreith et al., 2011; Bergman et al., 2011):

$$\dot{Q} = U_0 \cdot A_0 \cdot \Delta T \,. \qquad \text{.....} \qquad (23.12)$$

Al utilizar la ecuación 23.12, es importante especificar claramente a qué área, A_0, está referido el CGTC; esto resulta crítico en sistemas cilíndricos y esféricos ya que el área normal al flujo de calor varía con el radio.

Al comparar las ecuaciones 23.6 y 23.12, se observa que:

$$R_{eq} = \frac{1}{U_0 \cdot A_0} \,. \qquad \text{.....} \qquad (23.13)$$

Para ejemplificar cómo se determina el CGTC, a continuación, se considera el sistema mostrado en la Figura 23.6. Se trata de un ducto enterrado en el suelo, de longitud L y conductividad k_1, recubierto con una capa de cierto material de conductividad k_2; transporta un fluido a una temperatura promedio T_f y con

un coeficiente de convección h_f. El suelo tiene una conductividad k_e y su superficie se encuentra a la temperatura T_e. La profundidad z es mayor que 1.5 veces el diámetro externo de la capa de recubrimiento, $D_2 = 2 \cdot r_2$.

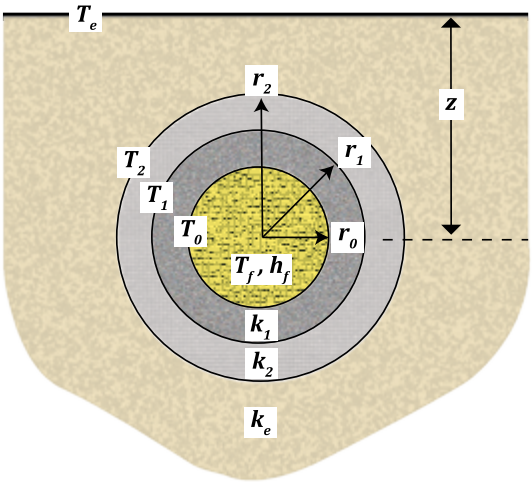


Figura 23.6. Transferencia de calor en un ducto enterrado.

De acuerdo con la Figura 23.6, el sistema puede representarse como un circuito de resistencias en serie. Por lo tanto, a partir de la ecuación 23.9, se tiene que:

$$R_{eq} = R_{conv} + R_{cond,1} + R_{cond,2} + R_{cond,3}\,, \qquad \text{.....} \qquad (23.14)$$

donde R_{conv} es la resistencia por convección correspondiente al fluido transportado en el ducto; $R_{cond,1}$, $R_{cond,2}$ y $R_{cond,3}$ son las resistencias por conducción para la tubería, el material de recubrimiento y el suelo, respectivamente.

A partir de la Tabla 23.3 y la Tabla 23.4, se tiene que:

$$R_{conv} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot h_0 \cdot r_0}\,, \qquad \text{.....} \qquad (23.15)$$

$$R_{cond,1} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot k_1} \cdot ln\ ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right)\,, \qquad \text{.....} \qquad (23.16)$$

$$R_{cond,2} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot k_2} \cdot ln\ ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)\,, \quad y \qquad \text{.....} \qquad (23.17)$$

$$R_{cond,3} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot k_e} \cdot ln\ ln\left(\frac{4z}{D_2}\right)\,. \qquad \text{.....} \qquad (23.18)$$

Considerando el área de la superficie interna de la tubería, $A_0 = 2 \cdot \pi \cdot L \cdot r_0$, entonces el CGTC se calcula como:

$$U_0 = \frac{1}{A_0} \cdot \frac{1}{R_{eq}} \ . \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.19)$$

Finalmente, se tiene que:

$$\dot{Q} = U_0 \cdot A_0 \cdot \left(T_f - T_e\right) \ . \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.20)$$

23.4 Modelo de transferencia de calor en ductos

El diseño y análisis de las condiciones óptimas de operación de los ductos petroleros requiere el cálculo de los perfiles de presión y temperatura. En general, esto no es una tarea fácil ya que los fluidos hidrocarburos transportados pueden exhibir un comportamiento de fases complejo, derivando incluso en flujos multifásicos. Adicionalmente, en el caso de los petróleos pesados y extrapesados, su comportamiento reológico puede variar de manera importante con la temperatura e incluso ser no newtoniano, dificultando aún más los cálculos.

Con respecto a los puntos anteriores, puede mencionarse que la predicción de los gradientes de presión en tuberías que transportan fluidos monofásicos está ampliamente documentada en la literatura de la mecánica de fluidos; por ejemplo, en Streeter (2000), Munson et al. (2005), Mott (2006), y Çengel y Cimbala. (2018). Por otra parte, algunos de los métodos empíricos más utilizados en la industria petrolera para calcular los gradientes de presión cuando fluyen simultáneamente gas y líquido pueden consultarse en Beggs y Brill (1991).

En cuanto a la predicción de la temperatura en pozos y ductos petroleros, existen comparativamente pocos trabajos publicados al respecto; ahora bien, puede mencionarse el artículo pionero de Ramey (1962), quien formuló un modelo de transferencia de calor que dio origen a los desarrollos de diversos autores en los años siguientes. Otros trabajos destacados corresponden a Alves, Alhanati y Shoham (1992), Shiu y Beggs (1980), Zhang et al. (2006) y Hasan y Kabir (2012), por citar algunos.

El modelo de transferencia de calor que se describe en esta sección corresponde esencialmente a Alves, Alhanati y Shoham (1992); al respecto, es importante destacar que el trabajo de estos autores es uno de los más utilizados actualmente en la industria petrolera para estimar la temperatura en pozos y ductos.

23.4.1 Consideraciones

Para obtener un modelo basado en principios físicos que permita predecir las principales propiedades hidrodinámicas y de transferencia de calor durante el flujo de un fluido en una tubería, es necesario plantear balances de materia, cantidad de movimiento y energía sobre un volumen de control apropiado. En su forma más general, como se muestra más adelante, las ecuaciones resultantes son ecuaciones en derivadas parciales no lineales, con la velocidad, la presión y la temperatura como variables dependientes primarias, y la posición y el tiempo como variables independientes.

Para simplificar el planteamiento del modelo, se tienen las siguientes consideraciones:

- Flujo unidimensional en régimen permanente.
- El calor se propaga únicamente en la dirección radial.
- No hay fuentes ni sumideros de masa, cantidad de movimiento o energía.
- El área transversal de la tubería es constante.
- El fluido es newtoniano.

23.4.2 Balance de materia

Al aplicar un balance de materia sobre el volumen de control mostrado en la Figura 23.7, debe cumplirse que:

$$[Ritmo\ de\ \ acumulación\ de\ \ masa\ en\ el\ V.C.]$$
$$= [Gasto\ másico\ que\ entra\ a\ través\ de\ la\ superficie\ del\ V.C.]$$
$$- [Gasto\ másico\ que\ sale\ a\ través\ de\ la\ superficie\ del\ V.C.]$$

Por lo tanto:

$$A\,\Delta L \cdot \frac{\partial \rho}{\partial t} = \dot{m}_{entra} - \dot{m}_{sale}\,, \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.21)$$

o bien:

$$A\,\Delta L \cdot \frac{\partial \rho}{\partial t} = \rho v A - \left[\rho v + \frac{\partial(\rho v)}{\partial L} \cdot \Delta L\right] \cdot A\,. \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.22)$$

Luego de simplificar términos y dividir ambos lados de la ecuación 23.22 entre $A \cdot \Delta L$, la ecuación de balance de materia o continuidad puede expresarse como:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial L} = 0\,. \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.23)$$

Por lo tanto, en régimen permanente se cumple que:

$$\frac{d(\rho v)}{dL} = 0\,. \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.24)$$

Independientemente de que el flujo sea de gas o líquido, debe observarse que la ecuación 23.24 implica que el gasto másico $\dot{m} = \rho v A$ es constante si el régimen es permanente.

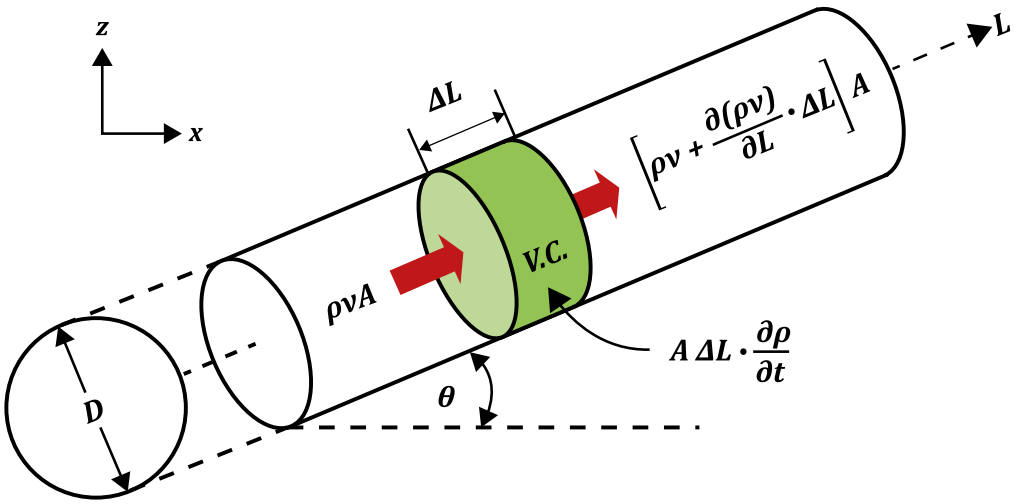


Figura 23.7. Volumen de control para el balance de materia.

23.4.3 Balance de cantidad de movimiento

Considerando el volumen de control diferencial mostrado en la Figura 23.8, y de acuerdo con la segunda ley de Newton del movimiento, al aplicar un balance de cantidad de movimiento debe cumplirse que:

$$[Variación\ de\ la\ cantidad\ de\ mov.\ con\ respecto\ \ al\ tiempo\ en\ el\ V.C.] =$$
$$[Ritmo\ de\ entrada\ de\ \ la\ cantidad\ de\ mov.\ \ a\ través\ de\ la\ S.C.]$$
$$-\ [Ritmo\ de\ salida\ de\ \ la\ cantidad\ de\ mov.\ \ a\ través\ de\ la\ S.C.]$$
$$+\ [Suma\ de\ fuerzas\ \ que\ actúan\ \ sobre\ el\ V.C.]$$

Este enunciado puede expresarse como:

$$A\,\Delta L \cdot \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} = (\dot{m}v)_{entra} - (\dot{m}v)_{sale} + \sum \quad Fuerzas. \qquad \ldots\ldots. \qquad (23.25)$$

Como se indica en la Figura 23.8, las fuerzas que actúan sobre el sistema corresponden a la presión, la gravedad y la fricción del fluido con la pared del cilindro. De esta manera, se tiene que:

$$A\,\Delta L \cdot \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} = \rho v^2 A - \left[\rho v^2 + \frac{\partial(\rho v^2)}{\partial L} \cdot \Delta L\right] \cdot A +$$

$$+pA - \left[p + \frac{\partial p}{\partial L} \cdot \Delta L\right] \cdot A - \rho g A \Delta L\ sin\ sin\ \theta\ - \tau_w \pi D \Delta L\,. \qquad \ldots.. \qquad (23.26)$$

Luego de simplificar términos y dividir ambos lados de la ecuación 23.26 entre $A \cdot \Delta L$, se obtiene que:

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v^2)}{\partial L} + \frac{\partial p}{\partial L} + \rho g\ sin\ sin\ \theta\ + \frac{\tau_w \pi D}{A} = 0\,. \qquad \ldots\ldots. \qquad (23.27)$$

Si el régimen es permanente, a partir de las ecuaciones 23.24 y 23.27 puede demostrarse que:

$$-\frac{dp}{dL} = \rho g\ sin\ sin\ \theta\ + \frac{\tau_w \pi D}{A} + \rho v \frac{dv}{dL}\,. \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.28)$$

Como puede observarse en la ecuación 23.28, el gradiente de presión total es la suma de los gradientes de presión: hidrostático, por fricción y por aceleración convectiva, respectivamente. Cabe mencionar que el término por aceleración generalmente no se considera en los cálculos ingenieriles de caídas de presión en ductos ya que normalmente es mucho menor que los dos primeros.

Por otra parte, el término correspondiente a la fricción puede expresarse como:

$$\tau_w = \frac{f_D\ \rho v^2}{8}, \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.29)$$

donde f_D es el conocido factor de fricción de Darcy, y depende del número de Reynolds y la rugosidad relativa de la tubería; en el caso multifásico, también depende del patrón de flujo. En Beggs y Brill (1991), pueden consultarse algunos métodos para determinarlo.

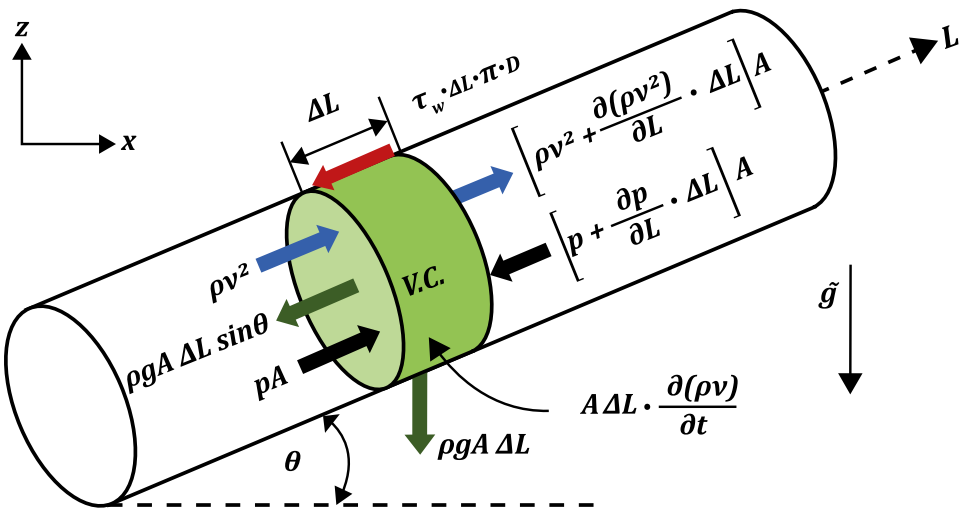


Figura 23.8. Volumen de control para el balance de cantidad de movimiento.

23.4.4 Balance de energía

Considerando la primera ley de la termodinámica, al realizar un balance de energía sobre el volumen de control mostrado en la Figura 23.9, se tiene que:

$$[Variación\ de\ la\ energía\ total\ del\ fluido\ en\ el\ V.C.\ con\ respecto\ al\ tiempo\ ] =$$

$$[Ritmo\ de\ entrada\ de\ energía\ \ total\ a\ través\ de\ la\ S.C.\ por\ el\ movimiento\ del\ fluido\ ]$$
$$- [Ritmo\ de\ salida\ de\ energía\ \ total\ a\ través\ de\ la\ S.C.\ por\ el\ movimiento\ del\ fluido\ ]$$
$$+$$
$$+[Trabajo\ neto\ entre\ el\ \ sistema\ y\ sus\ alrededores\ \ por\ unidad\ de\ tiempo\ ]$$
$$+ [Ritmo\ neto\ de\ transferencia\ \ de\ calor\ entre\ el\ sistema\ \ y\ sus\ alrededores\ ]$$

Este enunciado puede expresarse como:

$$A\,\Delta L \cdot \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = (\dot{m}e)_{entra} - (\dot{m}e)_{sale} + \delta\dot{W}_{neto} + \delta\dot{Q}_{neto}\ , \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (23.30)$$

donde los términos $\delta\dot{W}_{neto}$ y $\delta\dot{Q}_{neto}$ se consideran positivos cuando implican la adición de energía al sistema; en caso contrario, serán negativos. Por otra parte, la energía específica total, e, engloba las energías específicas interna, potencial y cinética:

$$e = u + gz + \frac{v^2}{2}. \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.31)$$

En la definición de $\delta\dot{W}_{neto}$, deben incluirse todas las formas de trabajo que se manifiestan entre el sistema y sus alrededores; para el caso del flujo unidimensional de fluidos en tuberías, únicamente se considera el trabajo de flujo. De esta manera, para el elemento diferencial de volumen, se tiene que:

$$\delta\dot{W}_{neto} = -\frac{\partial(pv)}{\partial L} \cdot A\,\Delta L\,. \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.32)$$

Considerando que el calor se propaga principalmente en la dirección radial, entonces $\dot{Q}_{neto}$, puede expresarse en términos del flujo de calor, q'', como:

$$\delta\dot{Q}_{neto} = -q'' \cdot \pi D \cdot \Delta L \,. \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.33)$$

Debe observarse en la ecuación 23.33 que q'' está referido al área de la superficie interna del cilindro.

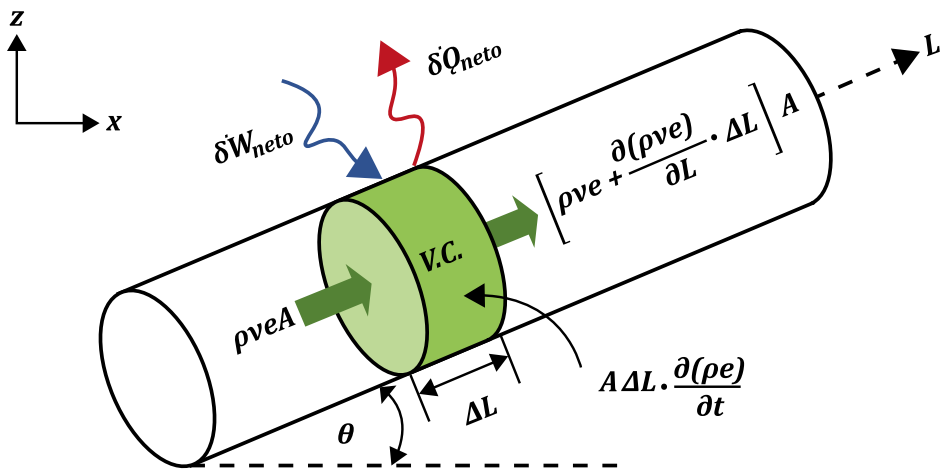


Figura 23.9. Volumen de control para el balance de energía.

Por lo tanto, sustituyendo las ecuaciones 23.32 y 23.33 en 23.30, se tiene que:

$$A\,\Delta L \cdot \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = \rho v e A - \left[\rho v e + \frac{\partial(\rho v e)}{\partial L} \cdot \Delta L\right] \cdot A +$$

$$-\frac{\partial(pv)}{\partial L} \cdot A\,\Delta L \; - q'' \cdot \pi D \cdot \Delta L \,. \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.34)$$

Simplificando términos en la ecuación 23.34, se obtiene que:

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial L}\left[\rho v\left(e + \frac{p}{\rho}\right)\right] - \frac{q'' \cdot \pi D}{A} \,. \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.35)$$

Sustituyendo la ecuación 23.31 en 23.35, y considerando régimen permanente, entonces:

$$\frac{d}{dL}\left[\rho v\left(h + gz + \frac{v^2}{2}\right)\right] = -\frac{q'' \cdot \pi D}{A} \,, \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.36)$$

donde h es la entalpía específica, definida como:

$$h = u + \frac{p}{\rho} \,. \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.37)$$

Considerando la ecuación 23.24 y que:

$$\frac{dz}{dL} = sin\ sin\ (\theta)\ , \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.38)$$

entonces la ecuación 23.36 puede expresarse como:

$$-\frac{dh}{dL} = v\frac{dv}{dL} + g \cdot sin\ sin\ (\theta)\ + \frac{q'' \cdot \pi D}{\dot{m}}. \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.39)$$

Puede demostrarse que las ecuaciones 23.24, 23.28 y 23.39 conforman un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden no lineales que permiten calcular la velocidad, la presión y la temperatura del fluido en función de la posición. Ahora bien, para realizar cálculos ingenieriles, es conveniente expresar la ecuación 23.39 en términos de la temperatura, como se describe a continuación.

23.4.5 Ecuación de balance de energía en términos de la temperatura

En la ecuación 23.39, q'' puede expresarse en términos del coeficiente global de transferencia de calor, U_0, ecuación 23.20, de tal forma que:

$$-\frac{dh}{dL} = v\frac{dv}{dL} + g \cdot sin\ sin\ (\theta)\ + \frac{U_0 \cdot \pi D}{\dot{m}} \cdot (T - T_e)\ , \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (23.40)$$

donde T es la temperatura del fluido transportado y T_e es la temperatura del medio externo. Ahora bien, al considerar que $h = h(T, p)$, se tiene que:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp\ , \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.41)$$

o bien:

$$\frac{dh}{dL} = c_p\frac{dT}{dL} - \mu_{JT}c_p\frac{dp}{dL}\ , \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.42)$$

donde c_p es la capacidad térmica específica a presión constante y μ_{JT} es el coeficiente de Joule-Thomson. Por lo tanto, combinando las ecuaciones 23.40 y 23.42, luego de un arreglo algebraico, se obtiene que:

$$\frac{dT}{dL} + \left(\frac{U_o \cdot \pi D}{\dot{m}c_p}\right) \cdot T = \frac{1}{c_p}\left[\mu_{JT}c_p\frac{dp}{dL} - v\frac{dv}{dL} - g \cdot sin\ sin\ (\theta)\right] +$$

$$+\left(\frac{U_o \cdot \pi D}{\dot{m}c_p}\right)T_e\ . \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.43)$$

De acuerdo con Alves, Alhanati y Shoham (1992), la ecuación 23.43 puede expresarse como:

$$\frac{dT}{dL} + \frac{1}{\lambda} \cdot T = \frac{1}{\lambda} \cdot T_e + \frac{\Phi}{\rho c_p}\frac{dp}{dL}\ , \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.44)$$

donde:

$$\Phi = \frac{\left[\mu_{JT} c_p \frac{dp}{dL} - v\frac{dv}{dL} - g \cdot sin\ sin\ (\theta)\right]}{\frac{1}{\rho}\frac{dp}{dL}}, \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.45)$$

y el parámetro λ se denomina distancia de relajación (Ramey, 1962):

$$\lambda = \frac{\dot{m} \cdot c_p}{U_o \cdot \pi D}. \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.46)$$

Considerando que el perfil de la temperatura del medio externo es lineal con respecto a la profundidad, entonces:

$$T_e = T_{ei} - g_e \cdot L \cdot sin\ (\theta), \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.47)$$

donde T_{ei} es la temperatura del medio a la entrada del ducto y g_e es su gradiente térmico.

Por lo tanto, sustituyendo 23.47 en 23.44:

$$\frac{dT}{dL} + \frac{1}{\lambda} \cdot T = \frac{1}{\lambda} \cdot T_{ei} - \frac{1}{\lambda} g_e \cdot L \cdot sin\ (\theta) + \frac{\Phi}{\rho c_p}\frac{dp}{dL}. \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (23.48)$$

Si U_o, c_p, μ_{JT}, g_e, θ, vdv/dL y dp/dL se consideran constantes, la ecuación 23.48 puede integrarse analíticamente. De esta manera, se obtiene una ecuación que permite estimar la temperatura del fluido, T_f, en función de L:

$$T_f = T_{ei} - g_e \cdot L \cdot sin\ (\theta) + (T_{fi} - T_{ei}) \cdot exp\ (-\frac{L}{\lambda}) +$$

$$+ g_e \cdot \lambda \cdot sin\ (\theta) \cdot [1 - exp\ (-L/\lambda)]$$

$$+ \frac{\Phi}{\rho c_p}\frac{dp}{dL} \cdot \lambda \cdot [1 - exp\ (-L/\lambda)], \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (23.49)$$

donde T_{fi} es la temperatura del fluido a la entrada.

Resulta conveniente destacar que la ecuación 23.49 es aplicable tanto para flujos monofásicos como multifásicos; en el caso de flujo de líquido, el término que involucra Φ generalmente tiende a ser despreciable. Más detalles al respecto, así como su aplicación en sistemas bifásicos de aceite negro, pueden consultarse en Alves, Alhanati y Shoham (1992).

Para finalizar, cabe mencionar que, en sentido riguroso, el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales conformado por las ecuaciones 23.24, 23.28 y 23.48 deben resolverse numéricamente de manera simultánea.

23.5 Problema tipo

23.5.1 Planteamiento

Un oleoducto horizontal de 30 [pg] (0.762 [m]) de diámetro externo y una longitud de 13,326 [m] transporta 120,000 bpd (0.221 [m³/s]). Está enterrado en el suelo a 1.5 [m] desde la superficie hasta el centro de la

tubería, y tiene un recubrimiento de baja conductividad térmica de 1 cm de espesor. A la entrada, el aceite tiene una temperatura de 50 [°C] (323 [K]). El suelo se encuentra a 20 [°C] (293 [K]). Con base en la información de la Tabla 23.5, y con referencia a la Figura 23.6, calcular la temperatura del aceite a la salida del oleoducto. En la ecuación 23.49, considerar que el término dependiente del parámetro Φ es despreciable.

Variable	Valor
Profundidad de enterramiento al centro del ducto [m]	1.5
Longitud del ducto [m]	13,326
Inclinación [°]	0
Diámetro interno del ducto [m]	0.743
Diámetro externo del ducto [m]	0.762
Espesor del recubrimiento [m]	0.01
Gasto de aceite [m³/s]	0.221
Densidad del aceite [kg/m³]	900
Capacidad térmica específica del aceite [J/kg/K]	2,800
Coeficiente de convección del aceite [W/m²/K]	500
Temperatura a la entrada [K]	323
Temperatura del suelo [K]	293
Conductividad del ducto [W/m/K]	43
Conductividad del recubrimiento [W/m/K]	0.10
Conductividad del suelo [W/m/K]	1.83

Tabla 23.5. Datos para el problema tipo.

23.5.2 Estrategia de solución

Para calcular la temperatura del aceite a la salida del ducto, se utilizará la ecuación 23.49. De esta manera, y ya que el ducto es horizontal ($\theta = 0°$), se tiene que:

$$T_f = T_{ei} + (T_{fi} - T_{ei}) \cdot exp\,(-\frac{L}{\lambda})$$

En esta ecuación, los datos conocidos son: T_{ei}, la temperatura del suelo; T_{fi}, la temperatura del aceite a la entrada; y L es la longitud del ducto.

Ahora bien, se desconoce el valor de λ (ecuación 23.46). A continuación, se indican los cálculos requeridos para determinarla, así como para calcular la temperatura del aceite a la salida del ducto, T_f.

1. Calcular la resistencia térmica por convección al interior del ducto:

$$R_{conv} = \frac{1}{2\pi \cdot L \cdot h_0 \cdot r_0}$$

$$R_{conv} = \frac{1}{2\pi \cdot 13{,}326[m] \cdot 500\left[\frac{W}{m^2\,K}\right] \cdot \left(\frac{0.743}{2}[m]\right)} = 6.43 \cdot 10^{-8}\left[\frac{K}{W}\right]$$

2. Calcular la resistencia térmica por conducción en la pared del ducto:

$$R_{cond,1} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot k_1} \cdot ln\,ln\left(\frac{D_1}{D_0}\right)$$

$$R_{cond,1} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 13{,}326[m] \cdot 43\left[\frac{W}{m\,K}\right]} \cdot ln\,ln\left(\frac{0.762}{0.743}\right) = 7.01 \cdot 10^{-9}\left[\frac{K}{W}\right]$$

3. Calcular la resistencia térmica por conducción en el recubrimiento:

$$R_{cond,1} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot k_2} \cdot ln\ ln\left(\frac{D_2}{D_1}\right)$$

$$R_{cond,1} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 13{,}326[m] \cdot 0.1\left[\frac{W}{m\,K}\right]} \cdot ln\ ln\left(\frac{0.762 + 2 \cdot 0.01}{0.762}\right) = 3.09 \cdot 10^{-6}\left[\frac{K}{W}\right]$$

4. Calcular la resistencia térmica por conducción en el suelo:

$$R_{cond,3} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot k_e} \cdot ln\ ln\left(\frac{4z}{D_2}\right)$$

$$R_{cond,3} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 13{,}326\ [m] \cdot 1.83\left[\frac{W}{m\,K}\right]} \cdot ln\ ln\left(\frac{4 \cdot 1.5}{0.762 + 2 \cdot 0.01}\right) = 1.33 \cdot 10^{-5}\left[\frac{K}{W}\right]$$

5. Calcular la resistencia térmica total (circuito en serie):

$$R_{eq} = R_{conv} + R_{cond,1} + R_{cond,2} + R_{cond,3}$$

$$R_{eq} = 1.65 \cdot 10^{-5}\left[\frac{K}{W}\right]$$

6. Calcular el coeficiente global de transferencia de calor:

$$U_0 = \frac{1}{\pi \cdot D_o \cdot L \cdot R_{eq}}$$

$$U_0 = \frac{1}{\pi \cdot 13{,}326\ [m] \cdot 0.743\ [m] \cdot 1.65 \cdot 10^{-5}\left[\frac{K}{W}\right]} = 1.95\left[\frac{W}{m^2\,K}\right]$$

7. Calcular el gasto másico:

$$\dot{m} = \rho_o \cdot q_o$$

$$\dot{m} = 900\left[\frac{kg}{m^3}\right] \cdot 0.221\left[\frac{m^3}{s}\right] = 198.9\left[\frac{kg}{s}\right]$$

8. Calcular la distancia de relajación, λ:

$$\lambda = \frac{\dot{m} \cdot c_p}{U_o \cdot \pi D}$$

$$\lambda = \frac{198.9\left[\frac{kg}{s}\right] \cdot 2{,}800\left[\frac{J}{kg\,K}\right]}{1.95\left[\frac{W}{m^2\,K}\right] \cdot \pi \cdot 0.743\ [m]} = 122{,}354[m]$$

9. Finalmente, calcular la temperatura del aceite a la salida del ducto, T_f:

$$T_f = T_{ei} + (T_{fi} - T_{ei}) \cdot exp\left(-\frac{L}{\lambda}\right)$$

$$T_f = 293[K] + (323 - 293)[K] \cdot exp\left(-\frac{13{,}326}{122{,}354}\right)$$

$$\therefore\ T_f = 319.9\ [K]$$

3.6 Conclusiones

El cálculo de los perfiles de presión y temperatura resulta fundamental para diseñar y analizar las condiciones de operación de los ductos que transportan los fluidos extraídos de los campos petroleros. Asimismo, ambas propiedades termodinámicas, junto con la composición de los fluidos transportados, son cruciales para identificar oportunamente algunas de las problemáticas más importantes que pueden comprometer la continuidad de la operación del sistema integral de producción; por ejemplo, la formación de depósitos orgánicos (asfaltenos, parafinas o hidratos de gas) o de incrustaciones minerales, los cuales pueden obstruir parcial o totalmente el paso de los fluidos.

Por lo tanto, es importante que los profesionistas que se desempeñen en el diseño y operación de ductos petroleros cuenten con conocimientos sólidos en termodinámica, mecánica de fluidos y transferencia de calor. Al respecto, la principal contribución de este capítulo fue presentar una visión introductoria a la transferencia de calor y a la predicción de la temperatura en ductos mediante modelos matemáticos basados en principios físicos.

Para tal efecto, se presentó la definición del calor y se abordaron los modos en que se transfiere: conducción, convección y radiación térmica; en cada caso, se describieron sus mecanismos físicos y se presentaron sus ecuaciones fenomenológicas correspondientes. Posteriormente, se describieron los conceptos de resistencia térmica y coeficiente global de transferencia de calor, y se mostró su utilidad para calcular la temperatura en sistemas compuestos por capas de distintos materiales y con diferentes modos de transmisión de calor.

Finalmente, se presentó el desarrollo de un modelo matemático para calcular la temperatura en ductos a partir de balances de materia, cantidad de movimiento (segunda ley de Newton del movimiento) y energía (primera ley de la termodinámica), y se discutió un ejemplo de aplicación.

23.7 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. El mecanismo físico que gobierna la transferencia de calor por conducción es:

   a) Ondas electromagnéticas/fotone

   b) Difusión

   c) Advección/difusión

   d) Ninguna de las anteriores

2. El mecanismo físico que gobierna la transferencia de calor por convección es:

   a) Ondas electromagnéticas/fotones

   b) Difusión

   c) Advección/difusión

   d) Ninguna de las anteriores

3. El mecanismo físico que gobierna la transferencia de calor por radiación es:
   a) Ondas electromagnéticas/fotones
   b) Difusión
   c) Advección/difusión
   d) Ninguna de las anteriores

4. La ley fenomenológica que describe la transferencia de calor por conducción es:
   a) Ley de enfriamiento de Newton
   b) Ley de Fourier
   c) Ley de Stefan-Boltzmann
   d) Ninguna de las anteriores

5. La ley fenomenológica que describe la transferencia de calor por convección es:
   a) Ley de enfriamiento de Newton
   b) Ley de Fourier
   c) Ley de Stefan-Boltzmann
   d) Ley de Ohm

6. La ley fenomenológica asociada a la transferencia de calor por radiación es:
   a) Ley de enfriamiento de Newton
   b) Ley de Fourier
   c) Ley de Stefan-Boltzmann
   d) Ley de Ohm

7. El movimiento macroscópico del fluido durante la convección natural se origina por:
   a) Diferencias de densidad en el fluido
   b) Medios externos
   c) Todas las anteriores

8. De acuerdo con la ley de Fourier, el flujo de calor es proporcional a:
   a) Gradiente de temperatura
   b) Fuerzas de flotación
   c) Velocidad
   d) Diferencia de temperatura

9. De acuerdo con la ley de enfriamiento de Newton, el flujo de calor entre la superficie y el fluido es proporcional a:
   a) Gradiente de temperatura
   b) Fuerzas de flotación
   c) Velocidad
   d) Diferencia de temperatura

10. Modo en que se propaga el calor en el vacío:
   a) Conducción
   b) Convección
   c) Radiación térmica
   d) Todos los anteriores

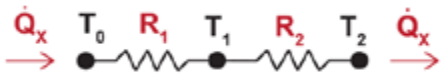
11. El valor de la emisividad de un cuerpo negro es:
   a) Mayor que uno
   b) Igual a uno
   c) Menor que uno
   d) Igual a cero

12. En el Sistema Internacional de Unidades, el flujo de calor se expresa en:
   a) W/m
   b) W/m^2
   c) W/K
   d) $W/m^2/K$

13. En el Sistema Internacional de Unidades, el coeficiente de convección se expresa en:
   a) W/m
   b) W/m^2
   c) W/m/K
   d) $W/m^2/K$

14. En el Sistema Internacional de Unidades, la conductividad térmica se expresa en:
   a) W/m
   b) W/m^2
   c) W/m/K
   d) $W/m^2/K$

15. Calcular el valor de la resistencia térmica equivalente del circuito mostrado a continuación, si: $R_1 = 0.07\left[\frac{K}{W}\right]$ y $R_2 = 0.05\left[\frac{K}{W}\right]$.



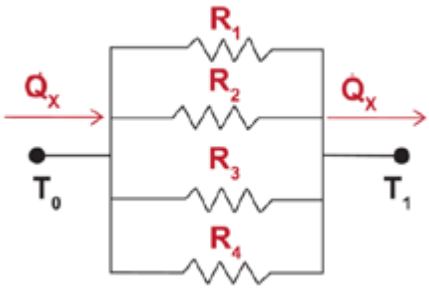
a) $R_{eq} = 0.35\left[\frac{K}{W}\right]$

b) $R_{eq} = 0.03\left[\frac{K}{W}\right]$

c) $R_{eq} = 0.21\left[\frac{K}{W}\right]$

d) $R_{eq} = 0.12\left[\frac{K}{W}\right]$

16. Calcular el valor de la resistencia térmica equivalente del circuito mostrado a continuación, si: $R_1 = 0.13\left[\frac{K}{W}\right]$, $R_2 = 0.05\left[\frac{K}{W}\right]$, $R_3 = 0.03\left[\frac{K}{W}\right]$ y $R_4 = 0.15\left[\frac{K}{W}\right]$.



a) $R_{eq} = 0.015\left[\frac{K}{W}\right]$

b) $R_{eq} = 0.360\left[\frac{K}{W}\right]$

c) $R_{eq} = 0.630\left[\frac{K}{W}\right]$

d) $R_{eq} = 0.150\left[\frac{K}{W}\right]$

17. Identifique la ecuación correcta para calcular la resistencia térmica por conducción en una tubería:

a) $R_{térmica} = 1/(2 \cdot \pi \cdot L \cdot k \cdot r_o)$

b) $R_{térmica} = 2 \cdot \pi \cdot L \cdot k \cdot r_o$

c) $R_{térmica} = (2 \cdot \pi \cdot k \cdot L)/ln\ ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right)$

d) $R_{térmica} = ln\ ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right)/(2 \cdot \pi \cdot k \cdot L)$

18. Identifique la ecuación correcta para calcular la resistencia térmica por convección en una tubería:
    a) $R_{térmica} = 1/(2 \cdot \pi \cdot L \cdot h \cdot r_o)$
    b) $R_{térmica} = 2 \cdot \pi \cdot L \cdot h \cdot r_o$
    c) $R_{térmica} = (2 \cdot \pi \cdot h \cdot L)/ln\ ln\ \left(\frac{r_1}{r_0}\right)$
    d) $R_{térmica} = ln\ ln\ \left(\frac{r_1}{r_0}\right)\ /(2 \cdot \pi \cdot h \cdot L)$

19. Identifique la ecuación correcta para calcular el coeficiente global de transferencia de calor:
    a) $U = q'' \cdot \Delta T/A$
    b) $U = \dot{Q}/\ (A \cdot \Delta T)$
    c) $U = q'' \cdot \Delta T$
    d) $U = \dot{Q}/\ \Delta T$

20. Considerando los datos del problema tipo de la sección 23.5, calcular la temperatura del aceite a la salida del ducto si el gasto se reduce a 12,000 [bpd] (0.0221 [m³/s]).

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. Mencione la definición de calor.
2. Indique cuáles son los tres modos de transferencia de calor.
3. Mencione de qué factores depende el coeficiente de transferencia de calor por convección.
4. Indique cuál es el modo de transferencia de calor en una interfase sólido - fluido cuando ambos se encuentran a diferente temperatura.
5. Mencione qué es un cuerpo negro.
6. Indique qué mide la emisividad (ε).
7. Considerando las analogías entre la conducción de calor y la conducción de electricidad, indique a qué variables corresponden la diferencia de voltaje y la intensidad de corriente en el caso de la transferencia de calor.
8. Indique los tres elementos que conforman el gradiente de presión total durante el flujo de fluidos en una tubería.
9. En el contexto del flujo de fluidos en tuberías, mencione los tipos de energía considerados en la definición de la energía total de un fluido.
10. Mencione cuáles son las características matemáticas del sistema de ecuaciones que se obtiene al plantear los balances de materia, cantidad de movimiento y energía en el modelado del flujo de fluidos en régimen permanente en tuberías.

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. b)	8. a)	15. d)
2. c)	9. d)	16. a)
3. a)	10. c)	17. d)
4. b)	11. b)	18. a)
5. a)	12. b)	19. b)
6. c)	13. d)	20. $T_f = 303.1$ K
7. a)	14. c)	

Respuestas a las preguntas abiertas.

1. El calor es energía térmica en tránsito entre dos puntos en el espacio que se encuentran a diferente temperatura.
2. Los modos de transferencia de calor son tres: conducción, convección y radiación térmica.
3. El coeficiente de convección depende de la geometría de la superficie, la naturaleza del movimiento, la velocidad y las propiedades termodinámicas del fluido.
4. El modo de transferencia de calor en la interfase sólido – fluido es por conducción siempre que se cumpla la condición de no resbalamiento.
5. Un cuerpo negro es un sistema ideal que teóricamente puede absorber toda la radiación térmica que incide sobre él en todas las longitudes de onda y direcciones, y es también un emisor perfecto.
6. La emisividad es un parámetro que mide qué tan eficientemente un cuerpo real emite radiación térmica en comparación con un cuerpo negro.
7. La diferencia de voltaje y la intensidad de corriente corresponden a la diferencia de temperatura y al ritmo de transferencia de calor, respectivamente.
8. El gradiente de presión total está conformado por la suma de los gradientes de presión: hidrostático, por fricción y por aceleración convectiva.
9. La energía total de un fluido está conformada por la suma de las energías: cinética, potencial e interna.
10. Se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden no lineales que permiten calcular la velocidad, la presión y la temperatura.

23.8 Referencias bibliográficas

1. Alves, I. N., Alhanati, F.J.S., and Shoham, O. (1992). A Unified Model for Predicting Flowing Temperature Distribution in Wellbores and Pipelines. *SPE Production Engineering* **7**(04): 363-367.
2. Beggs, H.D. and Brill, J.P. (1991). *Two Phase Flow in Pipes,* 6th Edition. Tulsa, Oklahoma: University of Tulsa.
3. Bejan, A. and Kraus, A.D. (2003). *Heat Transfer Handbook*. New Jersey: John Wiley & Sons.
4. Bergman, T. L, Lavine, A. S., Incropera, F. P., and Dewit, D.P. (2011). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 7th Edition. New Jersey: John Wiley & Sons.
5. Çengel, Y.A. and Cimbala, J.M. (2018). *Mecánica de Fluidos: Fundamentos y Aplicaciones*, 4.ª Edición. México: Mc Graw-Hill.

6. Çengel, Y.A. and Ghajar, A.J. (2015). *Heat and Mass Transfer: Fundamentals & Applications*, 5th Edition. New York: McGraw-Hill.
7. Hasan, A.R., Kabir, C.S. (2012). Wellbore Heat-Transfer Modeling and Applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **86-87**: 127-136.
8. Holman, J.P. (2010). *Heat Transfer*, 10th Edition. New York: McGraw-Hill.
9. Janna, W.S. (2000). *Engineering Heat Transfer*, 2nd Edition. New York: CRC.
10. Kothandaraman, C.P. (2006). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 3rd Edition. New Delhi: New Age International Publisher.
11. Kreith, F., Manglik, R.M., Bohn, M.S. (2011). *Principles of Heat Transfer,* 7th Edition. United States of America: CENGAGE Learning.
12. Mott, R.L. (2006). Mecánica de fluidos, 6.ª Edición. México: Prentice Hall.
13. Munson, B.R., Young, D.R. and Okiishi, T.H. (2005). *Fundamentals of Fluids Mechanics,* 5th Edition. United States of America: John Wiley & Sons.
14. Ramey Jr., H.J. (1962). Wellbore Heat Transmission. *Journal of Petroleum Technology* **14**(04): 427 – 435.
15. Shiu, K.C., Beggs, D.H. (1980). Predicting Temperatures in Flowing Oil Wells. *Journal of Energy Resources Technology* **102**(1): 2-11.
16. Streeter, V.L., Wylie, E.B. y Bedford, K.W. (2000). *Mecánica de los Fluidos*, 9.ª Edición. México: McGraw-Hill.
17. Zhang, H.Q., Wang, Q., Sarica, C. and Brill, J.P. (2006). Unified Model of Heat Transfer in Gas-Liquid Pipe Flow. *SPE Production & Operations* **21**(1):114-122.

Apéndice

Nomenclatura

A	Área transversal de la tubería [m^2]
c_p	Capacidad térmica específica a presión constante [J/kg/K]
D	Diámetro [m]
e	Energía total específica [J/kg]
f_D	Factor de fricción de Darcy-Weisbach [adim]
g	Constante de aceleración gravitacional [m/s^2]
g_e	Gradiente geotérmico [K/m]
h	Coeficiente de transferencia de calor por convección [W/m^2/K] Entalpía específica [J/kg]
H	Altura [m]
k	Conductividad térmica [W/m/K]
L	Longitud, eje coordenado [m]
$\dot{m}$	Gasto másico [kg/s]
p	Presión [Pa]
$\dot{Q}$	Ritmo de transferencia de calor [W]
q''	Flujo de calor [W/m^2]
r	Radio [m]
R	Resistencia térmica [K/W]
S	Factor de forma [m]
t	Tiempo [s]
T	Temperatura [K]
u	Energía interna específica [J/kg]
U	Coeficiente global de transferencia de calor, CGTC [W/m^2/K]

v	Velocidad [m/s]
W	Ancho [m]
$\dot{W}$	Trabajo realizado por unidad de tiempo [W]
x	Eje coordenado [m]
z	Distancia vertical, eje coordenado [m]

Letras griegas

ε	Emisividad [adim]
η	Dirección del flujo de calor [m]
θ	Ángulo con respecto a la horizontal
λ	Distancia de relajación [m]
μ_{JT}	Coeficiente de Joule – Thomson [K/Pa]
ρ	Densidad [kg/m^3]
σ	Constante de Stefan-Boltzmann [W/m^2/K^4]
τ_W	Esfuerzo cortante en la pared de la tubería [Pa]

Abreviaturas

bpd	Barriles por día
$cond$	Conducción
$conv$	Convección
eq	Equivalente
rad	Radiación
$sól$	Sólido
sup	Superficie
$S.C.$	Superficie del volumen de control
$V.C.$	Volumen de control

Capítulo 24

La Termodinámica y la Tectónica de Placas

Brenda Sofía Reyes Saínos
Javier Arellano Gil
Marco Antonio Rubio Ramos
Isabel Josseline Pérez Galván

Sumario

24.1 Introducción
24.2 Antecedentes
24.3 Definiciones y componentes del planeta Tierra de acuerdo con su composición química elemental
24.4 Definiciones y componentes del planeta Tierra de acuerdo con sus propiedades físicas-mecánicas
24.5 Principales placas tectónicas
24.6 Placas tectónicas de México
24.7 Termodinámica y tectónica de placas
24.8 Riesgos geológicos y recursos naturales
24.9 Conclusiones
24.10 Autoevaluación
24.11 Referencias bibliográficas

24.1 Introducción

El interior de la Tierra ostenta una dinámica muy compleja observable en los procesos, los materiales, las propiedades de las sustancias y las diferentes características de las capas concéntricas que la conforman. En las capas más cercanas a la superficie, esta dinámica se manifiesta repentinamente por drásticas erupciones volcánicas y movimientos sísmicos u otros eventos más lentos como la deformación de rocas, los bordes tectónicos en movimiento y la creación de orógenos.

Las leyes y postulados de la termodinámica, así como los principios de la tectónica de placas, son estudiados en conjunto para explicar los movimientos de las placas litosféricas, estructuras corticales más superficiales del planeta. Son producto de profundas corrientes convectivas en el manto inferior, en donde las rocas se transforman progresivamente por variaciones en sus condiciones de presión, temperatura, solubilidad y densidad, entre otros factores, generando tres tipos de límites: **bordes convergentes**, **divergentes** y **transformantes**, en cuyos entornos ocurren intensas actividades geológicas.

Las dorsales oceánicas son zonas de extensión (apertura) en donde, conforme las placas son separadas, provocan un adelgazamiento de la corteza a lo largo de un eje que es rellenado, inmediatamente, por rocas volcánicas extrusivas como basaltos o andesitas tipo MORB (por sus siglas en inglés, Mid Ocean Ridge Basalts) generadas a partir de la fusión parcial del manto superior, mismas que, según se enfrían, producen un nuevo piso oceánico. Para favorecer la ruptura de la placa son necesarios los esfuerzos de grandes magnitudes, fuerzas de flotabilidad térmica, tracciones en la base de la litósfera y/o fuerzas conjugadas de flotabilidad y/o gravitacionales.

Las zonas de subducción son límites convergentes que son gestadas cuando dos placas litosféricas convergen y una de ellas, generalmente la de mayor densidad, desciende debajo de la otra, incorporándose a profundidad de manera progresiva al manto. La placa subducida, normalmente, varía en sus condiciones de temperatura y presión con arreglo al hundimiento del manto, propiciando una fusión parcial que recubre inmediatamente la cuña de la placa descendente y da lugar a magmas que ascienden hacia la corteza superior creando los denominados **arcos volcánicos continentales e insulares.**

Los sistemas de fallas transformantes, en teoría, no generan ni destruyen corteza; sin embargo, involucran esfuerzos de transtensión o transpresión que alteran las propiedades térmicas del borde y la dinámica de las fallas asociadas, llegando a modificar el manto litosférico debajo de ellas y dando lugar, incluso, a cuencas sedimentarias de morfología sigmoide tipo Pull-Apart.

Además de los bordes tectónicos, existen los hot-spots que son una exposición directa de los componentes y los procesos que se llevan a cabo en el límite manto-núcleo de la Tierra. Estos, aunque escasos, se producen en distintos lugares alrededor del mundo y se constituyen a partir de diferencias térmicas de ciertos materiales en la capa D” con el resto de su entorno, lo que provoca su ascensión hasta la superficie. Ejemplifican esta dinámica puntual las Islas Volcánicas Hawaianas o las Islas Canarias Ibéricas.

El movimiento de las placas tectónicas es producto de corrientes convectivas desde las profundidades del manto, causadas por la constante búsqueda del equilibrio térmico del planeta con respecto a su entorno; la diferencia de temperaturas y densidades de los materiales en la superficie y al interior del planeta provocan una inestabilidad gravitacional que hace que el material del interior tienda a generar flujos convectivos. Durante la constante interacción y movimiento de las placas existe generación de materiales provenientes del interior de la Tierra que proporcionan información sobre las condiciones de presión y temperatura a diferentes profundidades, además de su composición química y sus propiedades. La relación de estos parámetros hace posible elaborar modelos que explican la formación de los diferentes tipos de rocas que constituyen la corteza terrestre.

En esta dinámica, el territorio mexicano se caracteriza por tener rasgos fisiográficos muy contrastantes y variados, los cuales han sido forjados a partir de una extensa historia tectónica en terrenos tectonoestratigráficos, incluso, de edad Precámbrica, pero principalmente ocurrida desde el Jurásico hasta al Reciente. Durante este tiempo se han suscitado grandes desplazamientos de bloques que han formado océanos y montañas que han modificado su morfología continental a lo largo del tiempo.

24.2 Antecedentes

La tectónica de placas delinea un cambio de paradigma y ulterior avance del conocimiento científico recientemente introducido en las Ciencias de la Tierra, a partir de conceptos que representan una ayuda elemental para comprender la dinámica del planeta y los procesos que ocurren a través del tiempo geológico. Para el planteamiento de este concepto fueron tomados en cuenta diversas pruebas de otras áreas científicas como la paleontología, la geomorfología, la paleoclimatología, el paleomagnetismo y la sismología.

Antes de la postulación de la teoría de tectónica de placas, en algunos casos se intentaban explicar los diversos eventos que existían y ocurrían en la Tierra a partir de consideraciones religiosas, como las que planteaba la corriente del Catastrofismo, basada en la idea de que los cambios sucedidos en la superficie de nuestro planeta y la existencia de las especies eran controlados por una serie de desastres (Kious & Tilling, 1996). Fue hasta mediados del siglo XIX cuando estas ideas se fueron diluyendo y cambiando hacia la corriente del Uniformitarismo, sustentado en los principios propuestos en 1785 por James Hutton, quien postuló la conocida frase en las Ciencias de la Tierra que reza: “El presente es la clave del pasado”. Estos principios asumen que los procesos o sucesos geológicos son semejantes a los ocurridos en el pasado geológico.

La teoría de la tectónica de placas cuenta con antecedentes desde hace 500 años: durante el siglo XVI, Sir Francis Bacon propuso que las líneas de costa de América y de África encajaban. Posteriormente, en 1885, el geólogo suizo Eduard Suess, comparó la distribución de plantas fósiles y sedimentos de las líneas de costa de los continentes señalados y propuso la existencia de un supercontinente al que denominó **Gondwana.** En 1912, el meteorólogo alemán Alfred Wegener propuso que, en algún momento del pasado geológico, todos los continentes estuvieron unidos en un supercontinente llamado **Pangea**, mismo que, posteriormente, se habría disgregado. El mismo autor, en 1915, introdujo el concepto de **deriva continental**; sin embargo, por falta de un modelo físico que explicara los procesos que entrañaban esta deriva de masas continentales, sus hipótesis no fueron bien recibidas por los científicos de esa época. En 1937, Alexander Du Toit publicó evidencias de la existencia de dos supercontinentes (Laurasia y Gondwana) y propuso, además, una reconstrucción de **Gondwana** basada en la geometría coincidente entre los límites continentales (Kious & Tilling, 1996).

Al término de la II Guerra Mundial, oceanógrafos europeos realizaron mapeos batimétricos del Océano Atlántico y del mar Caribe, cuyos resultados permitieron documentar la presencia de la dorsal oceánica en medio del Atlántico Norte. Este lineamiento profundo fue interpretado más tarde como un borde de placas divergente, donde se constituía una nueva corteza oceánica. Tal descubrimiento ayudó a que H.H. Hess diseñara una teoría sobre la deriva continental (Tolson, 2020). Finalmente, fue sistematizada la teoría de la tectónica de placas.

En 1960, Robert Dietz y H. H. Hess propusieron la existencia de un mecanismo que recicla las placas tectónicas, en virtud de que la forma y el tamaño de la litósfera no habría podido mantenerse si se hubiera seguido generando nueva corteza, sin que hubiera destrucción de esta. Así, plantearon que la nueva corteza oceánica descendía eventualmente hacia el manto, en las trincheras de una margen convergente (Tarbuck & Lutgens, 2005). Otro descubrimiento cardinal que ayudó a documentar los bordes de las placas fue la detección, con ayuda de instrumentación especializada (sísmica cortical), de enjambres sísmicos en

ciertas partes de la superficie cortical, siendo los más notables los ubicados a lo largo de las trincheras oceánicas y en las zonas de extensión, permitiendo determinar los límites de las placas tectónicas tal y como las conocemos actualmente. Fue advertido, además, un gran número de movimientos telúricos en las zonas paralelas a las trincheras, los cuales fueron llamadas **Zonas Wadati-Benioff** en honor a los sismólogos que reconocieron tales fenómenos. Esta nueva aportación comprueba los planteamientos de Hess: con la existencia de una zona de generación de corteza, también existe una zona donde ésta regresa al interior del manto (Kious & Tilling, 1996).

Una vez establecida con razonamientos científicos, la teoría de la tectónica de placas, fueron realizados diversos estudios geofísicos que esclarecen el comportamiento interno de la Tierra y su implicación en los movimientos de la litósfera, tomando en consideración el comportamiento mecánico de las capas terrestres, su forma, su estructura y las condiciones termodinámicas relacionadas directamente con la reología de las rocas o fluidos, la temperatura y la presión, con respecto a la profundidad.

Entre la bibliografía con información con respecto al tema, destacan autores como Condie, con *Plate Tectonics and Crustal Evolution* de 1997 y Allan Cox con *Plate Tectonics How it Works* de 1986. En ambas publicaciones encontramos información confiable respecto a los tópicos relacionados con la composición interna de la Tierra, la dinámica de las placas tectónicas y los mecanismos o principios que ayudan a la comprensión de su movimiento. Mientras que Claude Jaupart y Jean-Claude Mareschal con *Heat Generation and Transport in the Earth*, y Geoffrey Davies con *Mantle Convection for Geologists*, ambos de 2011, se enfocan en los procesos térmicos y su relación con los diferentes movimientos interplaca, los fenómenos que provocan y su relación directa con el interior de la Tierra. En cuanto a artículos científicos, David Bercovici en *The generation of plate tectonics from mantle convection* (2003) y a Paul Tackley en *Mantle convection and plate tectonics: Toward an integrated physical and chemical theory* (2000); abordan la dinámica del manto, la liberación y transporte de calor en el interior de la Tierra y cómo son provocados los movimientos y la organización actual de las placas tectónicas. Destacamos que los trabajos citados son sólo una muestra de lo que hasta la fecha se ha publicado sobre el asunto.

24.3 Definiciones y componentes del planeta Tierra de acuerdo con su composición química elemental

El planeta Tierra está constituida por distintas capas con composiciones y propiedades termodinámicas, mecánicas, físicas y químicas peculiares; dichas envolventes fueron progresivamente descubiertas y definidas a partir de la propagación de las ondas sísmicas, cuyas propiedades mecánicas y sonoras pueden refractarse o reflejarse; y pueden atravesar de forma lenta o rápida el medio por el que viajan, mostrando sus características (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

La separación de las capas interiores de la Tierra se produjo paulatinamente debido al cambio de densidades durante el periodo de fusión parcial en sus primeras etapas evolutivas. Esto significa que los elementos con mayor densidad, como el hierro (Fe) y el níquel (Ni), se fueron al centro, mientras que los más ligeros ascendieron hacia las capas más superficiales. Estos cambios químicos y mineralógicos hacen posible la división más notable de la estructura terrestre y corresponden al modelo estático (Fig. 24.1), cuyos componentes principales son:

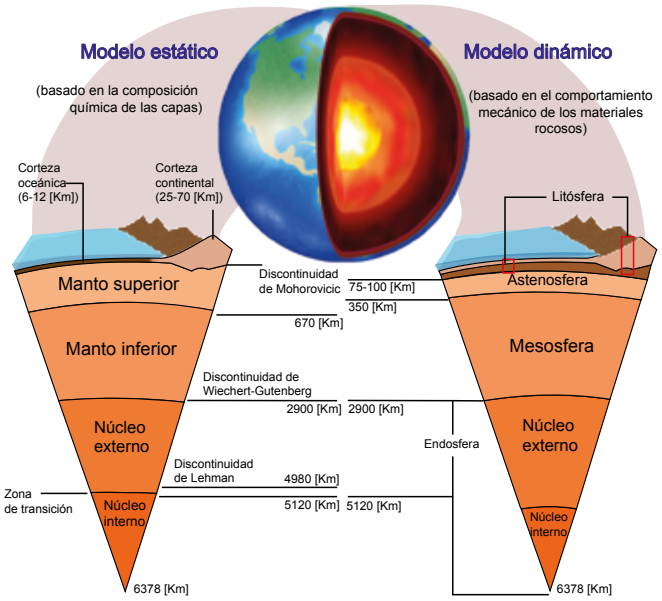


Figura 24.1. Esquema de las capas que conforman la Tierra de acuerdo con su composición química. Tomada de (https://geologiaweb.com/capas-tierra/).

Corteza: Capa más externa de la Tierra. Es la más delgada, ya que su grosor va desde los 5 [km] en las cordilleras oceánicas, hasta los 100 km en algunos cinturones montañosos continentales y está separada del manto por la discontinuidad de Mohorovičić (Moho). Existen dos tipos de corteza: la **oceánica** y la **continental**, las cuales presentan conspicuas diferencias, siendo las más importantes su composición química, las propiedades de las sustancias que contienen y sus características termodinámicas. Las rocas continentales son, en términos generales, mucho más antiguas; tienen una densidad media de 2.7 [g/cm^3] y una composición media comparable a las rocas ígneas félsicas. Esto quiere decir, enriquecida con elementos como silicio (Si), sodio (Na) y potasio (K). En contraste, las rocas de la corteza oceánica son más jóvenes y densas (aprox. 3.0 [g/cm^3]); su composición es principalmente basáltica: es decir, ricas en hierro, magnesio y silicio (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

Manto: Es la capa intermedia entre la corteza y el núcleo externo. Está delimitada desde la discontinuidad del Mohorovičić y hasta la discontinuidad de Gutenberg. Es una capa semisólida con una profundidad aproximada de 2,900 [km]. Ocupa el 82% del volumen de la Tierra y su peso es el equivalente al 68% de su masa total. Se comporta como un sólido elástico y, gracias al estudio de xenolitos peridotíticos, deducimos que tiene una composición ultramáfica, rica en hierro, y silicatos ricos en magnesio. Está dividida en **manto superior** e **inferior** a una profundidad aproximada de 670 [km]. A pesar de tener la misma composición química, estas dos capas se diferencian por la reorganización de los minerales, predominando materiales más densos en el manto inferior debido a la elevada presión litostática ejercida; la densidad del manto superior es de aproximadamente 3.5 [g/cm^3], mientras que la del manto inferior es de aproximadamente 5.5 [g/cm^3]. En los últimos 200 [km] de la capa se encuentra la denominada **capa D''**, la cual, debido al comportamiento de las ondas sísmicas, conjeturamos que podría estar parcialmente fundida, lo cual ayudaría, en sitios específicos, a la transferencia eficiente del calor del núcleo al manto y, por tanto, esta relacionada directamente con la existencia de plumas magmáticas mantélicas, compuestas por material fundido que ascienden hacia la superficie cortical (Davies, 2011).

Núcleo: Abarca desde la discontinuidad de Gutenberg y hasta el centro de la Tierra. Es una esfera muy densa (de 10 a 13 [g/cm^3]) de composición metálica, formada por dos partes distintas: un **núcleo externo líquido** de 2,200 [km] de espesor y **un núcleo interno sólido** de 1,250 [km] de espesor. Su composición

es, fundamentalmente, de materiales metálicos ultra pesados como el hierro (Fe) y el níquel (Ni), y en menor porcentaje otros materiales menos densos como el azufre (S), silicio (Si) y el oxígeno (O), (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011). En el núcleo externo, los movimientos de los fluidos, compuestos principalmente por materiales férricos, son los causantes de la inducción, permanencia e inversión cíclica del campo magnético terrestre (Davies, 2011).

24.4 Definiciones y componentes del planeta Tierra de acuerdo con sus propiedades físicas-mecánicas

Conforme aumenta la profundidad en la Tierra, cambian progresivamente las condiciones de temperatura, presión y densidad, además de la composición química y mineralógica. Estos cambios provocan que los materiales rocosos tengan comportamientos físicos-mecánicos distintos de acuerdo con la profundidad, estando limitados por discontinuidades que corresponden a zonas en las que se producen contrastes bruscos en la trayectoria y velocidad de propagación de las ondas sísmicas. Las propiedades físicas y la resistencia mecánica permitieron proponer el modelo dinámico, el cual divide a la estructura de la Tierra en cinco capas principales (Fig. 24.2): la **litósfera**, la **astenósfera** (manto superior), la **mesósfera** (manto inferior), el **núcleo externo** y el **núcleo interno**; estos dos últimos, en conjunto, forman la **endósfera** (Condie, 1997).

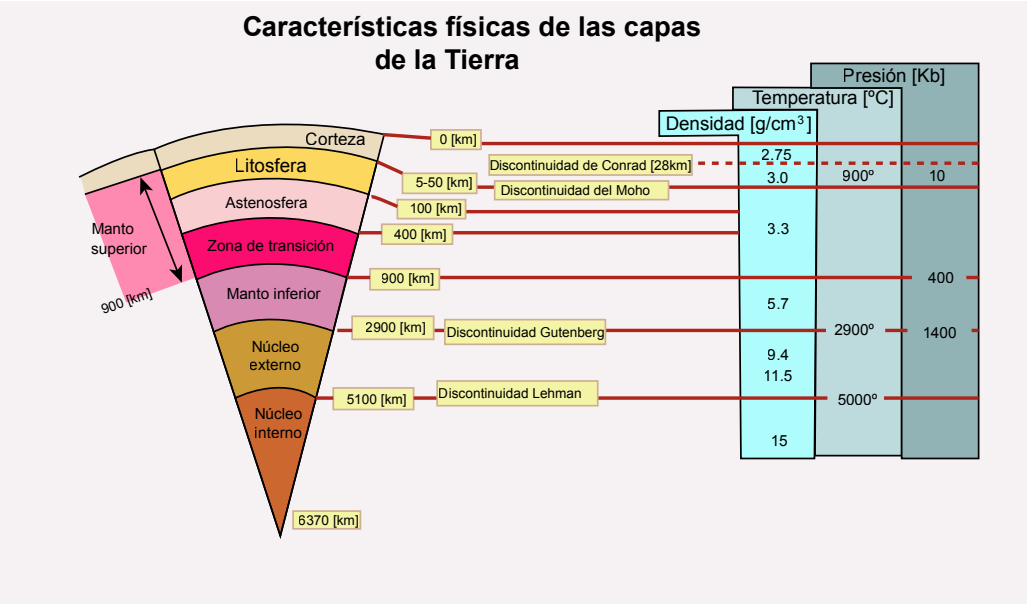


Figura 24.2. Modelo dinámico de la Tierra en donde se muestran sus capas, profundidades y propiedades físicas. Modificada de https://www.medellin.unal.edu.co/~rrodriguez/geologia/LaTierra.htm

Litósfera: Es la capa más externa de la Tierra, incluye la corteza y la porción superior del manto, exhibe un comportamiento rígido y su composición química varía de acuerdo con la zona tectónica en donde se encuentre; tiene un grosor que varía de 50 a 100 [km] en los océanos y puede extenderse hasta los 250 km en las zonas de cratones antiguos (Turcotte & Schubert, 1990).

La litósfera está fuertemente ligada con la reología y el comportamiento dinámico, por lo que exhibe una estrecha relación con la tasa de transferencia de calor desde del interior de la Tierra hasta las capas más externas y con la pérdida de calor en la superficie de nuestro planeta. La distribución de las temperaturas y la pérdida de calor en la litósfera continental y oceánica está controlada por conducción en la superficie

de la Tierra y por otros procesos como la convección de agua en los basaltos oceánicos y el enfriamiento de los cuerpos ígneos intrusivos (Schettino, 2015).

Astenósfera: Comprende gran parte del manto superior y se extiende desde la base de la litósfera hasta una discontinuidad ubicada a los 660 [km]. Asimismo, es una capa semisólida con un espesor que varía de 50 a 100 [km] (Condie, 1997). Presenta plasticidad y permite, por ende, cierta fluencia que hace que los materiales desarrollen corrientes de convección muy lentas, derivando en el movimiento de las placas tectónicas más rígidas y frías de la litósfera. En la parte superior muestra variaciones laterales de densidad documentadas a partir de los cambios de velocidad de las ondas sísmicas.

Mesósfera o manto inferior: Comprende la parte más profunda del manto superior y todo el manto inferior. Está situada entre dos discontinuidades: una ubicada, aproximadamente, a los 660 [km] y otra a los 2900 [km] de profundidad. En esta zona ocurre un aumento considerable tanto de la temperatura como de la presión, que propicia que los materiales presenten resistencia a fluir y muestren un incremento en su densidad. En la base se ubica la **Capa D"**, la cual corresponde a una envolvente discontinua e irregular con un espesor de hasta 300 [km], en la que son depositados los materiales más densos y donde son gestadas las plumas del manto, mismas que, al ascender en zonas específicas de la Tierra generan los puntos calientes (hotspots). Además, se valora que es en esta capa, hasta donde pueden llegar a descender las litósferas subducidas en los bordes convergentes (Condie, 1997).

Endósfera (Núcleo interno y externo): El núcleo externo abarca de los 2,900 a 5,150 [km], mientras que el núcleo interno es una esfera con un radio aproximado de 1,250 [km]. Está compuesta por una aleación de Fe y Ni y, a pesar de su composición similar, estas dos regiones presentan comportamientos mecánicos muy diferentes. El núcleo externo es una capa fundida que genera un flujo convectivo al que se le atribuye la existencia del campo magnético de la Tierra. En contraste, el núcleo interno es una esfera sólida y densa donde se alcanzan condiciones de presión y temperatura elevadísimas. Su composición es de hierro sólido con muy poco contenido de otros elementos ligeros (Condie, 1997).

24.5 Principales placas tectónicas

El movimiento lateral de las capas más externas de la Tierra acaece entre la litósfera y la astenósfera. La litósfera es una capa rígida dividida en varios segmentos que forman un caparazón alrededor del planeta y actúan como un mosaico de elementos independientes (placas tectónicas). Es en la astenósfera donde los esfuerzos, la temperatura y la densidad, entre otros parámetros, generan una dinámica capaz de mover, romper y transportar las placas tectónicas (Condie, 1997). Los límites entre placas son áreas dinámicas de alta sismicidad y vulcanismo, distribuidas alrededor de todo el mundo, predominantemente donde se ubican la mayor parte de los orógenos. Estos bordes son clasificados de conformidad con sus movimientos, de la siguiente manera (Figura 24.3):

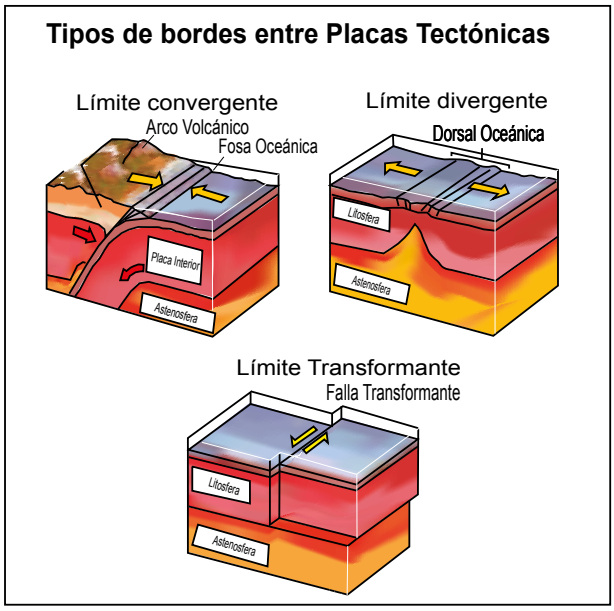


Figura 24.3. Esquematización de los tipos de bordes entre placas tectónicas. Modificado de https://geologiaweb.com/placas-tectonicas/

Bordes de placas destructivos o convergentes. Este concepto está referido al movimiento entre dos placas donde la que dispone de mayor densidad es subducida debajo de la que ostenta la menor densidad. La placa subducida "cae" (se hunde) en cierto ángulo hacia el manto sub-litosférico donde es progresivamente reciclada y alterada a profundidad (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011). Producto de esta dinámica es la construcción de arcos magmáticos continentales y arcos de islas oceánicas.

Existe una variante de regímenes compresivos denominada **obducción**, la cual alude a la captura de una pequeña placa tectónica entre dos de dimensiones mucho mayores. La placa capturada cabalga sobre la corteza continental generando cadenas montañosas. El caso más representativo y de escala continental está emplazado en el orógeno de los Himalaya.

Bordes de placas constructivos o divergentes. Son zonas axiales donde dos placas son separadas. Están asociados con la generación de cadenas montañosas de afinidad oceánica. En las dorsales profundas, los bordes son inmediatamente rellenados por basaltos generados en el manto astenosférico, propiciando la estructuración de una nueva corteza o piso oceánico. Las más extensas y representativas son la Dorsal del Atlántico Medio y la Dorsal del Pacífico. Esta última con una longitud aproximada de 60,000 [km] (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

Márgenes de placas conservativos o transformantes. Estos márgenes se caracterizan por la interacción de dos placas tectónicas que se mueven de forma lateral, una respecto a la otra, cuyo proceso no genera ni destruye nueva corteza (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011). Lo cierto es que llega a ocurrir un adelgazamiento de la corteza a lo largo del eje del sistema de fallas principal, lo que favorece, en casos muy particulares, el ascenso de magma de afinidad oceánica como en la Cuenca de Wagner, Baja California. En otros casos, se relaciona con sistemas divergentes (apertura), con sus correspondientes fallas laterales, como ocurre en el sistema transformante del Rift Oriental Africano y en el Valle del Rift Baikal en Siberia.

En el reconocimiento de los bordes de placas son ponderados algunos elementos, como la geografía, la topografía, la climatología, la paleontología y la geofísica, entre otros, aunque nuestra atención debe estar centrada, particularmente, en los contrastes orográficos, litológicos y estructurales. Los movimientos de las

placas tectónicas de la Tierra no son recientes y han sido postuladas diversas teorías acerca de cuándo, a lo largo de los 4.6 [Ga] de edad terrestre, es que los supercontinentes comenzaron a disgregarse y acrecionarse por la deriva continental, producto de las placas tectónicas. El evento mejor documentado corresponde a la ruptura de la Pangea, masa que, al separarse desde el Mesozoico temprano, provocó que **Laurasia** (constituyente de la mayor parte de la placa **Norteamericana**) migrara hacia el NW, mientras que **Gondwana** (conformada, predominantemente, por las placas **Sudamericana** y **Africana**) se desplazará en sentido contrario para que, finalmente la placa **Africana** se separara y desplazará hacia el oriente hasta ocupar su posición actual (Continente Africano).

La capa litosférica rígida terrestre ha sido dividida en siete placas tectónicas principales denominadas: **Pacífica**, **Euroasiática**, **Norteamericana**, **Sudamericana**, **Africana**, **Indo-Australiana** y **Antártica**. Existen subplacas, más pequeñas, como la **Filipina**, **Cocos**, **Juan de Fuca**, **Caribe**, **Nazca**, **Escocia**, **Arábiga**, **Somalí** y **China** (Fig. 24.4), (Hamblin & Christiansen, 2004). La geometría de las placas, así como su movimiento alrededor del geoide, ha sido planteada a partir del Teorema de Euler, el cual establece que "S*i una esfera S se mueve alrededor de su centro, O, siempre es posible encontrar un diámetro, D, de puntos fijos".* Si la Tierra, para fines descriptivos, tiene una forma esférica y las placas tectónicas son capas rígidas y curvas que están obligadas a moverse conforme a su centro, las líneas de movimiento de las placas van a lo largo de las latitudes, con respecto al polo de rotación relativo (Schettino, 2015).

Este teorema aplica idealmente la forma de la Tierra, que es un geoide. Siguiendo este razonamiento, podemos establecer que la superficie de una placa se mueve con diferentes velocidades, a una velocidad máxima de rotación en el ecuador y una velocidad mínima de rotación en los polos (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

Placa Pacífica (A). Es la más extensa y está compuesta, casi en su totalidad, por corteza oceánica que cubre, aproximadamente, una quinta parte de la superficie de la Tierra. Dentro de esta placa se encuentran las Islas de Hawái, que corresponden a un Hot Spot. Tiene convergencia en el occidente con las placas **Indo-Australiana**, **Filipina** y **Euroasiática** y al oriente con la placa **Norteamericana** (zona Norte y Oeste). Diverge con la placa **Antártica**, **Nazca**, **Cocos**, **Juan de Fuca** y en ciertas zonas con la **Norteamericana**; además, tiene sistemas de fallas transformantes en la zona de la Península de Baja California, en el noroeste de México (Hamblin & Christiansen, 2004).

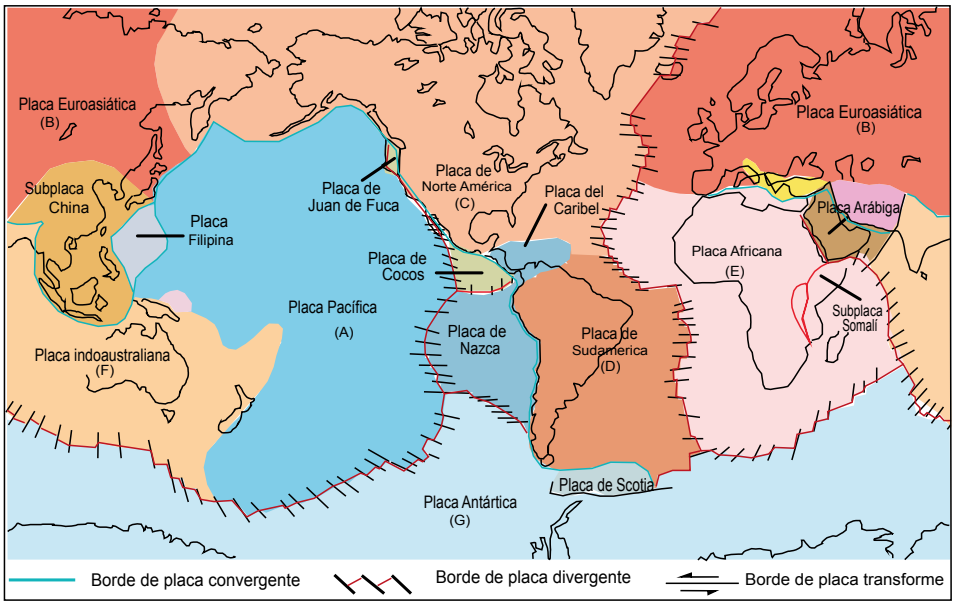


Figura 24.4. Mapa de las placas tectónicas alrededor de la Tierra. Son visibles los tipos de bordes entre placas y el consecuente tipo de actividad tectónica asociada que hay en el lugar. Modificada de (Hamblin & Christiansen, 2004).

Placa Euroasiática (B). Se localiza en el hemisferio norte de la Tierra y ocupa casi en su totalidad a Europa y Rusia. Tiene bordes divergentes al oeste con la placa **Norteamericana**, mientras que en la zona sur aún se encuentran bordes sin determinar y bordes convergentes. Al este vuelve a tener un borde sin determinar con la placa **Norteamericana**.

Placa Norteamericana (C). Abarca la totalidad del territorio de EUA, Canadá y a casi todo el territorio mexicano, además de la mitad del Océano Atlántico en el sector norte. Diverge con las placas **Africana** y **Euroasiática**, mientras que, al sur, posee sistemas de fallas transformantes y algunos segmentos sin determinar con la placa **Caribeña** y **Sudamericana**; además, las placas de **Cocos** y **Rivera** la subducen. Al oeste tiene límites convergentes con la placa **Pacífica**, **Juan de Fuca** y **Gorda**; adicionalmente de un sistema de fallas transformantes con la placa **Pacífica** (falla de San Andrés).

Placa Sudamericana (D). Abarca todo el territorio de Sudamericano y a la mitad del Océano Atlántico en el sector sur. Tiene convergencia con la placa de **Nazca**, al oeste, y al sur con la placa de **Escocia**; presenta así mismo, bordes divergentes con la placa **Antártica** y **Africana**.

Placa Africana (E). Abarca todo el continente Africano y la otra mitad del océano Atlántico, en el sector sur. Hacia el océano Índico, se divide en la subplaca de **Somalí**. Tiene bordes divergentes con la placa **Antártica**, la **Sudamericana**, la **Caribeña**, y la **Indo-Australiana**. Al norte converge con la placa **Euroasiática** y **Arábiga**.

Placa Indo-Australiana (F). Va desde el océano Índico, a la altura de la India hasta Nueva Zelanda. Diverge con la placa Antártica en su zona sur y convergente con la placa Pacífica y Euroasiática.

Placa Antártica (G). Está situada en el hemisferio sur (todo el continente de la Antártica), dispone de bordes divergentes con las placas **Indo-Australiana**, la **Pacífica**, la **Nazca**, la **Sudamericana**, la **Africana** y cuenta con un sistema de fallas transformes con la placa de Escocia.

24.6 Placas tectónicas de México

La República Mexicana abarca un territorio complejo, con alta incidencia sísmica, debido a que en éste confluyen cinco placas tectónicas: la **Norteamérica**, la **Caribe**, la **Pacífico**, la **Rivera** y la de **Cocos** (Fig. 24.5). La mayor extensión se ubica en la placa **Norteamericana**; la Península de Baja California pertenece a la placa del Pacífico; mientras que, en el litoral del Pacífico se encuentran las placas de **Rivera** y la de **Cocos** y hacia el sector sur, la placa del **Caribe** (Servicio Geológico Mexicano, 2019). La distribución actual de las placas difiere en gran medida de lo ocurrido en el Precámbrico, el Paleozoico, el Mesozoico y los inicios del Cenozoico, eras en las cuales se han documentado procesos de apertura, subducción, colisión y fallamiento lateral que derivaron en conjuntos de rocas propias de cada ambiente tectónico que propiciaron la génesis y ocurrencia de variados recursos naturales (minerales, petróleo, geotermia, etc.), cuya composición química, calidad, distribución y nivel de preservación se relacionan con la dinámica de las placas tectónicas.

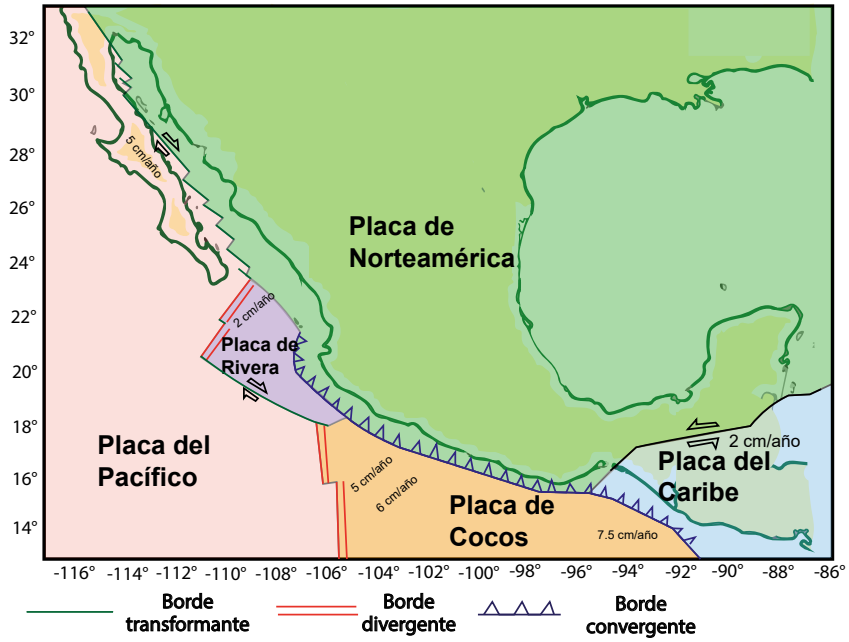


Figura 24.5. Distribución y localización de las Placas Tectónicas del territorio mexicano. Las flechas indican velocidades relativas de movimiento y dirección de las placas involucradas. Modificada de https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Riesgos-geologicos/Evolucion-tectonica-Mexico.html

Placa del Pacífico. Abarca el Océano Pacífico, la Península de Baja California y el oeste de California. Sus desplazamientos van en dirección noroeste a lo largo de un sistema de fallas transcurrentes dextrales (Sistema de Fallas de San Andrés) con respecto a la placa **Norteamericana**. Este movimiento relativo aleja a la península del resto del territorio continental hacia el noroeste a una velocidad de, aproximadamente, 3.5 [cm/año] (Servicio Geológico Mexicano, 2019). Hacia la parte sur del Golfo de California existe un Punto Triple, referido a una zona geográfica en la que, los bordes de tres placas tectónicas interactúan de forma compleja. Subsiste un borde transcurrente entre la placa del **Pacífico** y la placa **Norteamericana**, un borde divergente entre la placa de **Rivera** y la placa del **Pacífico** en su sector norte y un borde transformante en el sector medio. Adicionalmente, es observable un borde convergente entre la placa de **Rivera** y la placa **Norteamericana**.

Placa de Rivera. Está situada al sur de la Península de Baja California, frente a las costas de Nayarit, Michoacán, Colima y Sinaloa. Sus límites están definidos, al noroeste, por la Zona de Fractura de Tamayo y al oriente por la estribación de la Trinchera Mesoamericana, separada de la Placa **Norteamericana**; al oeste, está la Dorsal Pacífico-Rivera, que es el borde con la Placa del **Pacífico**.

Sin embargo, en su extremo meridional, no existe una frontera precisa entre la Placa de **Rivera** y **Cocos** (Martínez López & Mendoza, 2016). La divergencia con la Placa del Pacífico se separa a razón de 6 [cm/año], aproximadamente, mientras que, en la zona de convergencia, la Placa de **Rivera** se mueve a una velocidad 2 [cm/año]. Este movimiento ha originado el magmatismo asociado con el nacimiento de los volcanes en el territorio de Jalisco (Ceboruco) y Colima (Nevado de Colima) (Servicio Geológico Mexicano, 2019) y (Manea, Manea, & Ferrari, 2013).

Placa de Cocos. Este pequeño fragmento de corteza oceánica se localiza frente a las costas de Michoacán, Guerrero, Oaxaca y Chiapas, moviéndose hacia el noroeste de la República y subduciendo en su sector oriental, debajo de la placa **Norteamericana**, a lo largo de la Trinchera de Acapulco, generando la cordillera del Pacífico Oriental. La velocidad de subducción es variable: hacia la zona de Michoacán ocurre a una velocidad cercana de 5 [cm/año] y hacia la zona de Chiapas aumenta hasta unos 7.5 [cm/año]

(Manea, Manea, & Ferrari, 2013). Debido a las condiciones térmicas y físicas de la Placa de **Cocos**, la subducción ocurre con un ángulo subhorizontal causando el vulcanismo de la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM), oblicua y más adentrada al continente sin que exista paralelismo con el límite de placas (Servicio Geológico Mexicano, 2019).

Placa del Caribe. Es una placa deformada que limita, al norte, con la **Norteamericana**, y al sur con la **Sudamericana** a través del sistema de fallas transformantes izquierdas Motagua-Polochic, donde ocurre un desplazamiento de, aproximadamente, 2 [cm/año]. La configuración actual es producto de la evolución posterior a la colisión de los bloques Maya y Chortis durante el Mesozoico y principios del Cenozoico (Giunta, y otros, 1996), la cual influyó en el desplazamiento de la Península de Yucatán (en sentido de las manecillas del reloj) y en la formación de la Sierra de Chiapas (Orogenia Chiapaneca).

Actualmente el territorio mexicano se ha integrado, mayoritariamente, a la placa **Norteamericana**, su basamento antiguo y profundo corresponde a un complejo mosaico compuesto por terrenos tectonoestratigráficos de distinto origen y naturaleza. La primera hipótesis respecto a esta diferenciación del territorio basal mexicano corresponde al trabajo de Campa y Coney (1983), quienes lo dividieron en 12 terrenos tectonoestratigráficos. Sedlock y colaboradores (1993) estudiaron más a detalle la diversidad geológica de México, dividiendo al territorio de acuerdo con su afinidad con Laurasia o Gondwana, en 16 terrenos. Más recientemente, Keppie (2004) ha indicado la pertenencia de algunos de estos terrenos o fragmentos corticales a Laurasia o Mesoamérica durante el Precámbrico y Paleozoico, mientras que los procesos de obducción y amalgamación, durante el Paleozoico medio y tardío, conformaron al supercontinente de la Pangea, el cual comenzó a disgregarse, nuevamente, durante el Triásico y el Jurásico.

24.7 Termodinámica y tectónica de placas

Las leyes de la termodinámica, las propiedades fisicoquímicas de las sustancias, los flujos de calor y la tectónica de placas proporcionan información fehaciente que explica la dinámica de la Tierra, un sistema en constante cambio, manifestándose en la superficie de muy diversas formas (Briceño & Eslava, 1993), como el magmatismo con vulcanismo asociado, la formación de orógenos, los sismos y la formación de cuencas sedimentarias. El movimiento de las placas litosféricas es producto de profundas corrientes convectivas en el manto interior que generan un ciclo geológico interno por el cual las rocas se transforman y desplazan en virtud de los cambios en las condiciones de presión, temperatura y densidad. Conforme aumenta la profundidad, los parámetros de mayor influencia que actúan sobre los materiales son los gradientes geotérmicos y de presión, modificadores de la estabilidad química de las fases minerales que los constituyen.

La sismología, igualmente, aporta información muy valiosa respecto a la estructura interior de la Tierra, sobre todo, acerca de cada capa y sus límites, además de su composición y características termodinámicas (Fig. 24.6), ya que con la velocidad de propagación de las ondas-P es posible determinar los valores de presión y temperatura, además de sus variaciones de densidad (Labotka, 2014).

El gradiente geotérmico se refiere al aumento gradual de la temperatura conforme se incrementa la profundidad dentro de la Tierra. Varía de un lugar a otro, pero en una zona con gradiente normal las temperaturas aumentan de 20 [°C/km] a 30° [°C/km]. Sin embargo, no es constante ya que existen grandes contrastes (Fig. 24.6) como ocurre entre el manto y el núcleo en la denominada capa D" (Labotka, 2014), donde la temperatura varía de 3,000 [°C] a 4,500 [°C] (Tarbuck & Lutgens, 2005).

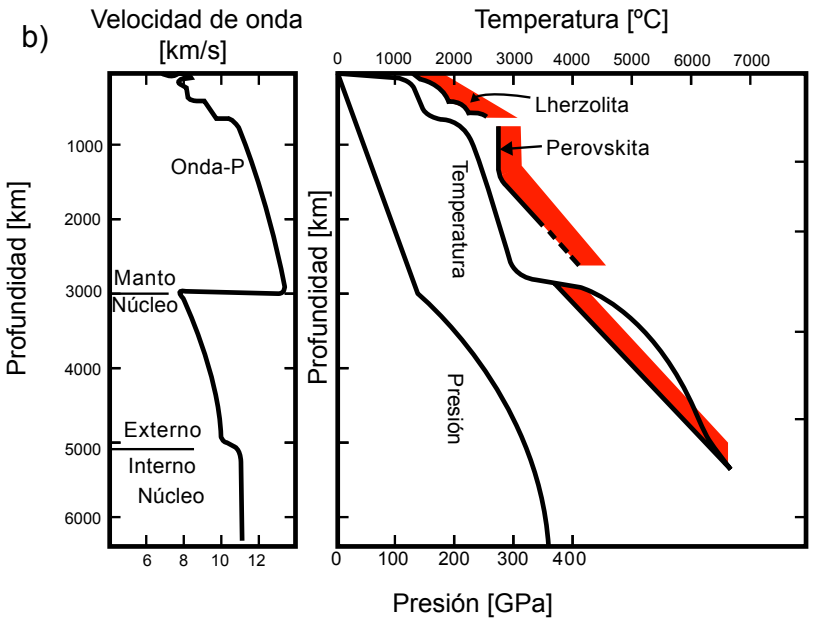


Figura 24.6. Valores de velocidad de propagación de las ondas-P con respecto a la presión (eje inferior) y la temperatura (eje superior) en las capas de la Tierra. Modificada de (Labotka, 2014).

El gradiente de presión relaciona al aumento gradual de la presión litostática conforme aumenta la profundidad (Fig. 24.7). En condiciones normales esta presión aumenta 100 [MPa] por cada 3 [km] de profundidad (por cada km de profundidad aumenta la presión 33 [MPa]). Importa recalcar que este gradiente no es exacto, puesto que la presión puede variar según la densidad y las propiedades elásticas que poseen las rocas en las diferentes capas de la Tierra, registrando un cambio notable entre el manto y el núcleo (Labotka, 2014).

El transporte de calor de una capa a otra o hasta la superficie de la Tierra puede ocurrir por **conducción**, **convección** o **radiación**:

La **conducción** ocurre a partir de la transferencia de energía directa de portadores más energéticos a portadores de baja energía, a través de colisiones moleculares o de partículas, por lo que es un proceso difusivo que requiere variabilidad de temperatura; los portadores pueden ser moléculas en fluidos, electrones o fonones en sólidos.

La **convección** es un proceso que modifica el rango de temperatura mediante el movimiento a gran escala de los portadores de energía. Se diferencia de la conducción porque el calor se transmite de una región a otra junto a los portadores en lugar de transferirse entre los mismos.

El calor transportado por **radiación** electromagnética solo ocurre en la parte superior de la atmósfera de la Tierra (Schettino, 2015).

La composición química de cada una de las capas de nuestro planeta y sus variaciones, derivadas de la estabilidad mineralógica, es otro factor que tiene que ver con los cambios en la presión de sobrecarga (litostática), la cual se incrementa según la profundidad en la litósfera y astenósfera (Fig. 24.7) e influye en la dinámica de la Tierra. Los mayores contrastes de densidad existen en la corteza y el manto.

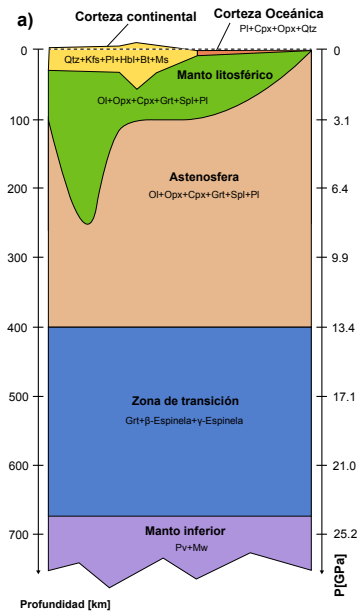


Figura 24.7. Valores de la presión litostática con respecto a la profundidad, considerando la composición mineralógica (modificada de Sch15 \l 2058 *(Schettino, 2015)*).

24.7.1 Límites entre placas tectónicas

Los bordes de las placas tectónicas son áreas donde la dinámica de la Tierra es exhibida de manera holgada, ya que, al ocurrir una separación, colisión (subducción /obducción) o desplazamiento lateral llegan a originarse zonas metamórficas, zonas plegadas-cabalgadas, sismicidad, magmatismo y vulcanismo entre otros fenómenos geológicos-termodinámicos que están directamente relacionados con el tipo de límite (Fig. 24.8). Al separarse dos placas en los bordes divergentes se forman conjuntos de fisuras en las que, gradualmente, se va acumulando nuevo material transportado del interior de la Tierra, como ha sucedió en el Rift de África, el Rift del Atlántico Medio y en el del Golfo de California. Mientras que en los bordes convergentes una placa subduce debajo de otra, debido a la fricción (estática o dinámica) entre las losas, por lo que es producida una gran cantidad de energía que llega a desencadenar magmatismo, vulcanismo (como el de la Faja Volcánica Transmexicana, la Sierra Madre Occidental y los Andes) y sismos (como los que afectaron a México en septiembre de 1985, 2017 y 2021). No se descarta que en el futuro ocurran sismos de magnitudes de hasta 8.5 (Mooser & Ramírez, 1987).

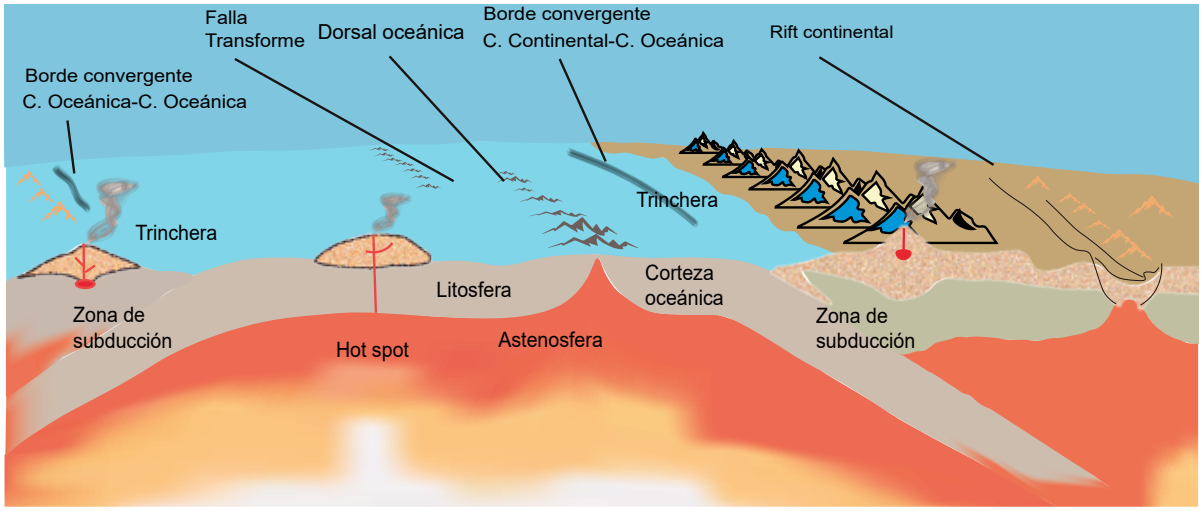


Figura 24.8. Representación esquemática de los principales tipos de límites entre las placas tectónicas. Modificada de *(Bryant, Herbst, Dailly, & Dribus, 2012)*

En gran parte de los márgenes tectónicos, así como en algunas partes de su interior, se forman materiales ígneos que, al ser expulsados a la superficie en forma de vulcanismo, proporcionan información muy valiosa para la interpretación de la composición, densidad, presión y temperatura de los materiales en el interior de la Tierra.

Las siguientes son características primordiales de los límites entre placas tectónicas:

24.7.1.1 Márgenes divergentes

Ocasionan la separación de placas tectónicas en dos entornos geodinámicos: aquellas que ocurren en los océanos (dorsales oceánicas) y las que se desarrollan en los continentes (rifts continentales).

a) Dorsales oceánicas

Los bordes constructivos entre dos placas en los que se origina una nueva litósfera oceánica. Son zonas de extensión donde las placas son separadas y dan lugar a un eje flanqueado por fracturas y fallas normales (Fig. 24.9). Este eje es inmediata o progresivamente rellenado por material ígneo de alta temperatura proveniente del manto que, al enfriarse, conforma un nuevo piso oceánico. Las dorsales se encuentran en todos los océanos del planeta y constituyen sistemas montañosos submarinos extensos. En algunos casos, de centenares de kilómetros de largo y donde, además del vulcanismo submarino, ocurre sismicidad (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011). Es común que las dorsales oceánicas sean cortadas en tramos de varios kilómetros por fallas transformantes perpendiculares a la dorsal, lo que le da una apariencia escalonada.

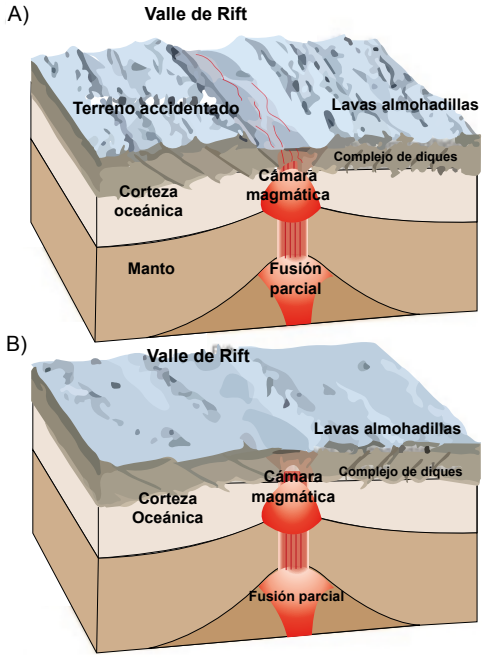


Figura 24.9. Topografía de las crestas de las dorsales oceánicas de acuerdo con su tasa de expansión. A) Muestra una topografía accidentada, representa una expansión lenta. B) Hay una topografía suave que representa una expansión rápida. Modificada de (Tarbuck & Lutgens, 2005)

Las nuevas estructuras modifican el relieve con profundos valles y cadenas montañosas submarinas que se pueden elevar por varios cientos de metros desde el fondo del piso oceánico. Entre más rápido se separen las placas, la morfología será más suave y sí la separación es lenta, la morfología es más accidentada (Fig. 24.9). En el momento de la expansión se producen fallas, en su mayoría de tipo normal, con un ángulo de rompimiento dependiente de la velocidad de separación, que propician una forma de flancos escalonados sobre la línea del eje denominado **Valle de Rift**; el cual presenta una morfología protuberante provocada por las diferencias de temperaturas y densidades de la litósfera recién creada con la cámara magmática alimentadora. A una distancia de entre 10 y 15 [km], perpendicular al eje, la litósfera se enfría volviéndose rígida y estable. Esta zona es conocida como "**crestal accretion zone**" (CAZ) y es donde se ubican las regiones con mayor profundidad en el piso oceánico (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

Al generarse el eje de separación de las placas, el espacio es rellenado por basaltos toleíticos (tipo MORB), que se gestan a profundidades de 15 a 25 [km] por la fusión parcial del manto superior (constituido por peridotitas o lherzolitas), con temperatura de 1400 [K] y presiones entre 7 y 10 [GPa], se componen, básicamente por minerales del grupo del olivino (serie forsterita-fayalita) y, en menor proporción del grupo de piroxenos, como enstatita ($Mg_2Si_2O_6$) y diópsido ($CaMgSi_2O_6$) (Schettino, 2015). Cuando la lherzolita (mineral de la serie del olivino asociado a los piroxenos) está ubicada por debajo de la dorsal oceánica y se libera presión, desencadena la fusión parcial formando una masa fundida de composición basáltica (similar al diópsido), que comienza a subir y acumularse en la cima de una cámara magmática. Este material volcánico va alimentando los edificios del eje de la dorsal oceánica, creando nuevo piso oceánico. Este proceso es continuo hasta que se agota por completo el diópsido de la peridotita original, quedando como residuo una peridotita compuesta, sobre todo por olivino y enstatita, la cual es denominada **harzburgita**, y cuyas fases y relaciones se muestran en la Fig. 24.10 (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

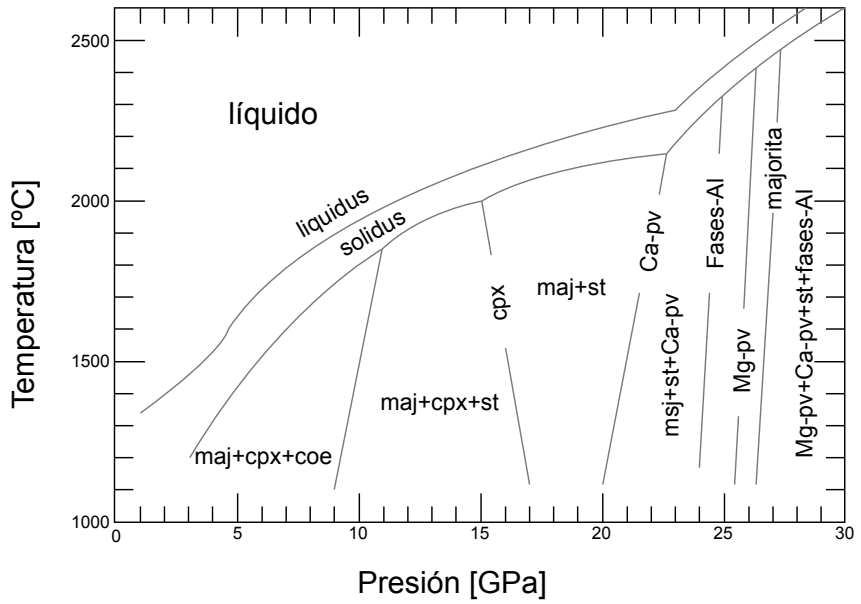


Figura 24.10. Fases relacionadas con la mezcla y sub-sólidos que componen al MORB. La harzburgita consta, de aproximadamente, un 82% en peso de olivino normativo y un 18% en peso de componente piroxeno-granate. Su composición es diferente del basalto suprayacente y de la capa residual de lherzolita subyacente. Modificada de (Fei & Bertka, 1999).

El material astenosférico se mueve a una velocidad aproximada de 10 [mm/año], que, en conjunto con la difusividad térmica de la peridotita, impide una transferencia de calor al manto circundante al momento en el que el material asciende hacia la superficie, por lo que puede considerarse como un proceso adiabático $[dQ = 0]$, dominado, en su mayor parte, por la advección de calor (Schettino, 2015).

La estructura litosférica debajo del piso oceánico está conformada por cuando menos cinco capas, que en conjunto se denominan ofiolitas (rocas ultramáficas y máficas), formadas en un proceso uniforme (Fig. 24.11) y que presentan las siguientes características:

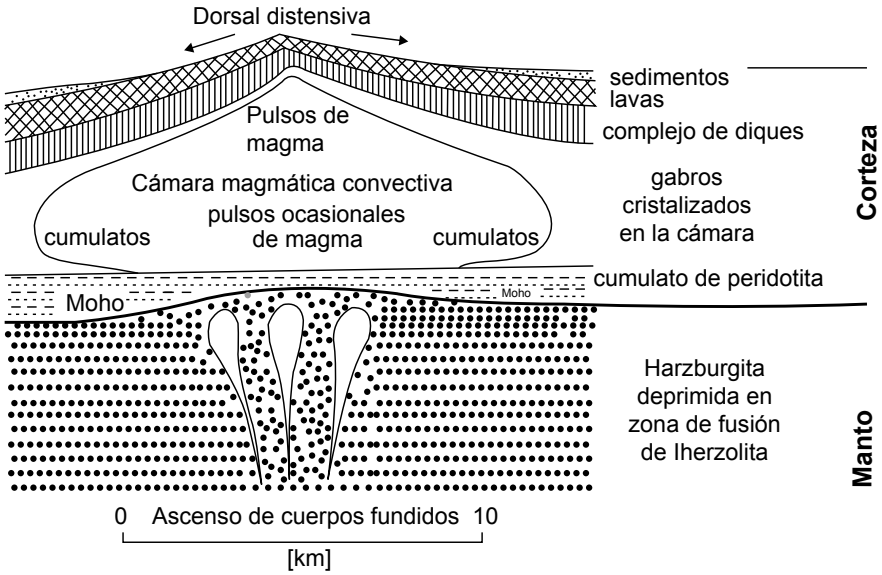


Figura 24.11. Perfil de una dorsal oceánica, en esta se pueden observar los tipos de rocas comúnmente presentes en este ambiente. Tomada *de* (Varela, 2014).

- Zona del manto, constituida por peridotitas (harzburgita deprimida en lherzolita).
- Capas de cumulatos de gabros y rocas ultramáficas formadas a partir de la cristalización fraccionada de la peridotita del manto, con temperaturas iniciales de, aproximadamente 1000 [°C]. Se presentan en franjas de 2 a 5 [km] de ancho (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).
- Gabros, dioritas y plagiogranitos que se encuentran en algunas ofiolitas en forma de intrusiones. Los plagiogranitos se forman cuando ocurre penetración de agua en las fisuras, lo cual ocasiona que disminuya la temperatura a, aproximadamente, 750 [°C] (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).
- Diques compuestos de doleritas de textura fina que forman cuerpos tabulares verticales y cortan a las lavas almohadilladas. El espesor de los diques varía entre 1 y 3 metros debido a que son introducidos conforme la litósfera se extiende (Condie, 1997).
- Lavas almohadilladas de basalto. Se forman cuando el material basáltico, con temperaturas de alrededor de 1200 [°C] (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011), extruye del eje de divergencia y entra en contacto con el agua fría del fondo marino, provocando que por el calor del material y las diferencias de densidad se formen gotas alargadas y esféricas parecidas a almohadas. La superficie del material se enfría rápidamente y se cristaliza, mientras que el interior se solidifica lentamente formando una roca cristalina. Los espesores de estas lavas son de aproximadamente 1 [km] y se encuentran cortadas de forma transversal por los diques de dolerita inferiores (Condie, 1997).

Sobre el piso oceánico, en las zonas de mayor fracturamiento de las dorsales, se forman ventilas hidrotermales marinas (Fig. 24.12), producidas por la interacción de agua marina alcalina, oxidada, deficiente de minerales y con temperaturas de hasta 2 [°C], con fluidos hidrotermales magmáticos. Esta mezcla lixivia o precipita los metales de los basaltos de la dorsal. Los fluidos circulan a lo largo de los sistemas de fracturas y fallas asociadas a la apertura del piso oceánico y son expulsados hacia el fondo marino de manera sucesiva, con temperaturas de hasta 400 [°C]. Al entrar en contacto con el agua marina fría y con presiones hasta 400 veces mayores que la presión atmosférica, se precipitan alrededor del conducto formando montículos estratiformes paralelos al perfil batimétrico (Cervantes Velázquez, 2001). La composición química predominante de los fluidos determina si se forman chimeneas negras o chimenea blancas; las primeras se forman cuando las exhalaciones contienen granos de textura fina y minerales oscuros (sulfuros en suspensión), mientras que, en las chimeneas blancas, las exhalaciones contienen principalmente sílice, sulfatos de bario y calcio ($BaSO_4$; $CaSO_4$) y sulfuros de zinc-hierro.

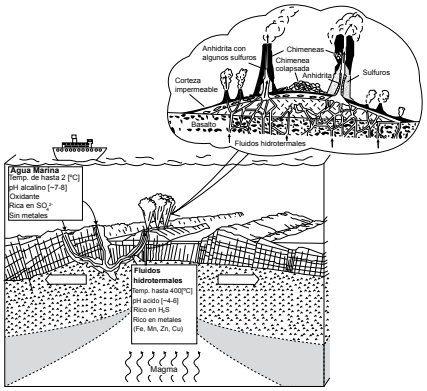


Figura 24.12. Los fluidos hidrotermales circulan desde niveles profundos y por medio de las fallas y fracturas en las dorsales oceánicas hasta el piso oceánico, donde las exhalaciones entran en contacto con el agua marina fría y propician la precipitación de minerales formando chimeneas. Modificada de (Robb, 2005).

b) Rifts continentales

Son la contraparte geodinámica de las dorsales oceánicas y son regiones donde ocurre deformación extensional, formándose una depresión central generada a partir de la separación y adelgazamiento de la corteza continental. Pueden ser, incluso, la etapa inicial en la generación de una nueva cuenca sedimentaria oceánica, aunque, en muchos casos, la litósfera no se separa y se forma solamente una cuenca sedimentaria continental (Fig. 24.13). Ejemplifican este evento la Cuenca de Tecomazúchitl, del Jurásico en los estados de Oaxaca, Puebla y Guerrero, en México y el "Mesozoic Connecticut Valley", en el noreste de Estados Unidos (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

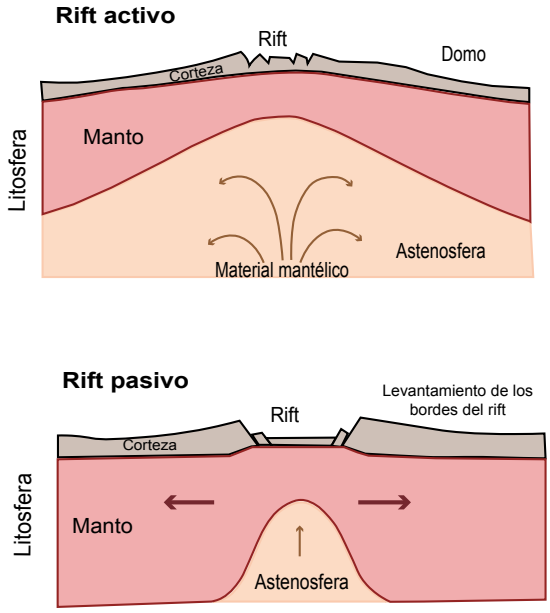


Figura 24.13. Esquema de un rift continental (pasivo), donde no ocurre ruptura de la corteza y no se tiene vulcanismo. Modificada de (Wilson, 2007).

Los esfuerzos requeridos para romper la litósfera pueden ser estimados integrando el límite elástico (resistencia litosférica) de la corteza, con respecto a la profundidad. Para romper una corteza donde el flujo de calor es normal, es necesaria una fuerza de $3x10^{13}$ [N/m], mientras que, si actúa flujo de calor adicional, como en el caso de los rifts, la fuerza para el rompimiento varía de 3 a $5x10^{12}$ [N/m].

Las dimensiones de estas estructuras son muy variables, debido a los esfuerzos orientados que actúan y a la reología de las rocas. Por ejemplo, si hay una litósfera gruesa, fría y antigua, las fisuras son formadas en una franja de pocos kilómetros de ancho, creando rifts estrechos, mientras que, si la litósfera es delgada, la zona de fisuras ocurre en una amplia región, creando rifts anchos (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

Un ejemplo con rifts estrechos se encuentra en África Oriental (Fig. 24.14), donde divergen tres placas tectónicas (placa **Arábiga**, microplaca **Nubia** y microplaca **Somalí**) y existe una serie de cuencas alineadas de diferentes edades que, ofrecen en conjunto, el denominado Rift Africano. Estas depresiones tectónicas tienen una morfología asimétrica de medio graben cuyos límites son fallas normales densamente agrupadas y, algunos segmentos, existe registro de actividad volcánica. El gradiente de temperatura va de 50-10 [°C/km] en la zona

del eje de la estructura (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009), además de un alto flujo de calor proveniente del manto superior. En la región son notorias dos elevaciones topográficas amplias, cada una de más de 1000 [km] de longitud, originadas por diapiros del manto. La elevación del norte incluye Etiopía, Yemen y el Triángulo de Afar, mientras que la del sur abarca a Uganda, Kenia y Tanzania (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

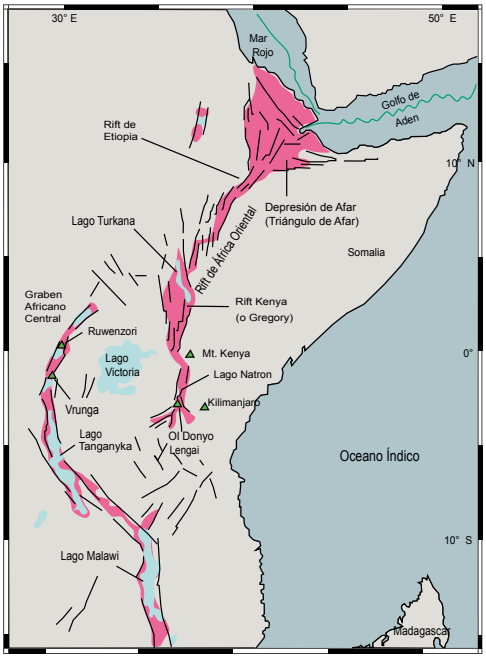


Figura 24.14. Ubicación del Sistema de Rift de África Oriental. Las líneas negras indican el sistema de fallas normales que delimitan a las cuencas que se han formado por la extensión; los triángulos verdes ilustran áreas con vulcanismo, mientras que la zona rosa muestra dónde se tiene nueva corteza formada por actividad ígnea. Tomada de (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

La petrología general en el Rift Africano está integrada por un conjunto de rocas máficas que incluye composiciones alcalinas, ultra-alcalinas, toleíticas, félsicas y de composición intermedia. Esto se debe a que, una vez formados los magmas máficos, debajo de las fisuras puede ocurrir fusión parcial resultando en la separación de un residuo sólido del fundido, que produce una variedad de mezclas con diferentes composiciones químicas (mineralógicas) a partir de una misma fuente del manto. Esta variabilidad refleja la asimilación cortical y la mezcla de magmas (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

En los modelos de rift anchos están presentes horsts y grabens ampliamente distribuidos en una superficie de 500 a 800 [km] de ancho, sin que haya ocurrido ruptura de la corteza (Fig. 24.15a). Un ejemplo representativo es la provincia **Basin and Range**, la cual se extiende desde el suroeste de los Estados Unidos hasta la porción centro occidental de México. Está delimitada por una falla normal regional de ángulo bajo que adelgaza la corteza y la aproxima al manto generando un alto flujo de calor (1300 [°C]) y una astenósfera poco profunda (aproximadamente 50 [km]). Se caracteriza por presentar un vulcanismo calco-alcalino previo y basáltico proveniente del manto sublitosférico durante la extensión (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009). El **Basin and Range** es una muestra de las denominadas cúpulas metamórficas (complejos de núcleo metamórfico) que se desarrollan en regiones de fisuras asimétricas a lo largo de una gran zona de falla subhorizontal o falla de desprendimiento (Fig. 24.15b). A medida que ocurre la extensión, la elevada temperatura del bloque inferior arquea la placa

hacia la superficie, exponiéndola por exhumación tectónica (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

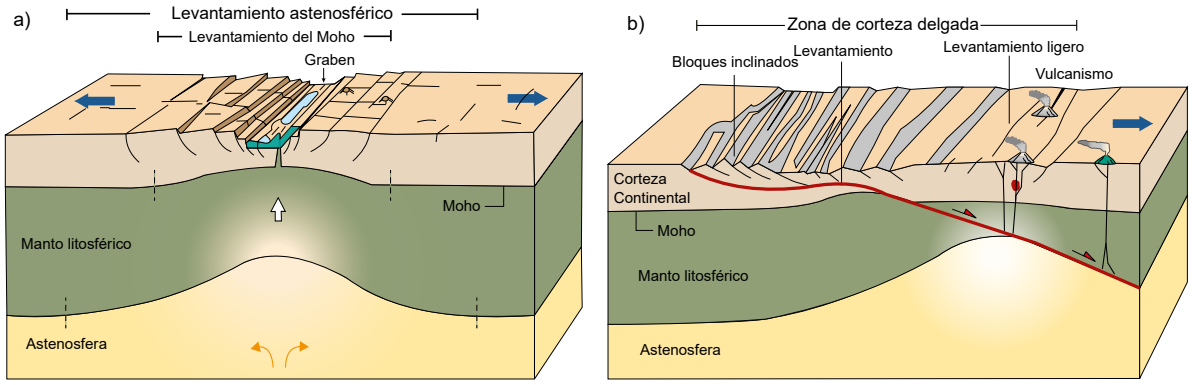


Figura 24.15 a). Durante la formación de los rifts continentales se origina un adelgazamiento en la corteza y se forman fisuras que son rellenadas por material basáltico provenientes del manto. **b).** Rift asimétrico con una falla regional de ángulo bajo donde el manto litosférico se adelgaza y origina un alto flujo de calor. Tomado de (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011)

Existen tres formas en las que el manto puede generar una fusión parcial para producir líquidos basálticos debajo de las fisuras:

1) Primero se genera la fusión como resultado del calentamiento el manto por encima de su isoterma normal, lo cual sucede gracias a las perturbaciones relacionadas con la transferencia vertical de calor por plumas profundas del manto (Fig. 24.16a). Los ascensos más rápidos de magma ocurren cuando el cuerpo tiene un gran tamaño, baja densidad y un alto contraste de densidades con los materiales que atraviesa; en cambio, los cuerpos pequeños tienden a perder calor más rápidamente y alcanzan el equilibrio con las rocas por las que circulan (Varela, 2014).

2) La segunda es por descompresión adiabática, ya que, al ascender el manto durante el estiramiento litosférico, provoca una liberación de presión que conduce a la fusión de magmas que varían desde basaltos toleíticos hasta alcalinos y nefelinitas, lo que depende de la profundidad a la que son generadas y del grado de fusión parcial, además de la composición y mineralogía de la fuente (Fig. 24.16b).

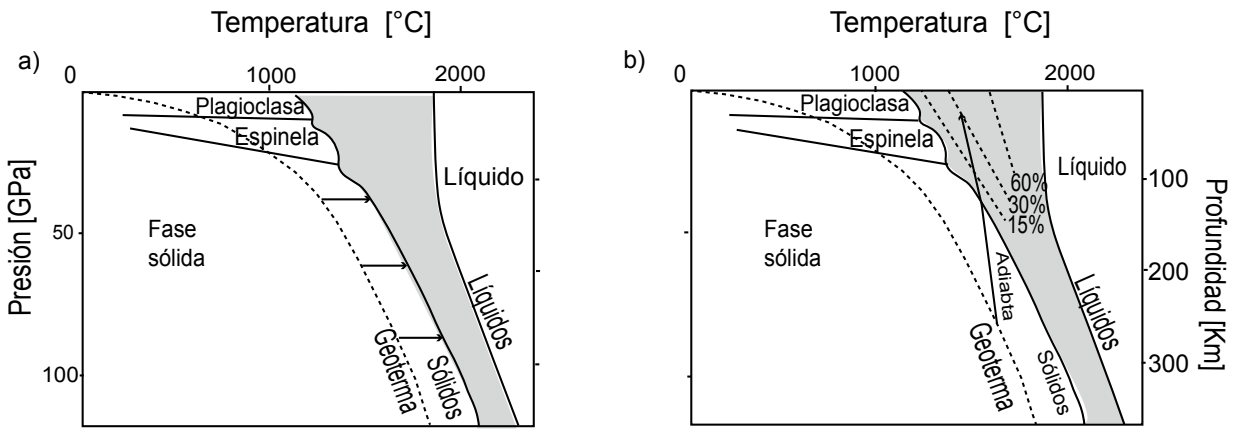


Figura 24.16 a). Cuando aumenta la geotermia normal del material del manto se logra la fusión de este. **b).** La disminución de la presión ambiental genera la fusión del material mantélico, este fenómeno ocurre cuando la adiabata entra a la zona de fusión (sombreada). Los porcentajes están referidos al grado de fusión. Modificada de (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

3) El tercer mecanismo de fusión implica la adición de volátiles (predominantemente H_2O y CO_2) los cuales provocan reducción de la temperatura y aumento de la presión del "solidus", ocasionando que la roca se funda a temperaturas inferiores (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

Considerando que la composición de corteza es sumamente variable y que los magmas ascendentes ocasionan asimilación cortical, se forman rocas ígneas con grandes contrastes en composición, dentro de la zona de extensión.

24.7.1.2 Márgenes convergentes

Las zonas de subducción se generan cuando dos placas litosféricas convergen y una de ellas, generalmente la de mayor densidad, desciende debajo de la otra y se incorpora progresivamente al manto de la Tierra. En estos límites ocurre el reciclaje de materiales hidratados como sedimentos, partes de la corteza oceánica y del manto superior, que sufren una serie de transformaciones secuenciales durante las cuales liberan fluidos a medida que aumenta la temperatura, hidratando el manto circundante y desencadenando la fusión del material astenosférico a temperaturas relativamente bajas, generando magma que, finalmente, tiende a ascender hacia la superficie, creando arcos volcánicos.

Las zonas de subducción exhiben una intensa actividad sísmica, sobre todo a lo largo del Plano de Benioff-Wadati, el cual varía en su inclinación de acuerdo con el tipo de subducción. Los hipocentros (focos) de los sismos se extienden desde cerca de la superficie debajo del antearco volcánico, hasta una profundidad máxima de 700 [km] (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009). Los sismos son diferentes ya que, al originarse en distintas profundidades, su detonante es diferente. De acuerdo con la Fig. 24.17, en la región "a", los sismos ocurren como respuesta a la flexión de la litósfera, cuando comienza a descender; esta flexión tensa la superficie superior de la placa y generan fallas normales asociadas a tal mecanismo, dando lugar a sismos con profundidades de hasta 25 km. En la región "b", los sismos se producen cuando existe fricción por el contacto entre la placa superior y la inferior. En la zona "c" (zona de Benioff), los sismos son resultado de la deformación interna de la placa descendente, relativamente fría. Al entrar en contacto con un material más caliente, provoca que la placa se deshidrate y ocurran procesos metamórficos que propician la formación de eclogita y serpentinita. Al momento de la deshidratación, ocurren altas presiones en los poros que reactivan los planos de falla preexistentes de la flexión inicial produciendo sismos por falla frágil o

fragilización por deshidratación. A profundidades cercanas a 300 [km] (en la zona “d”), los sismos son resultado del cambio de fase de la estructura de olivino a espinela produciendo fallas laterales (anticrack), resultado del cizallamiento de la red cristalina a lo largo de planos en los que crecen diminutos cristales de espinela (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

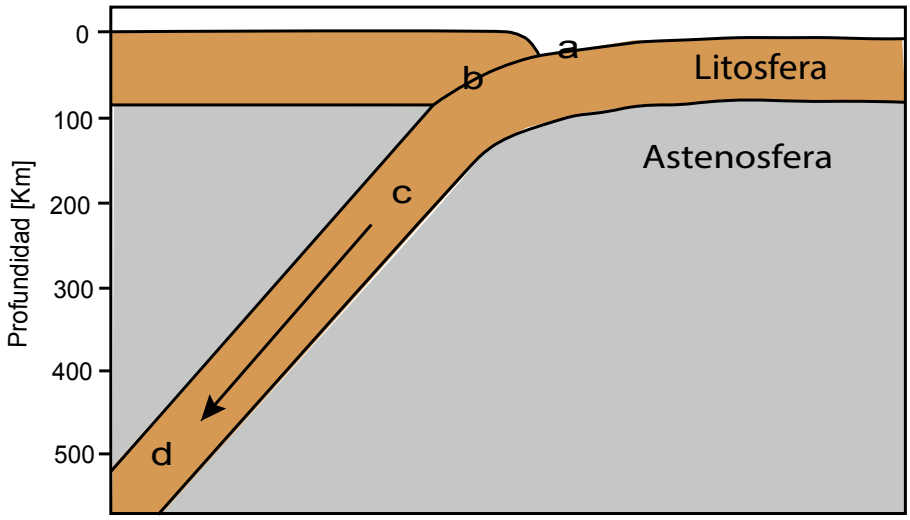


Figura 24.17. Modelo de una zona de subducción, mostrando las diferentes regiones de orígenes focales de los terremotos asociados en la mayoría de estos bordes. Tomada de (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

El magmatismo asociado con los márgenes convergentes está ligado también a la fusión en el manto inferior (anatexis) donde se originan fundidos que buscan ascender hacia la superficie, creando los arcos volcánicos sobre la corteza (Mainprice & Ildefonse, 2009) y presentando una estrecha relación con la Zona de Benioff. Inicialmente, fue postulado que los magmas derivaban de la fusión de la parte superior de la placa oceánica descendente; sin embargo, fue comprobado mediante modelos térmicos, que los magmas se originan, sobre todo, por la fusión parcial del manto astenosférico que recubre inmediatamente la placa descendente, más la fusión de sedimentos derivados de los continentes (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

En la Figura 24.18 se ilustran las principales fases anhidras e hidratadas en el diagrama de fases presión-temperatura, junto con las geotermas del manto y la zona de subducción que originan metamorfismo y magmas con variaciones mineralógicas sustanciales. Los campos de estabilidad de las fases hidratadas pueden dividirse en tres grupos de minerales que cambian debido al incremento de la profundidad:

1) Minerales de baja presión (P<5 [GPa]), como antigorita, clinocloro, talco y Ca-anfíbol de tremolita o pargasita, observables en rocas metamórficas expuestas, originadas en zonas de subducción.
2) Minerales de presión moderada (5-7 [GPa]), como flogopita, fase 10A (10-13 wt% H_2O), clinohumita en peridotitas hidratadas, lawsonita, zoisita en basaltos metamorfoseados hidratados y fengita rica en potasio, que se encuentran en rocas metamórficas cuyo protolito son rocas sedimentarias.
3) Minerales de alta presión (> 7 GPa) como la richterita k-anfíbol, topacio-OH y las fases DHMS o alfabéticas, fase A (12% en masa de H_2O), fase B (3% en masa de H_2O), fase superhidratada B (2% en masa de H_2O), fase D (10% en masa de H_2O) y fase E (11% en masa de H_2O), que, en general, no se encuentran en la superficie de la Tierra (Mainprice & Ildefonse, 2009).

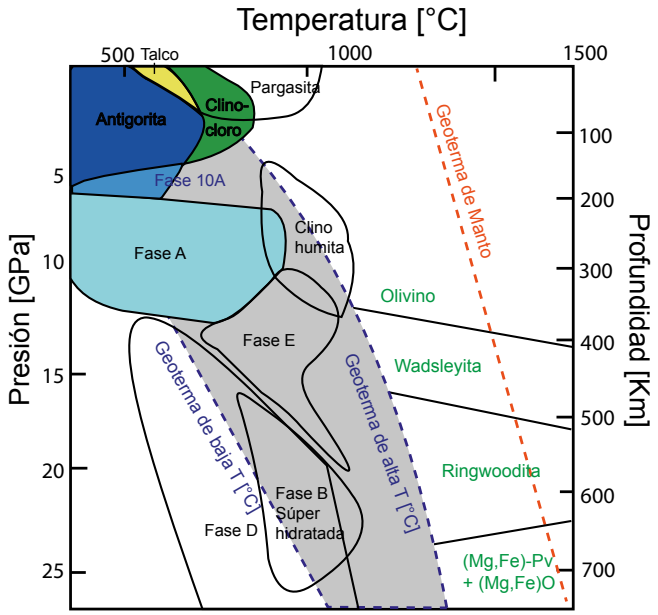


Figura 24.18. Diagrama Presión-Temperatura con las principales fases hidratada y anhidra en las zonas de subducción. Modificada de (Mainprice & Ildefonse, 2009).

Una margen de convergencia es dividida, comúnmente, en cuatro zonas principales, que dependen de los tipos de corteza que actúan en la colisión y de cómo se desarrolla el ambiente tectónico. Estas zonas son:

1) La trinchera que es el eje a lo largo del cual se encuentran subduciendo las placas.

2) La zona de antearco que comprende desde la trinchera hasta el arco.

3) La zona de arco o cinturón magmático que es donde se concentra la actividad volcánica, considerada la parte más relevante del borde.

4) La zona de trasarco, zona trasera donde, generalmente, se forman cuencas relacionadas con el borde principal (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

Las trincheras se distinguen por ser lineales y forman grandes depresiones, como la Fosa de Perú-Chile, cuya extensión es de aproximadamente 4,500 [km] y alcanza profundidades de 2 a 4 [km] con relación al piso oceánico circundante; mientras que la Fosa de Las Marianas, considerada la mayor depresión en la Tierra, tiene profundidades de 10 a 11 [km] con respecto al piso oceánico (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009). La formación y evolución del antearco, el arco y el trasarco depende de los tipos de corteza (continental u oceánica) que participen en la colisión y, por lo tanto, del mecanismo de subducción involucrado.

Tipos de subducción. En general, puede ocurrir subducción espontánea, subducción inducida y en casos peculiares obducción. La primera ocurre cuando la corteza oceánica es joven y poco densa, por lo que sólo puede iniciarse cuando existen fuerzas de compresión, mientras que la segunda es resultado de la inestabilidad gravitacional de la litósfera oceánica antigua, más densa y fría, que al delaminarse inicia su subducción debajo de una placa continental (Brown & Ryan, 2011). En su caso, la obducción, inicia como subducción y, posteriormente, sucede la colisión de dos litósferas continentales.

a) **Subducción espontánea.** En general, la placa subducida se presenta muy inclinada teniendo mínimo contacto con la placa superior, provocando una menor deformación superficial y dando lugar al mecanismo de “roll-back”. Causa extensión y obliga a la trinchera a retroceder hacia el océano ocasionando la migración del arco y, da como resultado, la formación de cuencas sedimentarias que,

al evolucionar, pueden formar nueva corteza oceánica (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011). La morfología general de un arco de islas se muestra en la Fig. 24.19, e incluye:

1) La cuenca de trasarco (no siempre existe). Cuenca sedimentaria ubicada en el extremo opuesto a la zona de subducción.

2) El arco de isla (arco volcánico), corresponde con la zona de mayor relieve y se conforma de una cadena de edificios volcánicos alineados y de una depresión con depósitos sedimentarios compuestos, en la mayoría de los casos, por sedimentos coralinos y volcanoclásticos que se hayan sobre rocas volcánicas correspondientes al vulcanismo asociado con la subducción en el denominado arco magmático interior.

3) La zona de antearco, la cual comprende a la trinchera, al prisma de acreción y a la cuenca de antearco. En esta última se presenta una sedimentación con bajo volumen debido a su morfología (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

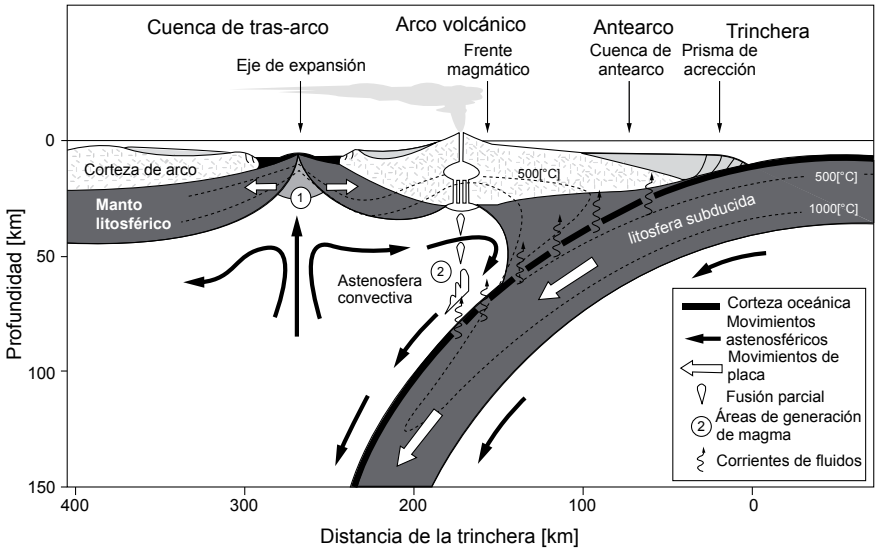


Figura 24.19. Morfología general de un sistema de subducción de arco de islas Tomada de Kea09 \l 2058 *(Kearey, Klepeis, & Vine, 2009)*.

La subducción espontánea tiene dos variantes: la primera comprende, aproximadamente, 17 000 [km] de longitud en la Tierra (casi el 40% de las zonas de subducción); sin embargo, al originar montículos volcánicos sumergidos en los océanos, es menos estudiado que los demás (Brown & Ryan, 2011). Sirven como ejemplo las Islas Marianas (Fig. 24.20), donde la subducción inició en el Cretácico, cuando la corteza oceánica de la placa Pacífica comenzó su descenso debajo de la placa **Filipina**, a velocidades de convergencia de 2.4 a 6.1 [cm/año], formando un arco volcánico, en cuya base existen rocas procedentes de magmas boniticos, producto de la fusión en la zona de subducción (Bloomer & Hawkins, 1987). Los materiales máficos del vulcanismo más joven poseen un contenido variable de MgO con un límite de hasta 8% wt, correspondientes a materiales de alta densidad (Brown & Ryan, 2011).

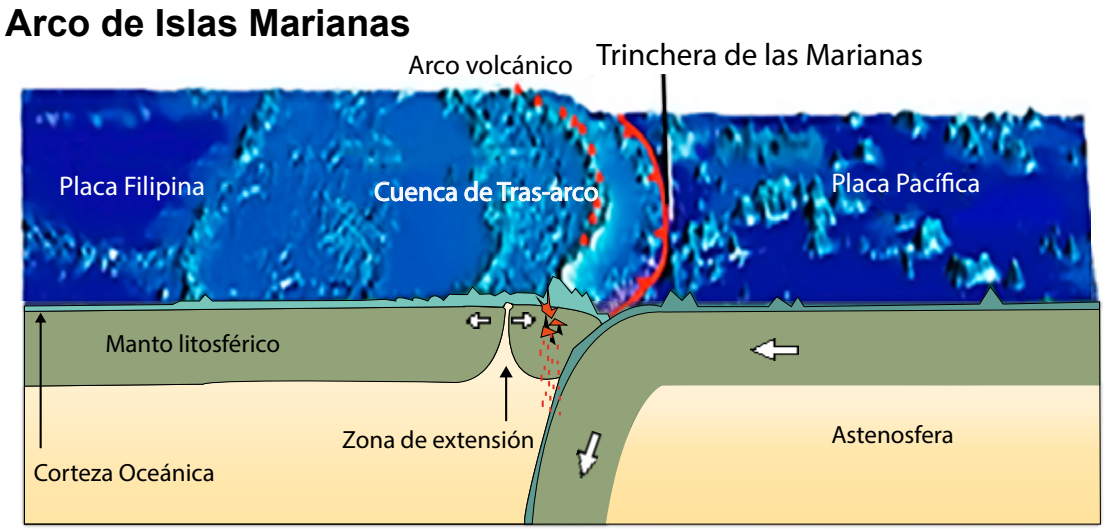


Figura 24.20. Esquema del borde convergente de formación de las Islas Marianas, clasificadas como un arco de islas volcánicas formadas a partir de la subducción intraoceánica. Modificada de *(Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).*

El segundo caso ocurre cuando la litósfera oceánica es subducida debajo de una corteza continental y, debido al roll-back, se crea un Arco Volcánico Insular con una cuenca que lo separa del resto del continente. En dicha depresión se genera nueva corteza oceánica (Fig. 24.21).

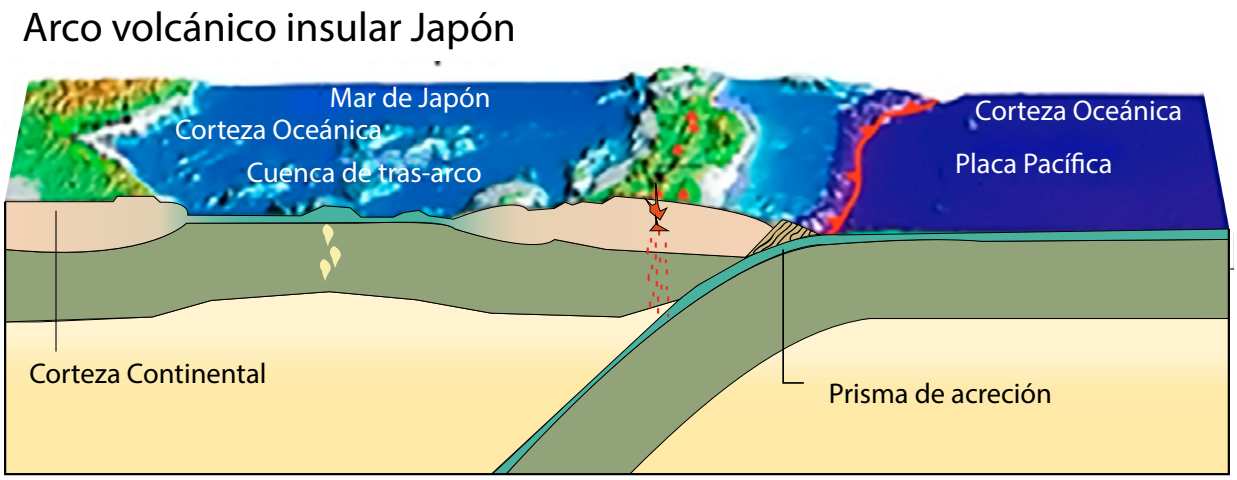


Figura 24.21. Esquema de la zona de subducción del arco volcánico insular Japones. Tomada *(Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).*

El caso más representativo aconteció en Japón, donde, durante el Neógeno, se formó el archipiélago japonés (un arco de islas) y la cuenca de trasarco (Mar de Japón), como resultado de la subducción de la placa **Filipina** y la placa **Pacífica** debajo de la placa Euroasiática. El arco está integrado primordialmente por rocas volcánicas toleíticas/calco-alcalinas/alcalinas, con cuatro dominios principales (Fig. 24.22). Los elementos más representativos son:

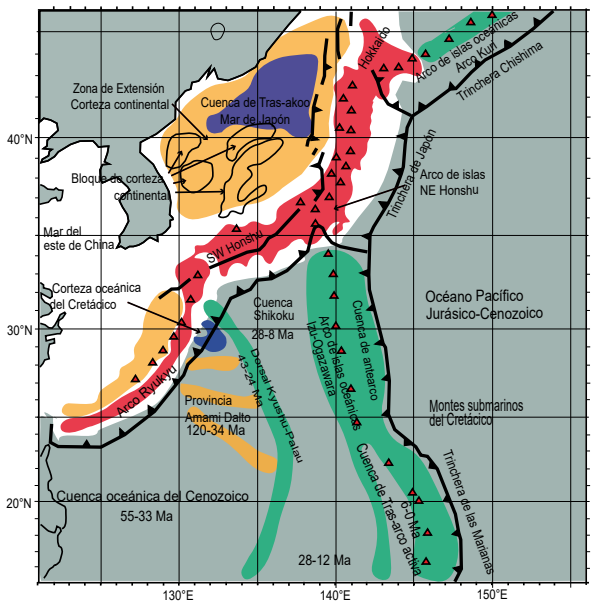


Figura 24.22. Mapa tectónico con edades del sistema de arco de islas japones. Tomado de (Moreno, Wallis, Kojima, & Gibbons, 2016).

i) En el arco occidental de Kuril, donde se tienen las rocas volcánicas más antiguas de una alcalinidad relativamente alta y se tiene la presencia de Ti-Nb relacionado con la actividad de la pluma, durante la apertura de Mar de Japón, mientras que las rocas volcánicas más jóvenes tienen una composición típica de arco (Moreno, Wallis, Kojima, & Gibbons, 2016).

ii) La zona occidental de Hokkaido-Honshu, puede ser dividida en el arco noreste y en el arco suroeste, separados por la zona de colisión de Izu. El arco NE se caracteriza por tener tasas de subducción rápidas que causan alta sismicidad. Morfológicamente se distingue por dos prominentes conjuntos paralelos de volcanes cuaternarios con rocas calco-alcalinas. El arco SW incluye a la isla de Shikoku, correspondiente a una cresta no volcánica de antearco, además de volcanes cuaternarios ubicados a lo largo de la costa del Mar de Japón donde predominan rocas alcalinas. En el centro del arco existen altas cadenas montañosas, consecuencia de la colisión de los arcos SW y NE con la península de Izu (Moreno, Wallis, Kojima, & Gibbons, 2016).

iii) El arco Ryuhyu, enclavado al sur de Honshu, se extiende hasta las islas Okinawa. Forma una conexión con el extremo norte de Taiwán y una cadena de islas volcánicas y montículos sumergidos como mesetas oceánicas, arcos remanentes y cuencas intermedias (Moreno, Wallis, Kojima, & Gibbons, 2016).

iv) El arco Izu-Ogasawara, es un arco de islas y montículos sumergidos que se extienden desde la zona de colisión Izu hasta el extremo norte de las Marianas, se distingue por formar un típico arco insular joven (Moreno, Wallis, Kojima, & Gibbons, 2016).

b) **Subducción inducida.** Se presenta cuando una placa oceánica se subduce debajo de una placa continental, donde la litósfera oceánica joven es relativamente delgada, densa y caliente; en cambio, la litósfera continental es más gruesa y está constituida por rocas de menor densidad. Estas características y la relativa ausencia de movimiento de la placa superior son factores que contribuyen a una subducción de ángulo bajo. La mayor fricción ocurre en la placa superior, restringiendo el flujo

de calor proveniente de la astenósfera en la cuña del manto, por encima de la zona de subducción, propiciando compresión, engrosamiento de la corteza continental y un acoplamiento de la placa inferior con la superior que genera estructuras como pliegues, fallas inversas, prismas de acreción, apilamientos y arcos de islas, además, es la zona donde ocurren los sismos de mayor magnitud (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009). La Fig. 24.23 muestra los componentes principales de la subducción inducida.

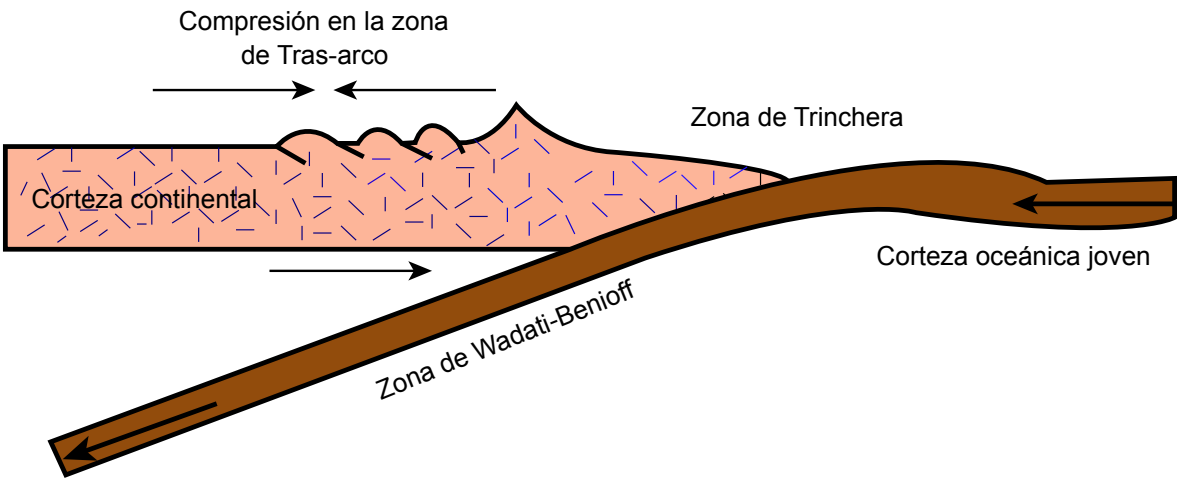


Figura 24.23. Esquema de una zona de subducción, donde la densidad de la placa oceánica influye en el ángulo de subducción y en la deformación en la zona de tras arco. Tomada de (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

El incremento en el espesor de la corteza continental forma orógenos con altas cordilleras volcánicas y fosas de subducción poco profundas. El acortamiento de la corteza y su composición influyen en el tipo de magmatismo asociado, donde la fusión de los materiales de la placa inferior normalmente queda “atrapada” en la corteza engrosada y se cristalizan como intrusiones. Los magmas de las cámaras magmáticas se diferencian y asimilan parte de la corteza evolucionando a composiciones más ácidas como magmas andesíticos, dacíticos y riolíticos; entre más ácidos son los materiales fundidos mayor es la explosividad de los volcanes (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011). Durante la subducción, la asimilación cortical enriquece el contenido de Si y Al (subducción tipo chilena o andina), originando arcos continentales complejos, como el que se extiende a través de Perú, Bolivia, norte de Chile y Argentina, producto de la subducción de la placa de Nazca debajo de la placa Sudamericana, donde las velocidades de convergencia varían de 66 a 74 mm/año y el vulcanismo y deformación forman las cordilleras de Los Andes (Fig. 24.24). Las inclinaciones del ángulo de subducción debajo del sur de Perú y Bolivia son de 30°, mientras que bajo el centro-norte de Chile, en la zona próxima al borde, la placa desciende en un ángulo de 30° y a una profundidad de aproximadamente 100 [km]; el ángulo cambia de 0 a 10° durante varios cientos de kilómetros. En las zonas donde la placa se hunde abruptamente, el vulcanismo reciente es abundante, mientras que en los segmentos horizontales o subhorizontales es casi ausente (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

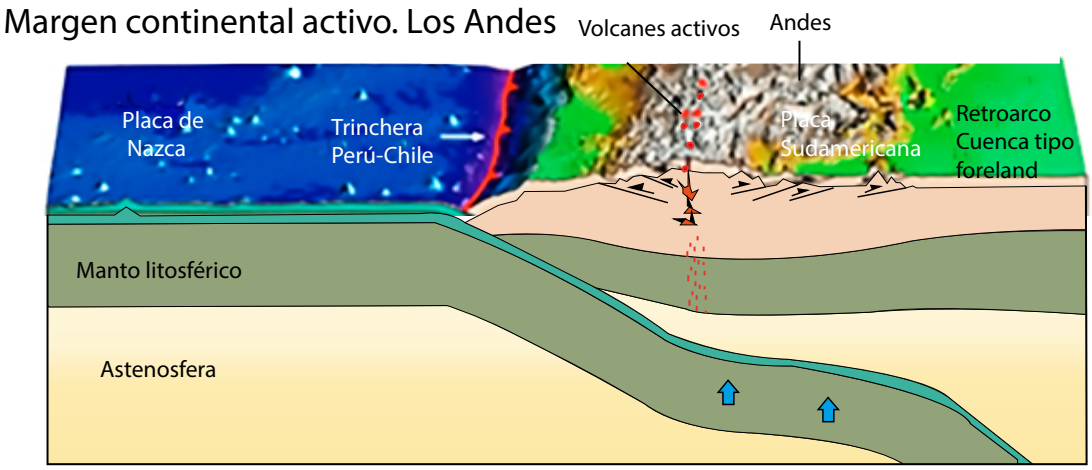


Figura 24.24. Esquema de borde convergente que dio como resultado la formación de los Andes, debido a la convergencia de la placa de Nazca y la placa Sudamericana. Modificada de (*Frisch, Meschede, & Blakey, 2011)*.

En el territorio mexicano, derivado de la tectónica de placas, están documentados varios procesos de subducción desde el Precámbrico hasta el reciente. Los conjuntos de rocas volcánicas preservadas permiten establecer los eventos tectónicos del pasado, mismos que generaron, dependiendo del entorno geodinámico, una distribución de muy importantes recursos naturales diversos.

El primer arco magmático registrado está enclavado en el Complejo Oaxaqueño, con afloramientos en los alrededores de Pluma Hidalgo, donde afloran rocas metadioríticas a metamonzonitas con una edad de 1,390 ± 45 Ma, cuyo protolito es de origen magmático calcialcalino a toleítico (Schulze-Schreiber, 2011, Arellano, et. al, 2021). Otro ejemplo de arco magmático antiguo se localiza en secuencias del Paleozoico tardío que afloran en el Anticlinorio de Huayacocotla (estados de Hidalgo y Veracruz), cuyo registro se encuentra en la Formación Tuzancoa, la cual contiene derrames de andesitas y tobas (con afinidad calcialcalina) producto del magmatismo desarrollado en la parte occidental de Pangea (Velasco de León, et al, 2020).

Con relación al Jurásico, en el Altiplano Mexicano y en el sector poniente de la Sierra Madre Oriental afloran las formaciones Nazas, Tenexcate, Trancas y la Caja, las cuales contienen secuencias vulcanoclásticas provenientes de arcos magmáticos Mesozoicos. Este magmatismo Jurásico se desarrolló en un ambiente submarino asociado con la apertura del proto-Atlántico. Importantes recursos minerales están asociados a este evento, predominantemente del tipo de sulfuros masivos vulcanogénicos alojados en secuencias volcánicas (VHMS, por sus siglas en inglés).

Durante el Cretácico Tardío-Cenozoico temprano, en el frente de la Sierra Madre Oriental, afloran las formaciones San Felipe, Méndez y Velasco las cuales presentan horizontes vulcano-sedimentarios, resultado de magmatismo del arco magmático desarrollado en la corteza continental al occidente de México.

Tanto la Sierra Madre Occidental (SMOc) como la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM), son los principales arcos volcánicos de México originados por subducción, además de presentar el mayor nivel de preservación.

La Sierra Madre Occidental es una de las provincias ígneas silícicas más grandes (LIP-S) del mundo que se formó por diferentes episodios magmáticos durante el Cretácico, así como a lo largo del Cenozoico y está asociada con la subducción de la placa **Farallón**, debajo de la placa

Norteamericana (Ferrari, Valencia-Moreno & Bryan, 2005). Consta de cinco conjuntos de rocas ígneas que afloran en el sector noroeste de México y en parte norte de la península de Baja California (Fig. 24.25). Sus principales características son:

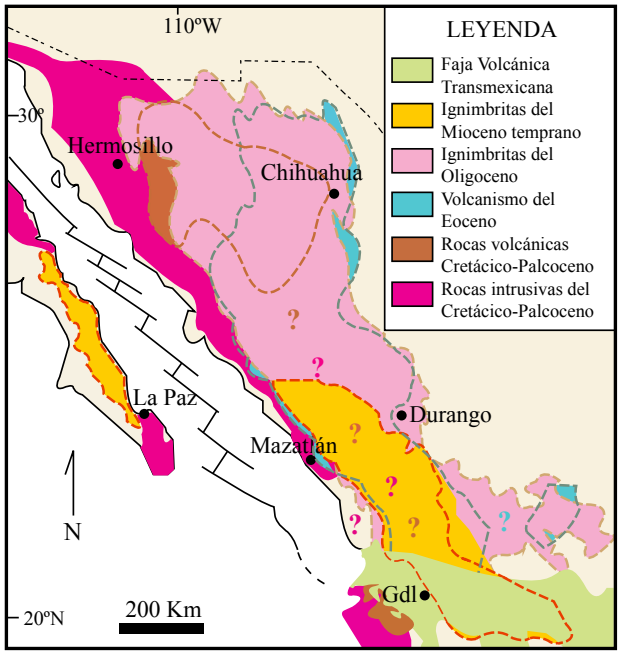


Figura 24.25. Cartografía de la extensión de los conjuntos ígneos que conforman la Sierra Madre Occidental. Tomado de (Ferrari, Valencia-Moreno & Bryan, 2005).

1) Rocas plutónicas y volcánicas del Cretácico superior-Paleoceno.

2) Rocas volcánicas andesíticas y, en menor medida, dacítico-riolíticas del Eoceno.

3) Ignimbritas silícicas emplazadas por dos pulsos principales en el Oligoceno temprano y el Mioceno temprano.

4) Coladas basáltico-andesíticas extravasadas después de cada pulso ignimbrítico.

5) Coladas de basaltos e ignimbritas alcalinas emplazados, generalmente, en la periferia de la Sierra en diferentes episodios del Mioceno tardío, del Plioceno y del Cuaternario (Ferrari, Valencia-Moreno & Bryan, 2005).

Los conjuntos 1 y 2 corresponden al Complejo Volcánico Inferior (CVI), mientras que el conjunto 3 es conocido como el Supergrupo Volcánico Superior (SVS). El conjunto 4 ha sido definido como una extensión del cinturón de Basalto-Andesitas del Sur de la Cordillera (SCORBA), y el conjunto 5 se formó durante los episodios de extensión que ocasionaron la apertura del Golfo de California, por lo que no son propiamente parte del arco volcánico.

Durante el fin del Cretácico y principios del Cenozoico, el magmatismo estuvo dominado por la actividad de un arco magmático continental que produjo las rocas del CVI, producto de la actividad magmática cordillerana asociada con la orogenia Laramide (Orógeno Mexicano). El SVS, sobrepuesto discordantemente a las unidades del CVI, está compuesto por flujos piroclásticos, tobas, lavas de composición silícica a intermedia y, en menor proporción, flujos de composición máfica cuyo origen se explica de dos formas:

a) La primera considera que las riolitas se originaron por la fusión parcial de la corteza debido a grandes volúmenes de magmas basálticos venidos desde el manto, con calor necesario para fundir parte de la corteza.

b) La segunda explica que las riolitas son el producto final de la diferenciación de magmas basálticos con poca intervención de la corteza. Después de cada episodio ignimbrítico fueron emplazadas, discontinuamente lavas de composición basáltico-andesítica (SCORBA) que marcan las fases de extensión registrada dentro del arco.

En la parte noroccidental de la sierra, afloran ignimbritas, riolitas y riodacítas peralcalinas que indican el inicio del magmatismo postsubducción resultante del adelgazamiento cortical que permitió el ascenso del manto convectivo hasta la base de la corteza. En las zonas periféricas de la sierra afloran basaltos alcalinos de derrames fisúrales asociados con periodos extensionales del Mioceno-Plioceno-Cuaternario (Ferrari, Valencia-Moreno & Bryan, 2005).

De conformidad con el modelo de Fukao, Obayashhi & Nakakuki, (2009), la subducción de la paleoplaca Nazca debajo de la placa Norteamérica (Fig. 24.26), evolucionó de la siguiente manera: En el Cretácico tardío, el arco se encontraba próximo a la trinchera; luego migró lentamente hacia dentro del continente. Según el ángulo de la placa inferior se volvió subhorizontal, dando origen a una contracción en la zona de trasarco, conocida como la Orogenia Laramide. Al término de esta contracción, a finales del Eoceno, el arco volvió a migrar hacia la trinchera, por un movimiento de roll-back de la placa **Farallón** asociado con una disminución en la tasa de subducción, lo que provocó un periodo de extensión que explica los últimos pulsos magmáticos. Finalmente, cuando las placas del **Pacífico y Norteamericana** entraron en contacto en la zona de California produjeron una ventana astenosférica frente a la zona de contacto que ocasionó que la placa en subducción se despegara de la parte más somera (Ferrari, Valencia-Moreno & Bryan, 2005).

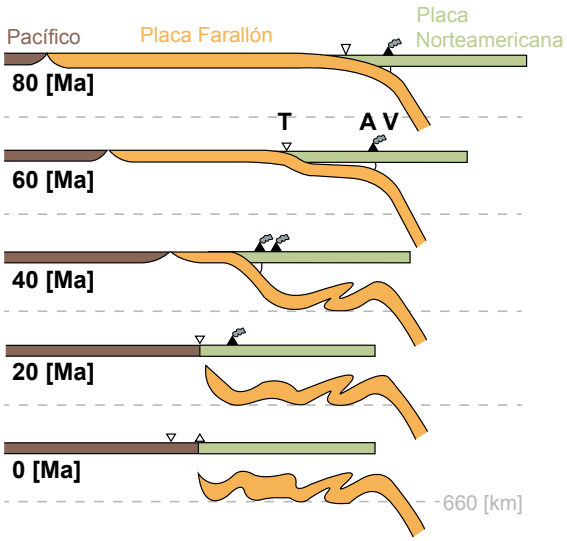


Figura 24.26. Interpretación de la subducción de la placa Farallón debajo de la placa Norteamericana. Tomada de (Fukao, Obayashi, & Nakakuki, 2009)

La Faja Volcánica Trans-Mexicana (FVTM) es el segundo arco volcánico continental de mayores dimensiones en México. Su origen se asocia a la subducción progresiva de las placas de **Rivera** y **Cocos** debajo de la placa **Norteamericana** (Fig. 24.27) y está constituido por aproximadamente 8 000 estructuras volcánicas y por algunos cuerpos intrusivos que se extienden desde las costas del Pacifico en Nayarit y Jalisco, hasta las costas de Golfo de México en Veracruz. Está distribuido con

una dirección preferencial E-W, en su parte central y oriental y NW-SE, en su parte occidental. Tiene una longitud de aproximadamente 1 000 [km] y una amplitud irregular de entre 80 a 230 [km]. Esta faja ha sido dividida en tres sectores que se diferencian por su geología y tectónica: porción occidental, porción central y porción oriental (Gómez-Tuena, Orozco-Esquivel & Ferrari, 2005). Su evolución puede ser dividida en cuatro episodios principales (Ferrari, Orozco-Esquivel, Manea & Manea, 2011; Gómez-Tuena, Orozco-Esquivel & Ferrari, 2005):

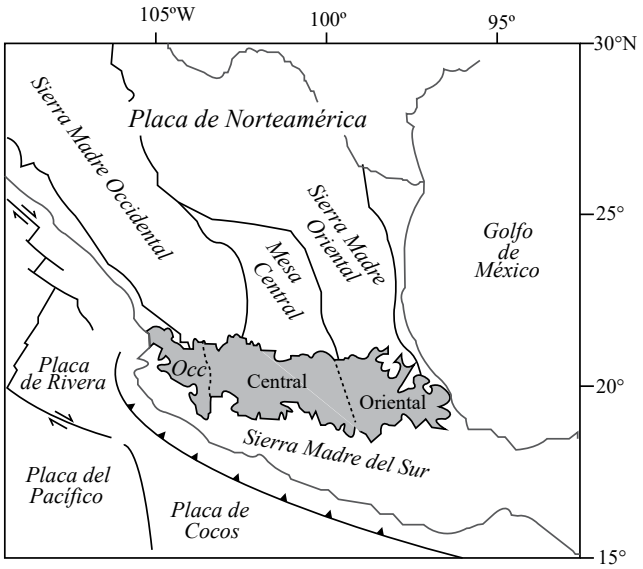


Figura 24.27. Mapa de ubicación de la Faja Volcánica Transmexicana de las principales provincias geológicas de México y de las placas tectónicas actuales. Tomada de (Gómez-Tuena, Orozco-Esquivel, & Ferrari, 2005).

1) La creación de un arco de composición de lavas basálticas y andesíticas del Mioceno medio y tardío, emplazado en el centro de México entre Morelia-Querétaro, que se extiende hasta las costas del Golfo de México. Cuando el vulcanismo se alejó de la trinchera, se erigieron estratovolcanes y conos de lava con edades de 13-10 Ma (Sierra de Guadalupe, La Joya, etc.), resultado de la fusión de la placa subducida (adakitas) en posición subhorizontal.

2) Durante el Mioceno tardío ocurrió el emplazamiento de materiales volcánicos máficos, desde Nayarit hasta Veracruz, con edades progresivamente más jóvenes de oeste a este (~11-8.9 Ma en la costa de Nayarit a 7.5-6.5 [Ma] en la costa norte de Veracruz).

3) Un episodio silícico de finales del Mioceno en la parte oeste de la FVTM, que posteriormente cambió a bimodal en el Plioceno temprano, formando complejos de domos dacíticos y riolíticos, así como ignimbritas y desarrollo de calderas. Posteriormente, en la parte norte del rift de Colima ocurrieron coladas de basaltos alcalinos de tipo intraplaca (Plioceno temprano) y, al mismo tiempo, se formaron domos e ignimbritas silícicas (área de Guadalajara, Jal.). En la porción central de la FVTM se establecieron grandes calderas (Amealco, Los Azufres, Zitácuaro, Huichapan, etc.), con predominancia de tobas pumicíticas e ignimbritas.

4) A partir del Plioceno tardío, en la parte occidental, comenzó el desarrollo de un frente volcánico dominado por campos de volcanes monogenéticos con magmatismo silícico bimodal (andesítico-basáltica) que, en el Cuaternario, conformaron los principales estratovolcanes del Complejo Volcánico de Colima. En la porción central, el campo volcánico Michoacán-Guanajuato posee una extensa región con rocas andesíticas con edades desde 2.8 [Ma] hasta

el Reciente; este episodio tardío originó más de 1 000 conos cineríticos monogenéticos y domos de composición intermedia a silícica. Hacia el oriente, el vulcanismo es menor y más evolucionado, y forma domos dacíticos como los de los Azufres y la Caldera de Zitácuaro en Michoacán. En la porción oriental de la FVTM, el vulcanismo más reciente inició hacia los ~3.7 [Ma] con el emplazamiento de centros poligenéticos que formaron la Sierra de la Cruces y, en el Cuaternario, formó la Sierra de Chichinautzin, el Pico de Orizaba y el Cofre de Perote.

Los productos volcánicos más evolucionados están ubicados en las Calderas de Acoculco, Los Humeros y Las Cumbres. Al oriente de la Ciudad de México se desarrolló la Sierra Nevada, conformada por el Cerro Tláloc, el Complejo Volcánico Iztaccíhuatl y el Volcán Popocatépetl, con edades progresivamente más jóvenes de norte a sur (Gómez-Tuena, Orozco-Esquivel, & Ferrari, 2005).

El origen de la FVTM inició con la subducción de dos placas oceánicas independientes (Rivera y Cocos) que varían en edad, composición, velocidad, geometría y ángulo de subducción a lo largo de la trinchera; se introducen debajo de la placa **norteamericana**. La presión, volumen y los cambios térmicos que ocurren a diferentes profundidades en cada placa y en sus límites, juegan un papel muy importante que explica el vulcanismo, la sismicidad, la deformación y el metamorfismo producido por la dinámica de las tres placas.

En la zona donde la subducción es subhorizontal, se propone un modelo numérico de temperatura y viscosidad que sugiere que, si la viscosidad de la cuña del manto aumenta por encima de cierto umbral y/o el espesor de la cuña disminuye, la placa subducida tiende a aplanarse como consecuencia de las fuerzas de succión que actúan sobre ambas placas (Ferrari, Orozco-Esquivel, Manea, & Manea, 2011). Además, debemos considerar que el manto litosférico por debajo de la FVTM es muy delgado ya que la temperatura es coincidente con la del manto litosférico (1300 [°C]), cercano a la zona del Moho (Ferrari, Orozco-Esquivel, Manea & Manea, 2011).

En el perfil de la placa de **Rivera**, ubicada por debajo de la porción occidental de la FVTM (Fig. 24.28A), el vulcanismo está relacionado con una temperatura de ~1220 [°C] (similar a la del manto), a una profundidad de ~67 [km], donde sólo del 0.5 al 2.0 % de los fluidos son liberados. Este hecho es suficiente para formar un cinturón de ~ 80 [km] de ancho detrás del arco. La cuña del manto sobre la placa de **Rivera** está menos hidratada que la de encima de la placa de **Cocos**; sin embargo, debido a que está más caliente, el manto puede fusionarse, incluso si hay una baja cantidad de agua (H_2O <0.5%) (Ferrari, Orozco-Esquivel, Manea, & Manea, 2011).

En el perfil del sector occidental, la placa de Cocos se encuentra debajo de la parte central de la FVTM (Fig. 24.28 B), a una temperatura máxima de ~1110°C y a ~67 [km] de profundidad, lo que permite que se libere, al menos, del 2 al 7.5% del agua en los 100 [km] detrás del frente volcánico (Ferrari, Orozco-Esquivel, Manea & Manea, 2011).

En el perfil que cruza la faja de centro-este, a la altura de la Ciudad de México (Fig. 24.28C), se encuentra la región más caliente debajo del frente volcánico, ya que alcanza temperaturas de ~1090 [°C] a ~ 56 [km] de profundidad, propiciando la mayor liberación de fluidos en el segmento más distante de la placa subhorizontal. Estos fluidos pueden acumularse justo debajo del Moho y comenzar a infiltrarse, parcialmente, en la corteza inferior, al sur del frente volcánico. Las reacciones de deshidratación dentro de la placa liberan de 2.5 a 8% de agua hasta ~150 [km] de profundidad, ya sea de la corteza oceánica o del manto. Sin embargo, debido a que la placa comienza a descender de manera pronunciada, los fluidos se concentran en los 40 [km] inmediatamente detrás del frente volcánico (Ferrari, Orozco-Esquivel, Manea & Manea, 2011).

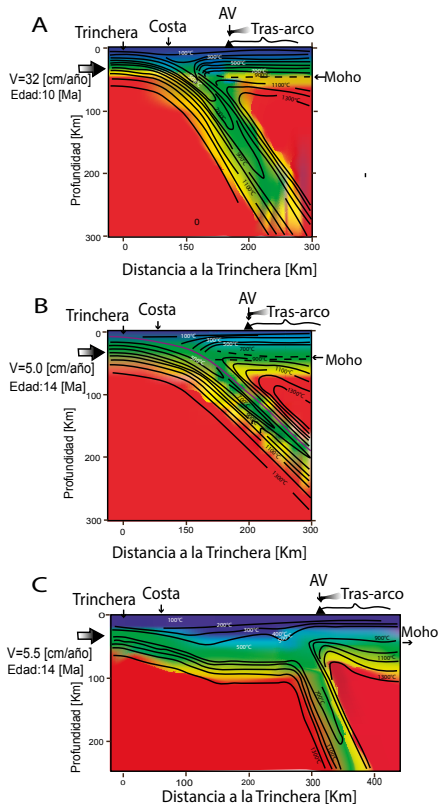


Figura 24.28. Modelos térmicos 2D de la trinchera Mesoamericana. A) Perfil de la subducción de la placa de Rivera en la porción occidental de la FVTM. B) Subducción de Cocos debajo de la parte más occidental de la porción central de la FVTM. C) Subducción de la Cocos debajo de la Ciudad de México Tomado de (Ferrari, Orozco-Esquivel, Manea, & Manea, 2011).

c) **Subducción y colisión de dos placas continentales (Obducción).** Este tipo de margen ocurre cuando colisionan dos litósferas continentales formando grandes y espectaculares cadenas montañosas, mismas que presentan diversas fisiografías por la heterogeneidad, resistencia mecánica, forma, velocidad de movimiento y el tamaño de las placas involucradas. Los ejemplos más representativos son el orógeno Himalaya-Tibetano, los Apalaches, los Caledonianos, los Alpes Europeos, los Urales y los Alpes del Sur del Nueva Zelanda (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009). A continuación, se describen las principales características de los Himalayas:

El orógeno Himalaya-Tibetano se empezó a formar por una colisión continental entre África, Arabia y la India con el margen sur de Euro-Asia que inició hace aproximadamente, 55-50 [Ma]. Esta tectónica dio lugar al cierre del océano de neo-Tetis que en el Mesozoico que se ubicaba entre los continentes de Gondwana y Eurasia (Schettino, 2015).

La colisión con Eurasia se produjo a partir de la migración de la placa de la **India** hacia el norte, después de su inicial separación de África y la Antártida oriental, para que, finalmente, la placa de la **India** fuera subducida debajo de la placa Euroasiática (Fig. 24.29).

Colisión de placa continental con placa continental: Himalayas

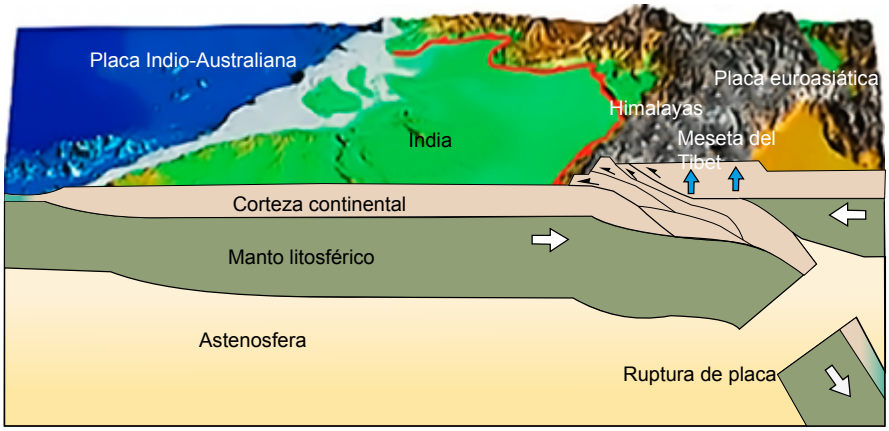


Figura 24.29. Esquema de un proceso de subducción y colisión (obducción) entre dos placas continentales, utilizando como modelo la formación de la cordillera de los Himalayas. Modificada de (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

Antes de la colisión principal, se formaron arcos de islas y cuencas oceánicas donde fueron depositadas secuencias terrígenas, vulcanosedimentarias y turbidíticas; además, se suscitaron colisiones de microcontinentes que dejaron zonas de sutura con secuencias de ofiolitas y rocas metamórficas de alta presión. Antes de desacoplarse de la placa descendente, la corteza continental entró en la zona de subducción y descendió a profundidades de 60-140 [km], (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009). Los escarpes de la litósfera continental, en la placa de la **India**, originaron una ruptura intraplaca en el borde de subducción, por lo que sólo la parte superior y media de la placa inferior fueron incorporadas a la meseta, mientras que el resto continuó su descenso hacia el manto. La ruptura propició deformación en la zona de colisión con engrosamiento de la corteza que alcanzó espesores de 70 a 80 [km]. Debajo de dicha meseta, las altas temperaturas y procesos de fusión causaron que la corteza se debilitara y fluyera desacoplando a la placa superior de los movimientos convergentes y alterando la dinámica común de un orógeno (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

24.7.1.3 Sistemas de fallas transformantes (Bordes pasivos).

Son sistemas donde las placas se deslizan lateralmente, una con respecto de la otra, a lo largo de una falla lateral principal sin que, en general, se produzca o destruya corteza; son la conexión, que transforma, de manera abrupta, un tipo de borde tectónico a otro (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009). Acontecen de dos maneras generales:

1) Las que desplazan a las dorsales oceánicas (corteza oceánica), cuya longitud puede ser constante a través del tiempo mientras dure la expansión.

2) Las que desplazan placas tectónicas de corteza continental con fronteras dorsal-trinchera o trinchera-trinchera; en cuyo caso, las fallas pueden disminuir o aumentar su longitud a medida que evolucionan (Condie, 1997).

a) **Bordes transformantes asociados a dorsales oceánicas.** El análisis de estos límites inició a partir del estudio de anomalías magnéticas y cíclicas medidas en basaltos submarinos en el noreste del océano Pacífico. Se encontró que las dorsales estaban desplazadas ortogonalmente a lo largo de zonas de fractura y con cambios periódicos en la polaridad de las anomalías magnéticas documentadas (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009). Las fallas se caracterizan por tener echados casi verticales y son perpendiculares al eje de la dorsal; se encuentran divididas en segmentos escalonados que, mayoritariamente abarcan varias decenas de kilómetros. Cada falla conecta dos segmentos que forman eslabones de conexión con longitud constante (Frisch, Meschede, & Blakey,

2011). Debido a su arreglo geométrico y al desplazamiento que provocan, contribuyen a que la forma de la Tierra sea casi esférica (Kusky, 2008).

El movimiento que aleja la nueva corteza oceánica del eje de la dorsal genera también el movimiento de la falla, por lo que su velocidad de movimiento corresponde a la velocidad de expansión del piso oceánico, distinguiéndose porque el desplazamiento del borde transformante es contrario al desplazamiento de expansión de la dorsal (Fig. 24.30). Todas las fallas terminan de forma abrupta en un punto de trasformación, donde el movimiento lateral se trasforma inmediatamente, en un movimiento divergente y más allá de ese punto no se produce ningún desplazamiento. La actividad sísmica ocurre, predominantemente, en los segmentos donde las fallas son activas, caracterizándose por liberación de energía, comparativamente, cien veces mayor que la que se presenta a lo largo del eje de la dorsal (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

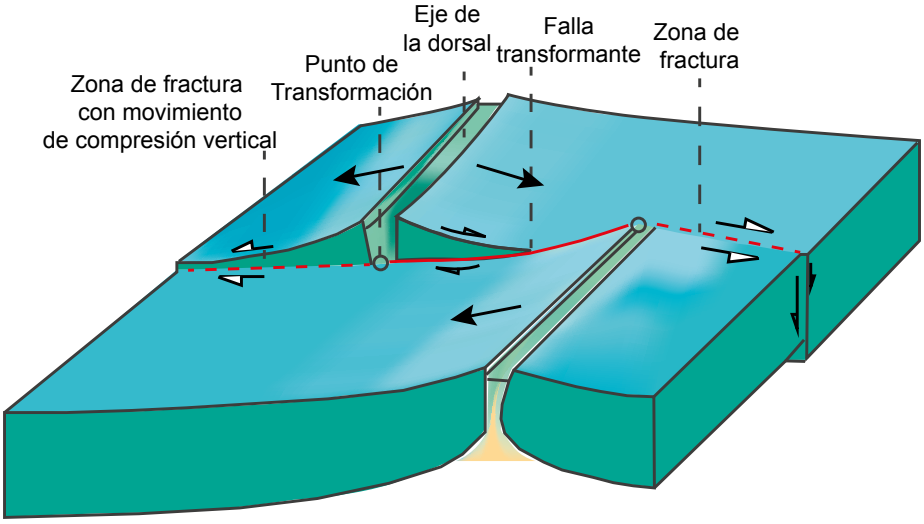


Figura 24.30. Desarrollo de las fallas transformantes en las dorsales oceánicas. Las flechas negras representan el desplazamiento que da apertura a la dorsal oceánica, mientras que las flechas blancas representan las fallas asociadas a éste. También se muestra el punto de trasformación donde termina la falla y se convierte en un borde divergente, todo esto sobre la línea uniforme en rojo, mientras que la línea punteada representa la fractura de compensación originada por el movimiento lateral. Modificada de (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

Las fallas son reconocidas por los contrastes del relieve submarino, a partir de perfiles batimétricos de alta resolución. La topografía submarina se suaviza conforme el nuevo piso oceánico se aleja del eje de la dorsal, volviéndose más frío y pesado, favoreciendo una diferencia de temperaturas y desequilibrio isostático que origina una diferencia de alturas entre ambas placas a lo largo de la falla, formando escarpes, cordilleras o depresiones con relieves de hasta 2000 [m]. Tales estructuras pueden ser fácilmente reconocidas en el fondo marino, además de que los segmentos donde se ubica la dorsal moldean una protuberancia en forma de cúpula, fácilmente distinguible por sus propiedades térmicas y su densidad relacionadas con la constante producción de material magmático proveniente del manto (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011). Adicionalmente, la batimetría del fondo oceánico cambia debido a procesos de extensión o compresión a lo largo de las fallas. Si ocurre extensión, se forman fallas normales de segundo orden que, en conjunto con la falla lateral (de primer orden) forman una estructura de flor negativa y una depresión susceptible de ser rellenada con sedimentos marinos y, en algunos casos, por rocas volcánicas. Cuando ocurre contracción, se originan fallas inversas de segundo orden y plegamiento que, en conjunto, forman una flor positiva.

Los movimientos verticales dan lugar a la exposición de varios tipos de rocas oceánicas fuertemente deformadas y metamorfoseadas, entre las que encontramos serpentinita, gabro, lavas almohadilladas, peridotitas ultramáficas (lherzolitas y harzburgitas), así como anfibolitas y granulitas máficas (Kusky, 2008).

b) **Bordes transcurrentes entre placas continentales.** Son fallas laterales que afectan la corteza continental y se pueden extender hasta los océanos, con longitudes de decenas a centenas de kilómetros. Normalmente van acompañadas por conjuntos de fallas normales o inversas de segundo orden (flores positivas y negativas), que agrupadas, dan forma a amplias zonas de falla que llegan a extenderse por varios km de ancho. La actividad sísmica en estos límites es mucho más fuerte que su contraparte oceánica, debido a su grosor y a la compleja estructura de la corteza continental (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

La complejidad de estas fallas se debe a las desviaciones de la línea de rumbo, puesto que presentan segmentos curvos ocasionando zonas de tensión y compresión donde acontecen deslizamientos que forman relieve positivo o negativo. La transtensión sucede cuando el deslizamiento está bajo tensión provocando depresiones tipo graben y cuencas pull-apart con sistemas de flor negativa. La transpresión se origina cuando hay compresión, formadora de pliegues y fallas inversas originando sistemas de flor positiva (Fig. 24.31). La actividad de transpresión puede provocar que el basamento de la corteza se adelgace tanto que llegue a formar una cuenca donde se genera una nueva corteza oceánica (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

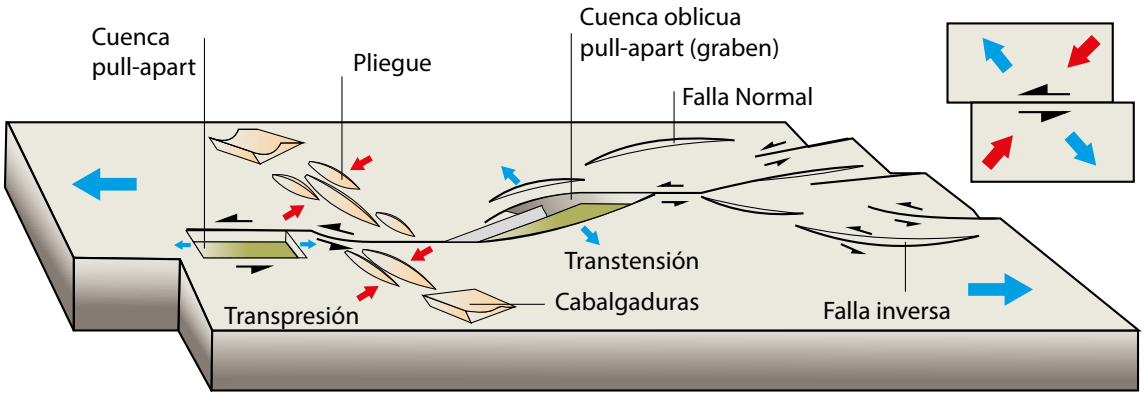


Figura 24.31. Esquema de una falla transformante izquierda. Las flechas azules corresponden al esfuerzo principal que puede causar transpresión y transtensión, formadoras de cuencas tipo pull-apart, pliegues o cabalgaduras. Tomado de (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

Los ejemplos más emblemáticos de este límite corresponden al sistema de fallas de San Andrés, en California, la falla del norte de Anatolia, en Turquía, la falla del Jordán, en el Medio Oriente, la falla Alpina, en la isla sur de Nueva Zelanda y la falla Polochic-Motagua, en el sur de México y norte de Guatemala (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011). A continuación, se describen algunos aspectos generales de la falla de San Andrés y de la falla de Motagua.

El sistema de fallas de San Andrés es un conjunto de fallas transformantes destrales que se extiende desde el estado de California, Estados Unidos, hasta Baja California, México. La falla principal es la de San Andrés y representa la continuidad meridional de la falla de Algodones.

El complejo inició su movimiento en el Oligoceno (25-30 [Ma]), cuando la cresta de expansión Pacífico-Farallón colisionó con el margen occidental de América del Norte (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009). Cuenta con, aproximadamente, 1 250 [km] de largo y forma el límite entre la placa del Pacífico y la placa de Norteamérica, con un desplazamiento de, aproximadamente, 6 [cm/año]. Además, de la falla principal, existe un amplio y complicado sistema de fallas de menor desplazamiento: en su margen occidental se localizan, entre otras, la falla Elsinore Imperial, San Jacinto y Cerro Prieto (inferida y relacionada con el campo geotérmico Cerro Prieto), además de las fallas de Cucapha y Laguna Salada paralelas a la falla principal (dirección NW-SE); algunas son extintas y otras son activas (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011). El sistema de fallas se formó en zonas con litósfera heterogénea poseedora de notables variaciones de espesor, resistencia y propiedades térmicas. Las velocidades sísmicas sugieren que debajo del Desierto de Mojave, la corteza media e inferior están constituidas por rocas ricas en cuarzo; mientras que en el sur; se tienen litologías ricas en feldespato y/o olivino.

La falla de San Andrés penetra en la corteza inferior con una inclinación casi vertical por más de 6 [km], fluyendo dúctilmente debajo de la frágil corteza superior (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009). El único vulcanismo asociado es el volcán de Cerro Prieto de composición predominantemente dacítica.

Otra falla relevante del mismo sistema, forjada simultáneamente y por el mismo campo de esfuerzos, es la falla Garlock, correspondiente al par conjugado de la falla de San Andrés. Al desplazarse, favorecieron la formación de múltiples fallas de menor longitud en los alrededores de Los Ángeles, California (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

Las fallas activas han provocado numerosos eventos sísmicos que han afectado a la población y a la infraestructura de la región, como los terremotos ocurridos en 1857, 1906, 1940, 1989, 2010, 2014, 2015 y 2019.

La falla de Motagua es el límite de un borde transformante con dirección preferencial E-W que forma parte del sistema de fallas Motagua-Polochic, en el sur de México (Estado de Chiapas) y norte de Guatemala. La falla principal es lateral izquierda y delimita a la placa Norteamericana con la placa del Caribe (Lyon-Caen et al., 2006 y Franco et al., 2012); es activa y se desplaza de 6 a 10 mm/año, por decenas de kilómetros, sigue el curso del río Motagua desde la costa del mar Caribe hasta Chichicastenango, Departamento El Quiché, Guatemala.

Otra discontinuidad importante es la falla Chixoy-Polochic, la cual, al internarse en el Mar Caribe, pasa muy cerca de Cuba, Haití, y República Dominicana (Anderson et al., 1973). Ha registrado un desplazamiento de, aproximadamente, 132 [km] ocurridos en los últimos 10 [Ma] (Burkart, 1978), por lo que tiene una tasa de desplazamiento promedio de 13 [mm/año]. Ésta falla cuenta con una longitud aproximada de 350 [km] (Burkart, 1978) y pone en contacto dos terrenos tectonoestratigráficos de diferente naturaleza, ya que en la zona norte afloran rocas del Paleozoico Tardío y del Mesozoico poco deformadas y en la zona sur se tienen rocas cristalinas con alto nivel de deformación (Burkart, 1983).

Considerando el tipo de borde con fallas activas, existe alto riesgo sísmico y volcánico en una región muy amplia que afecta a Chiapas, Guatemala, Belice y las Antillas Menores.

Los sismos de mayor magnitud con registro histórico son los ocurridos en 1816 sobre la falla de Chixoy-Polochic, el de 1976 en la Falla de Motagua, el de Tecomán, 2003, en la falla La Concordia (Guzmán-Speziale 2010) y el que afectó a Guatemala el 7 de noviembre de 2012. Con relación al vulcanismo, los ejemplos más representativos son el Chichonal y el Tacaná, con actividad eruptiva durante los últimos 50 años.

24.7.1.4. Hot Spots (puntos calientes) y magmatismo.

Con este nombre son conocidos los segmentos discretos en la corteza donde ocurren rupturas intraplaca que forman grandes complejos volcánicos y representan entre 5-10% de los materiales fundidos y la energía emitida por la Tierra. Han sido documentados, aproximadamente, cincuenta hot spots en el interior de las placas continentales y oceánicas y muy pocos casos asociados con las dorsales oceánicas (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011). Su formación en los océanos origina grandes cadenas lineales de islas y montes submarinos como la de Hawái-Emperador, distribuidos a lo largo de 600 km, con volcanes activos, inactivos y guyots. Las cadenas de islas son más jóvenes que la corteza oceánica en la que se encuentran y, en general, las partes inferiores de los edificios volcánicos están constituidos, predominantemente, por basaltos toleíticos, mientras que las partes superiores son de basaltos alcalinos enriquecidos en sodio (Na) y potasio (K). Su composición es compatible con la mezcla de material de un manto juvenil y una astenósfera empobrecida (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

En la corteza continental también se forman hot spots, cuya actividad magmática puede llegar a formar las llamadas grandes provincias ígneas (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

Los hot spots surgen a partir de diapiros o plumas que ascienden a través del manto como corrientes calientes y penetran en zonas de debilidad cortical, jugando un papel importante en el sistema de convección del manto. Las plumas mantélicas son producidas en la parte inferior del manto adyacente al núcleo, en la discontinuidad D" ubicada a una profundidad de 2,600 a 2,700 [km], con presiones entre 119 y 125 [GPa] y temperaturas que pueden llegar a hasta los 3 000 [°C]. Sus características están documentadas por la presencia de perovskita (Hirose, 2007). En la Fig. 24.32 se muestran las relaciones de presión-temperatura-profundidad que ocurren en el manto inferior.

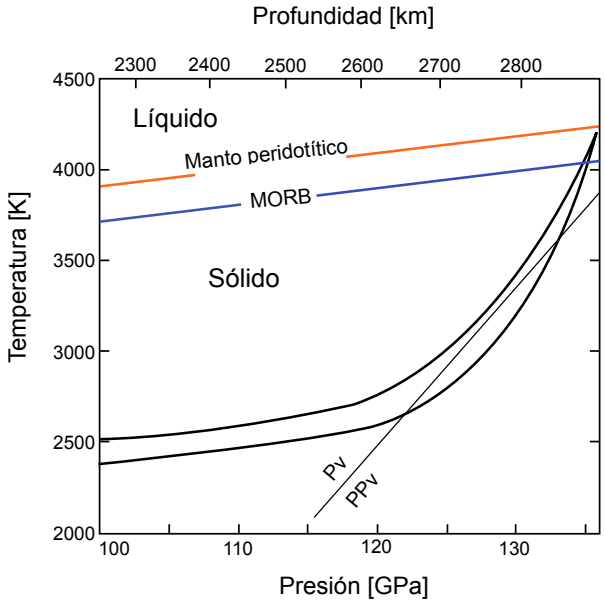


Figura 24.32. Perfiles de temperatura, presión y profundidad en el manto inferior. La temperatura en el margen núcleo-manto puede ser más alta que la de fusión del MORB y, posiblemente del manto peridotítico. La post-perovskita se transforma de nuevo en perovskita en la capa D". Tomado de (Hirose, 2007).

La capa D" presenta grandes contrastes en sus propiedades físicas y en su composición química, con marcadas heterogeneidades laterales y verticales, posiblemente originadas por la mezcla, en diferentes proporciones, de hierro fundido con perovskita (mineral de alta presión). En las zonas donde las velocidades sísmicas son ultra bajas, predominan las temperaturas altas y ocurre fusión parcial; sin embargo, no es una regla generalizada en virtud de la existencia de algunos puntos caliente en las zonas

donde se tienen placas en subducción, como ocurre en América Central (Fig. 24.33A), donde los cambios de fase en la perovskita propician un aumento en su densidad y temperatura, baja su viscosidad, controlando el flujo de calor del núcleo e influyendo en el proceso de convección y en el campo magnético de la Tierra (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009). Las zonas de mayor área, con velocidades de las ondas sísmicas ultra bajas, se desarrollan, comúnmente, debajo de placas oceánicas donde se posicionan los principales puntos calientes como Hawái (Fig. 24.33B) quedando como registro la cadena Hawái-Emperador. Otro caso corresponde a las superplumas ubicadas al sur de África (Fig. 24.33C).

Las plumas mantélicas se forman cuando se transfiere energía de puntos calientes del núcleo externo líquido es transferida a la base del manto o a la capa D". La anomalía de temperatura es muy grande, permitiendo que el fundido ascienda; es decir, el material es más caliente que el manto circundante, lo que origina una disminución de la densidad y de la viscosidad que propicia que el material fluya a pesar de su "fase sólida".

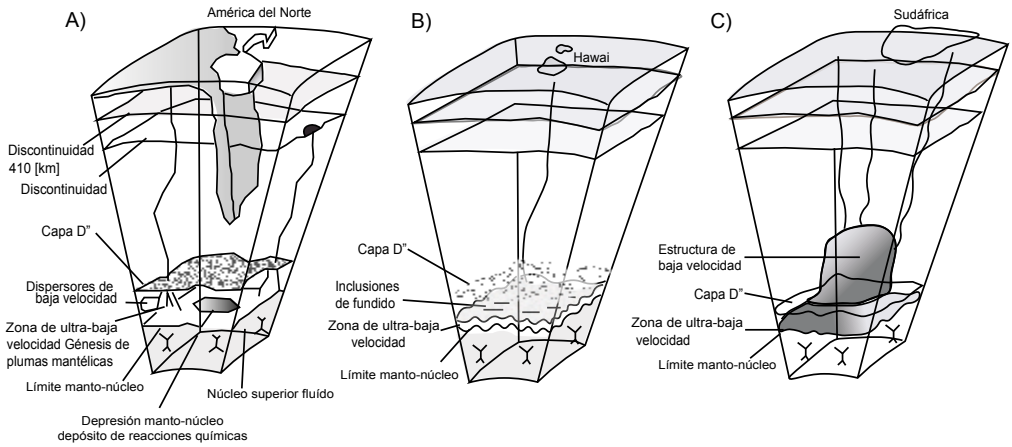


Figura 24.33. Esquema de las variaciones en la naturaleza de la capa D" en partes del interior de la Tierra debajo de regiones con hot-spots. A) corresponde a América Central, B) a Hawái y C) a Sudáfrica. Tomada de (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009).

Cuando inicia el flujo, se genera un conducto cilíndrico, de aproximadamente, 150 km de diámetro, con una "cabeza de globo" que se mueve a través del manto. La cabeza de la pluma se mueve lentamente debido a la viscosidad del manto: sin embargo, el material debajo de la cabeza provoca la expansión y propicia su desplazamiento.

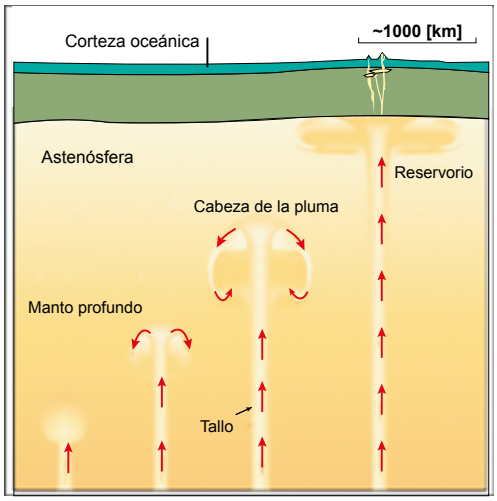


Figura 24.34. Formación y evolución de las plumas mantélicas, hasta su extrusión en la superficie de la Tierra. Modificada de (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

A medida que esta cabeza se expande y se eleva, el material del manto inicia su incorporación a la pluma (Fig. 24.34). La fusión y generación del magma transcurre a medida que la pluma se eleva, cerca de la base de la litósfera, a profundidades de 100-150 [km], zona donde la presión se reduce y la temperatura de la pluma llega a los 250 [°C], más alta que la de la astenósfera que la rodea. Esto conduce a la formación de cantidades significativas de magma por fusión parcial de la peridotita.

El contenido de agua que pueda existir en las rocas del manto, representado por iones hidroxilo en los minerales máficos, actúa reduciendo el punto de fusión de los materiales por lo que un mayor volumen de magma penetra a través de la corteza, resultando en la extrusión de enormes cantidades de basalto (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

Cuando la cabeza de la pluma entra en contacto con el fondo de la litósfera rígida, se moldea una estructura de hongo que puede llegar a alcanzar diámetros de hasta 1,000 km. Esta cabeza crea expansión térmica, provoca abultamiento en la litósfera, se debilita y favorece que el magma penetre a través del manto y la corteza, resultando, finalmente, en un magmatismo basáltico de gran volumen. Durante la expulsión de magma se pierde material, ocasionando que la cabeza de la pluma se enfríe rápidamente y disminuya la actividad magmática. Cuando una pluma del manto actúa dentro de corteza continental puede ocurrir que los fluidos basálticos se contaminen con alto contenido de sílice, generando rocas magmáticas de composición ácida o bimodal.

En general, los basaltos suscitados a partir de los hot-spots contienen concentraciones de elementos incompatibles, como potasio (K), rubidio (Rb), fósforo (P), titanio (Ti) y tierras raras, evento que refleja el bajo grado de fusión parcial de las rocas alcalinas del manto (debajo del 10%) que contienen componentes provenientes de mayor profundidad y de los que se incorporan de la litósfera, cuando el magma asciende (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

Los puntos calientes han permanecido en constante actividad durante largos periodos de tiempo geológico, por lo que su fuente (pluma del manto) es constante y se conserva en una posición fija durante todo el periodo de actividad. Como los puntos calientes no cambian de posición y la placa superior se desplaza intermitentemente, tenemos registros que permiten calcular el movimiento de las placas, puesto que se forman cadenas de volcanes consecutivos cuya actividad es más antigua a medida que más lejos están del punto caliente, donde subsiste el vulcanismo más joven. El ejemplo icónico está situado en la cadena Hawái-Emperador (Fig. 24.35) en medio del océano Pacifico. La pluma está asentada, actualmente, debajo de la Isla de Hawái y su rastro posee una longitud de 6,000 [km], con dirección WNW, partiendo de citada Isla para después admitir una abrupta flexión abrupta de 60° (Cadena Emperador) con dirección al NNW (Frisch, Meschede, & Blakey, 2011).

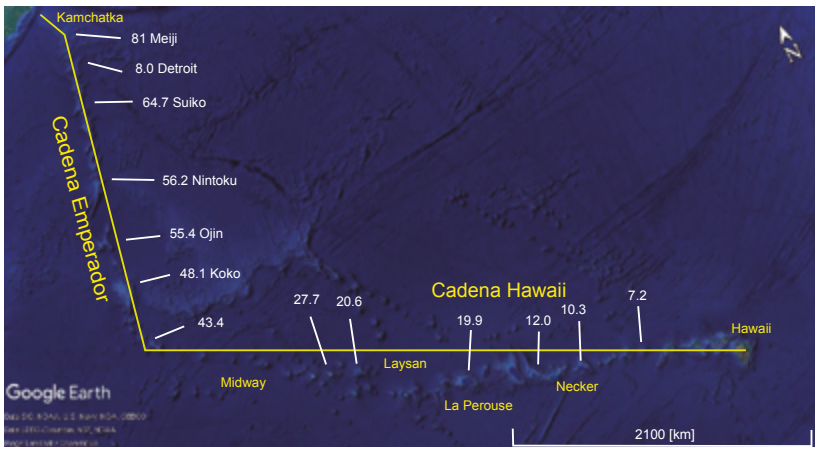


Figura 24.35. Distribución de la cadena volcánica Hawái-Emperador. En blanco están señaladas las edades en millones de años de algunos rasgos importantes. Modificada de Google Earth, (2021).

24.8 Riesgos geológicos y recursos naturales

En el territorio mexicano concurre una gran diversidad de rasgos geológicos, litológicos y morfotectónicos que permiten dividirlo en **terrenos tectonoestratigráficos**, **provincias geológicas** y **provincias fisiográficas**. Tales características fueron configuradas como consecuencia de distintos eventos tectónicos temporales y en variados tipos de márgenes, desde el Precámbrico hasta la actualidad. El tipo de límite tectónico y su entorno geodinámico entrañaron una gran riqueza en recursos naturales: materiales dimensionables (bancos de materiales pétreos), yacimientos minerales (Au-Ag, Ag-Pb-Zn, Cu, etc.), yacimientos geotérmicos (Cerro Prieto, Los Humeros, La Primavera, Los Azufres), yacimientos petroleros (en rocas Mesozoicas y Cenozoicas) y recursos hídricos. Aunado a este complejo pasado geológico de placas en movimiento, en la dinámica contemporánea, la tectónica origina eventos que implican riesgos geológicos de diversa índole, como sismicidad, inundaciones, deslizamiento de taludes y desde luego, vulcanismo reciente.

Como resultado de múltiples estudios, ha sido elaborada la Carta Geológica Nacional, la cual indica 35 grandes áreas peculiares, entre las que destacan: la Franja Ignimbritica Mexicana (Sierra Madre Occidental), el Cinturón Mexicano de Pliegues y Fallas compuesto por secuencias marinas deformadas (Sierra Madre Oriental), la Faja Volcánica Trans-Mexicana (FVTM) que consta de roca ígneas recientes aflorando desde la Costa Pacífica hasta el Golfo de México, ente otras.

a) **Sismicidad.** Los sismos son producidos por los movimientos asociados a la rápida liberación de energía acumulada en los bordes de placas tectónicas, en su entorno o dentro de las mismas.

México cuenta con zonas de alta sismicidad ya que en su área interactúan cinco placas en cuyos bordes se presenta la mayor actividad sísmica, verbigracia, los ocurridos de enero a septiembre de 2021 (30,130 sismos), de los cuales sólo 36 de tuvieron una magnitud mayor a 5 (Servicio Sismológico Nacional, 2021). A lo largo de los años han ocurrido numerosos sismos de diversas magnitudes en gran parte del territorio nacional.

En el mapa de sismicidad del territorio mexicano aparece dividido en 4 grandes zonas:

1. Bajo. Región en el noreste en donde no existen registros históricos de sismos.
2. Moderado. Noroeste, centro y sureste, donde se registran sismos poco frecuentes.
3. Alto. Región del sur y suroeste con movimientos frecuentes.
4. Severo. Franja paralela a la costa del Pacífico donde han sido documentados históricamente los sismos más dañinos para la población y para la infraestructura. Cada año acontecen más de 30,000 sismos en México, causado en penosos casos, grandes afectaciones principalmente en comunidades de los estados próximos al Océano Pacífico y en el entorno del Golfo de California.

Aunque la Ciudad de México (CD MX) se encuentra alejada de un límite de placas, por las características geológicas del subsuelo, corresponde a una zona con alto peligro sísmico. A lo largo de su historia han ocurrido terremotos causantes de daños importantes, como los del 19 y 20 de septiembre de 1985 con magnitudes de 8.1 y 7.6, respectivamente. El sismo más reciente que afectó a la población ocurrió el 7 de septiembre de 2021, tuvo una magnitud de 7.1 y aunque no causó daños graves en la CD MX, sí afectó varias comunidades de los estados de Guerrero y Oaxaca, dada su proximidad a la zona de generación (epicentro). Otros sismos devastadores son los ocurridos el 7 y 19 de septiembre del 2017, con magnitudes de 8.2 y 7.1 respectivamente. El primero afectó a gran parte de los Estados de Oaxaca y Chiapas, mientras que el segundo conmocionó a la capital del país al provocar numerosas pérdidas de vidas humanas, e invaluables pérdidas infraestructurales (Servicio Sismológico Nacional, 2021).

Por otro lado, han sido valorados varios segmentos de bordes de placas tectónicas activas donde no han ocurrido sismos de magnitud mayor a 7 por un periodo 50 años o más. Estas regiones presentan un alto riesgo potencial, son conocidas como **brechas** y corresponden a las denominadas Brecha de Guerrero, Brecha de Jalisco y Brecha de Chiapas.

b) **Vulcanismo.** Todos los bordes de placas tectónicas involucran algún tipo de actividad magmática o volcánica. Tal actividad ígnea está íntimamente vinculada con procesos y movimientos entre placas, directa o indirectamente.

En la mayor parte del territorio hay registro de rocas ígneas, sean intrusivas, extrusivas o vulcanoclásticas: la Sierra Madre Occidental, por ejemplo, es una de las provincias ígneas silícicas más grandes del mundo (la primera de México), resultado de diferentes episodios magmáticos asociados, básicamente con la subducción de la placa Farallón debajo de la placa Norteamericana y, en menor grado, con la apertura del Golfo de California. La acumulación de los productos del magmatismo de la Sierra Madre Occidental puede ser, incluso, de más de 2 000 m de espesor. La Faja Volcánica Transmexicana es la segunda gran provincia volcánica de México, donde la mayor parte de las rocas que la constituyen fueron formadas en un arco volcánico asociado a un margen tectónico de convergencia relativamente joven, resultante de la subducción de dos placas oceánicas independientes (placa de Cocos y placa de Rivera) debajo de la placa **Norteamericana**.

Además de las dos grandes provincias citadas, igualmente existe registro volcánico tipo intraplaca, como el del Altiplano Mexicano (Estados de Zacatecas, San Luis Potosí, Zacatecas y norte de Guanajuato) y el de la Planicie Costera del Golfo de México (Estados de Veracruz, Hidalgo y Tamaulipas). En los estados de Guerrero, Oaxaca y Chiapas, también hay registro de vulcanismo de diferentes edades, asociado a diversos eventos tectónicos.

Los principales volcanes activos de México, coligados a diferentes bordes de placas tectónicas son: Citlaltépetl, Iztaccíhuatl, Popocatépetl, Ceboruco, Bárcena, Everman, Colima, Chichón, Nevado de Toluca, Paricutín, Tres Vírgenes, Tacaná y San Martín.

c) **Cuencas sedimentarias y yacimientos petroleros**

Las cuencas sedimentarias son grandes regiones de la corteza terrestre donde son acumulados sedimentos en sucesiones de cientos a miles de metros de espesor, durante largos períodos de tiempo (Ma). Sus características dependen del tipo de corteza subyacente, posición, tamaño, geometría, suministro de sedimentos y de la herencia; pero, sobre todo, del tipo de límite de placas tectónicas y de su entorno. Estas particularidades permiten clasificarlas en seis tipos principales: 1) Cuencas de margen pasivo, 2) Cuencas de rift, 3) Cuencas pull apart, 4) Cuencas foreland (de antepaís), 5) Cuencas en márgenes convergentes (cuencas de pre-arco, tras-arco y retroarco), 6) cuencas asociadas a tectónica salina. En todas ellas han ocurrido procesos termodinámicos y fisicoquímicos que asignan un sello particular a cada caso.

Desde el punto de vista de los recursos petroleros, las cuencas sedimentarias de mayor relevancia son las de rift y las foreland. El territorio nacional se han documentado 12 provincias petroleras: Sabinas-Burro-Picacho, Burgos, Tampico-Misantla, Veracruz, Sureste, Golfo de México Profundo, Plataforma de Yucatán, Cinturón Plegado de Chiapas, Cinturón Plegado de la Sierra Madre Oriental, Chihuahua, Golfo de California, Vizcaíno-La Purísima-Iray, de las cuales sólo las primeras 7 del sector oriental son de importancia económica (son cuencas productoras de hidrocarburos líquidos y gaseosos). Las primeras fueron formadas durante la apertura del Golfo de México en el Triásico y Jurásico, asociadas con la dinámica de la disgregación de Pangea, la cual propició que en el oriente de México fueran separadas dos placas a partir de una dorsal y, posteriormente, se formaran grandes depresiones (cuencas marinas) en las que ocurrió un proceso de transgresión oceánica, en cuya evolución fue modelada una extensa cuenca sedimentaria y algunas cuencas secundarias que

contienen secuencias de rocas sedimentarias de gran espesor con los componentes biogénicos que permitieron la conformación de importantes yacimientos petroleros (convencionales y no convencionales) y, en casos particulares, yacimientos de carbón. Las cuencas foreland están enlazadas con el desarrollo de orógenos (conjuntos de sierras) que auspiciaron que hacía su parte frontal y debido a procesos isostáticos (gravitatorios) y térmicos, surgiera una depresión en la que fueron acumulados grandes espesores de sedimentos clásticos, principalmente de tipo turbidítico. Los ejemplos mexicanos son: la Cuenca de Veracruz y la Cuenca Chicontepec, importantes por los recursos petroleros que contienen. El tercer tipo, sobresaliente por su contenido de hidrocarburos, son las cuencas asociadas a tectónica salina, en las que las propiedades de las sustancias, la gravedad y la temperatura juegan un papel primordial en su desarrollo; los casos más representativos los encontramos en el Golfo de México y su entorno, correspondientes con el Cinturón Plegado Perdido (aguas profundas) y la Cuenca Salina del Istmo, que va desde el continente (Estado de Veracruz) hasta las aguas profundas del sector sur del Golfo de México. Con relación a las cuencas tipo pull apart, también existen algunos casos con recursos petroleros, aunque de menor importancia, ya que, en México son cuencas jóvenes de acuerdo con el tiempo geológico.

Estas cuencas sedimentarias albergaron materia orgánica (kerógeno) en algunas unidades estratigráficas, la cual sólo bajo determinados factores térmicos y de presión, permitieron la generación de los hidrocarburos que son explotados actualmente; este proceso es denominado **"etapas de generación de petróleo"**.

En un intervalo específico de presiones litostáticas bajas, asociadas con el enterramiento inicial, con bajo gradiente térmico ocurre la diagénesis (< 60 [ºC]); posteriormente se llega a la llamada **ventana de generación**, entre 50 y 225 [ºC] (catagénesis) para que, rebasados tales parámetros, sean alcanzadas las condiciones que propician mayores cambios (metagénesis), con temperaturas mayores a los 225 [ºC]. A mayores temperaturas se forma metaantracita y, posteriormente grafito.

d) **Yacimientos geotérmicos.** Son nominadas así las zonas del subsuelo dentro de la corteza terrestre cuyo calor es aprovechable de variadas maneras, en algunas ocasiones, económicamente rentables. Cada yacimiento está compuesto por una fuente de calor, una litología propicia (roca almacenadora), una zona de recarga (acuífero) y una capa impermeable (roca sello). Las fuentes de calor son heterogéneas: reacciones químicas naturales producidas por la presencia de ácidos y agua, reacciones provocadas en los límites de placas tectónicas y procesos relacionados, en los que la fuente de calor es auspiciada por la fricción de dos bloques en las fallas activas o por cualquier evento magmático. Según su nivel de calor, los yacimientos son clasificados como de **alta temperatura** (más de 150 [°C]), **de temperatura media** (entre 100 y 150 °C), **de baja temperatura** (entre 30 y 100 [°C]) y **de muy baja temperatura** (menos de 30 [°C]). Acorde con sus características, pueden ser aprovechados para la producción de energía eléctrica, en sistemas de calefacción doméstica, invernaderos, acuacultura, recreación, medicinales, etc.

Los yacimientos geotérmicos que aportan beneficios en la generación de energía eléctrica en México son: Cerro Prieto, Baja California; Los Azufres, Michoacán; Los Humeros, Puebla; Las Tres Vírgenes, Baja California Sur; Cerritos Colorados, Nayarit y La Primavera, Jalisco. Numerosas manifestaciones hidrotermales en otros sectores de la FVTM y en Baja California, son utilizados, principalmente, con fines recreativos (balnearios termales).

e) **Deformación de rocas y orógenos relacionados**. La **reología** es el estudio de la deformación y la fluencia de los materiales bajo la influencia de los esfuerzos (Kearey, Klepeis, & Vine, 2009). El tipo de esfuerzo y sus magnitudes, el tiempo geológico y la temperatura determinan si los conjuntos rocosos se rompen formando fracturas y fallas, si ocurre deformación que propicia plegamiento y flujo dúctil o si se logran las condiciones para la constitución de rocas metamórficas. La deformación a gran escala, formativa de cadenas montañosas, está relacionada con diferentes bordes de placas

tectónicas que forjaron orógenos como Los Apalaches, los Himalaya y Los Alpes. En el caso de México, citamos a la Sierra Madre Oriental y a la Sierra de Chiapas.

La Sierra Madre Oriental (cinturón de pliegues y cabalgaduras mexicano) es un orógeno de más de 1,000 [km] de longitud, una anchura de entre 80 y 200 [km] y alturas mayores a 2,200 [msnm]. En ella son visibles dos estilos de deformación principales: el primero se denominado de **"piel delgada"** representado por pliegues, fallas y cabalgaduras a lo largo de toda la provincia y sólo involucra a la cobertura sedimentaria marina del Jurásico Medio al Eoceno. La otra conocida como de **"piel gruesa"**, involucra la reactivación de fallas del basamento que modifican su estructura de despegue y generan pliegues tipo sabana con orientaciones ortogonales y fallas de alto ángulo (Chávez-Cabello, 2016).

Los diferentes estilos estructurales fueron auspiciados por el gradiente de temperatura, la dirección y magnitud de los esfuerzos, los espesores de las rocas deformadas, la ausencia o presencia de rocas evaporíticas en la base, las variaciones en la geometría de las cuencas sedimentarias locales y las variaciones en el acortamiento tectónico (~50% en los extremos NW y SE y un promedio de 33% en su parte central) (Eguiluz de Antuñano, Aranda-García, & Marrett, 2000).

El principal mecanismo que originó la deformación, fue la subducción de la paleoplaca Farallón de forma subhorizontal debajo de la Placa Norteamericana, durante un periodo de rápida convergencia, ocurrido al final del Mesozoico y principios del Cenozoico (~90-50 Ma). Este fenómeno propició la ocurrencia de cizalla en la base de la corteza continental, levantamiento y reactivación de fallas antiguas que afectaron al basamento de la corteza continental y la deformación, mediante fracturas, pliegues y cabalgaduras, de las rocas de la cubierta sedimentaria superior con dirección de transporte predominantemente hacia el noreste.

La Sierra de Chiapas fue erigida del Paleoceno al Mioceno a partir de a la interacción de tres placas: Norteamericana, del Caribe y de Cocos, cuya actividad y tipo de límites formaron un orógeno de orientación NW-SE. La sierra está constituida por un cinturón de pliegues, cabalgaduras y fallas laterales. Durante el desarrollo del orógeno, la Placa de Cocos fue subducida por debajo a las placas Norteamericana y del Caribe a lo largo de la Trinchera Mesoamericana, mientras que el límite entre la placa Norteamericana y la del Caribe fue gestado el sistema de fallas Polochic-Motagua (Pindell et al., 1988; Ross, et al., 1988; Guzmán Speziale et al., 2000). Actualmente, las fallas transformantes se pierden en un límite difuso en la zona cercana a la subducción de la placa de Cocos (Authemayou et al., 2011).

Como el movimiento de la placa Norteamericana fue orientado hacia al oeste, con relación a la del Caribe, no modificó la geometría de la Trinchera Mesoamericana, por lo que toda la deformación fue acomodada en las placas ubicadas por arriba de la subducción. Este evento de deformación es conocido como **Orogenia Chiapaneca** o **Evento Chiapaneco**. Al frente de la sierra se formaron cuencas tipo foreland (antepaís).

f) **Recursos minerales.** México dispone de un amplio territorio dentro del cual concurren recursos rocosos, así como minerales metálicos y no metálicos de gran calidad y abundancia. Estos se formaron debido a la gran diversidad de ambientes geológicos relacionados con la dinámica, interacción y procesos de las placas tectónicas (Fig. 24.36). Como consecuencia de esta evolución geodinámica, México se ha convertido en uno de los primeros productores a nivel mundial de una gama de materiales: 1º en plata (Ag), 2º en bismuto (Bi), 3º en sulfato de sodio (Na_2SO_4), 4º en cadmio (Cd), 5º en plomo (Pb), 6º en cinc (Zn), 7º en cloruro de sodio (NaCl), 8º en cobre (Cu), 9º en oro (Au), entre otros. Las anomalías de Au-Ag-Cu-Pb-Zn (oro-plata-cobre-plomo-cinc) tienen una liga directa con procesos de magmatismo e hidrotermalismo somero, mientras que los sulfatos y sales corresponden, predominantemente, a ambientes evaporíticos.

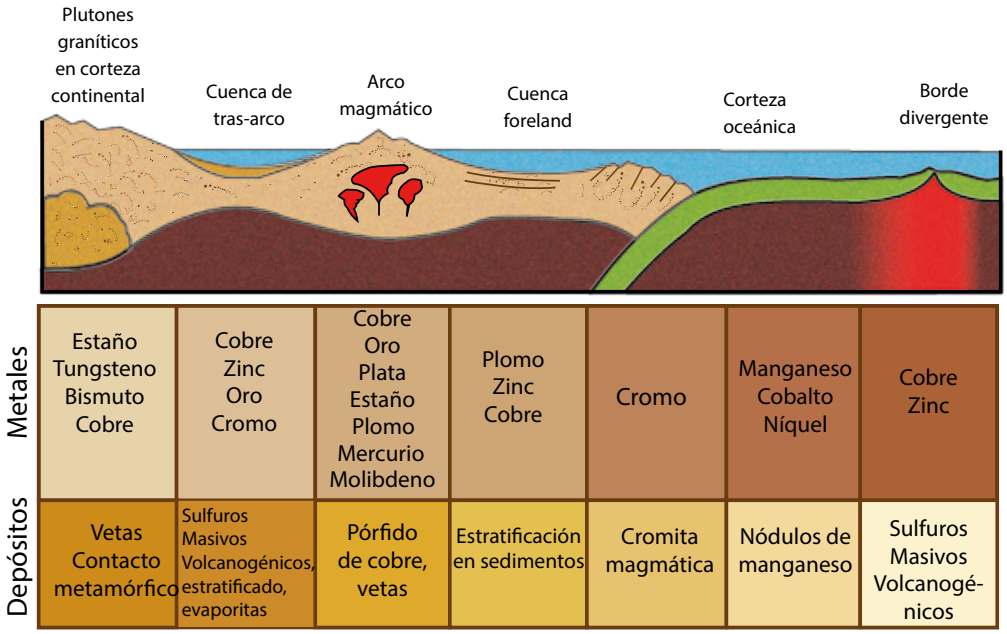


Figura 24.36. Diagrama esquemático que muestra las diversas tipologías de yacimientos minerales y su distribución elemental económica de acuerdo con la tectónica de placas. Modificada de http://www.geologyin.com/2014/05/tectonic-settings-of-metal-deposits.html

Respecto a los minerales metálicos, es posible distinguir alineaciones subparalelas a la antigua región de convergencia con cuerpos mineralizados denominados **cinturones metalogenéticos**. Los más importantes, con dirección NW-SE son: 1) Cinturón Occidental (Cu, Mo, Au, Ag), 2) Cinturón Central (Ag, Au, Pb, Zn) y 3) Cinturón Oriental (Zn, Ag, Pb) con dirección NW-SE. Los de dirección E-W se encuentran en el Cinturón de Parras y en el de la FVTM (Fe; Ti; Au, Ag; Cu, Zn, Pb, Ag, Au). (Servicio Geológico Mexicano, 2017).

Cada provincia puede abarcar distintas épocas metalogenéticas, refiriéndonos al periodo de tiempo durante el cual fueron emplazados los yacimientos minerales. Uno de los primeros y más importantes trabajos de investigación, aún vigente, es el de Damon et al. (1981) en el son descritas diversas tipologías de yacimientos minerales (epitermales, pórfidos, sulfuros masivos vulcanogénicos, etc.) tomando en cuenta la edad, el tipo de arcos magmáticos involucrados, la distancia de la paleotrinchera (antigua zona de subducción) y la región donde se generaron los magmas que dieron lugar a tales depósitos.

Gran parte de los recursos minerales del país, los de mayor importancia económica, fueron desarrollados a partir de 5 arcos magmáticos: 1) Jurásico tardío, 2) Migración al occidente y desarrollo durante el Cretácico temprano, 3) Retroceso del arco hacia el oriente durante el Cretácico tardío, 4) Migración al poniente durante el Mioceno temprano-medio y 5) Oblicuidad y horizontalización durante el Mioceno tardío y Plioceno, que dio lugar al vulcanismo de la FVTM (Damon et al.,1981).

La actividad minera es practicada en 25 estados de la república, aunque más del 70% del territorio nacional es susceptible al desarrollo de proyectos mineros, tan solo el 11% tiene otorgadas concesiones, en una superficie aproximada de 25.1 millones de hectáreas (Fideicomiso de Fomento Minero, 2018).

En México fueron o son explotados 33 yacimientos minerales de clase mundial, algunos de los más destacados son:

1) Fresnillo, el yacimiento de plata más rico y grande del mundo, explotado de manera subterránea, clasificado como yacimiento de tipo epitermal.

2) Las Cuevas, la mina de fluorita (CaF_2) considerada entre las más grandes del planeta, con depósitos de reemplazamiento en rocas carbonatadas de tipo Mississippi Valley.

3) Los yacimientos de manganeso de Molango, en el Estado de Hidalgo, formado a partir de depósitos sedimentario-exhalativos (SEDEX), está entre los más importantes de su tipo en Norteamérica.

4) Cananea, considerado uno de los yacimientos de cobre más grande del mundo, clasificado como un depósito metalífero en pórfidos.

5) Los yacimientos de celestita ($SrSO_4$) de los municipios de San Pedro y Cuatro Ciénegas en Coahuila que, al igual que Las Cuevas, que es un depósito de tipo Mississippi Valley.

6) Las Salinas de Guerrero Negro, considerada como la salinera más grande del mundo.

7) Los depósitos de Carbón, en la Cuenca de Río Escondido en Coahuila (Fideicomiso de Fomento Minero, 2018).

24.9 Conclusiones

La termodinámica y la tectónica de placas guardan una estrecha relación, puesto que la presión, el volumen y la temperatura (PVT) determinan las propiedades de los conjuntos de rocas y sus movimientos. Estos factores, además del tiempo geológico, alteran parámetros fisicoquímicos y mecánicos desempeñando un papel preponderante en la formación de océanos y continentes, cuya distribución y límites de placas se han modificado desde el Precámbrico hasta la actualidad. Durante la historia de la Tierra han ocurrido varios ciclos de Wilson (ciclo supercontinental) cada 400-500 [Ma], donde los continentes se unen formando una gran masa continental (supercontinente, como Pangea) y después se disgregan paulatinamente favoreciendo el desarrollo de océanos, cuya forma, profundidad y tamaño se deben, primordialmente, al tipo de placa y a las características de sus bordes o límites. En estos procesos, adicionalmente al desplazamiento lateral favorecido por las condiciones del manto superior, ocurre transferencia de masa y calor, eventos explicados a partir de los postulados de la Primera y la Segunda leyes de la termodinámica.

Las condiciones de PVT a las que se encuentran sometidas las rocas dan lugar a que los materiales sufran cambios irreversibles como la deformación, el metamorfismo y la migración de las placas, además de sismicidad y vulcanismo, este último, es producto de la génesis y acción de magmas a profundidad. Tales sucesos, adicionales al denominado Ciclo de las Rocas han afectado al sistema Tierra, desde que su formación hasta la actualidad. Las diferentes provincias geológicas, provincias fisiográficas, mineras, petroleras, geotérmicas y cuencas sedimentarias en el territorio nacional indican, indudablemente, una extensa y compleja historia tectónica que evolucionó hasta conformar el territorio tal como lo conocemos actualmente.

La constante evolución tectónica, los materiales y procesos involucrados (rocas, agua, PVT, etc.) favorecieron la formación de grandes yacimientos de recursos naturales, los cuales impactan favorablemente la economía de México, por lo que, es uno de los principales productores a nivel mundial de materias primas necesarias y hasta esenciales para la sociedad moderna.

Conociendo y aplicando las leyes de la termodinámica y las propiedades de las sustancias, junto con otras disciplinas, es posible explicar la dinámica del planeta y el origen de los materiales que la conforman. En consecuencia, es favorable realizar de forma adecuada y responsable, la exploración-explotación de la inmensa gama de recursos naturales que son propiedad de la nación.

24.10 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Quién fue el geofísico que introdujo el concepto de Deriva continental?

   a) Alfred Wegener

   b) James Hutton

   c) Alexander Du Toit

   d) Tuzo Wilson

2. ¿Cuál es la capa de la Tierra en donde se presentan corrientes convectivas que provocan el movimiento de las placas tectónicas?

   a) Litósfera

   b) Discontinuidad de Gutenberg

   c) Corteza

   d) Astenósfera

3. ¿Cuál es la capa intermedia delimitada desde la discontinuidad de Mohorovičić y hasta la discontinuidad de Gutenberg que ocupa el 82% del volumen de la Tierra, que se comporta como un sólido-elástico y tiene una composición ultramáfica, rica en hierro y silicatos ricos en magnesio?

   a) Discontinuidad de Mohorovičić

   b) Manto

   c) Astenósfera

   d) Núcleo interno

4. ¿Cuál es el nombre de la placa tectónica que converge debajo de la placa Norteamericana frente a las costas de Jalisco y Colima?

   a) Placa del Caribe

   b) Placa de Nazca

   c) Placa de Cocos

   d) Placa de Rivera

5. ¿A qué se refiere el aumento gradual de la temperatura conforme a la profundidad en la Tierra?

   a) Temperaturas

   b) Gradiente de geopresión

   c) Gradiente geotérmico

   d) Geotermas

6. ¿Cuáles son algunas de las variables consideradas en el cálculo del gradiente de presión en el interior de la Tierra?

   a) Profundidad, densidad, gravedad

   b) Presión, altura, aceleración gravitacional

   c) Profundidad, gravedad, composición química

   d) Altura, composición química

7. ¿Cómo ocurre el transporte de calor en la Tierra?

   a) Tracción, convección, velocidad

   b) Convección, radiactividad, temperatura

   c) Conducción, convección y/o radiación

   d) Presión, convección, conducción

8. ¿Cuál es el nombre de la zona en la que el material producido por la apertura de una dorsal oceánica se vuelve rígido y estable, además de que en ella es donde se encuentran las zonas con mayor profundidad del piso oceánico?

   a) Chimeneas volcánicas

   b) Valle de Rift

   c) Zona de acreción crestal

   d) Lavas almohadilladas

9. ¿A qué fenómeno nos referimos al afirmar que, durante la apertura del piso oceánico, el material magmático que se ubica por debajo de la dorsal comienza una fusión parcial?

   a) Liberación de presión

   b) Aumento de temperatura

   c) Cambio de composición

   d) Adición de volátiles

10. ¿Qué morfologías son comúnmente gestadas por los rifts continentales formados en una litósfera gruesa y antigua?

    a) Rifts estrechos

    b) Rifts anchos

    c) Fallas laterales

    d) Cabalgaduras y napas

11. ¿Cómo se llama la zona donde se genera la mayor parte de la actividad sísmica de la placa inferior en una zona de subducción, resultado de la deformación interna de los materiales?

    a) Zona de ruptura

    b) Zona de Benioff-Wadati

    c) Trinchera

    d) Prisma de acreción

12. ¿Cuál es el nombre del fenómeno inducido por el aumento en el ángulo de subducción de la placa inferior, causa de la migración de la trinchera alejándose del arco volcánico y que origina extensión en la placa superior?

    a) Subducción espontánea

    b) Delaminación

    c) Subducción inducida

    d) Roll-back

13. ¿Cuál es el mecanismo de subducción con el que se relaciona la existencia de una subducción superficial y un acoplamiento de la placa inferior con la placa superior generando plegamientos, prismas de acreción y apilamientos en la corteza superior?

    a) Subducción espontánea

    b) Subducción inducida

    c) Transcurrencia

    d) Subducción intraoceánica

14. ¿Cuáles son las fallas laterales perpendiculares a las dorsales oceánicas?

    a) Fallas transcurrentes

    b) Fallas transpresivas

    c) Fallas transformantes

    d) Fallas transtensivas

15. ¿Qué estructuras son originadas por los esfuerzos de transtensión en una falla transcurrente?

    a) Pliegues y cabalgaduras

    b) Fallas inversas

    c) Cuencas foreland

    d) Graben y cuencas pull-apart

16. ¿Dónde son producidas las plumas del manto, generadoras de hotspots?

    a) Capa D”

    b) Manto inferior

    c) Moho

    d) Núcleo exterior

17. ¿Con qué ambiente tectónico actual se relacionan las velocidades sísmicas ultrabajas en la capa D”?

    a) Subducción América Central

    b) Dorsal Africana

    c) Cadena Hawái-Emperador

    d) Islas Marianas

18. ¿Qué principio está basado en el modelo de acumulación de energía sobre el plano de falla y se refiere al origen de los terremotos?

    a) Ley de Hooke

    b) Teoría del rebote elástico

    c) Principio de elasticidad

    d) Ejes focales

19. ¿De qué placas son remanentes las Placas de Rivera y de Cocos?

    a) Placa Norteamericana

    b) Placa Pacífica

    c) Placa Farallón

    d) Placa del Caribe

20. ¿Cómo se llama la sismicidad que acaece en la subducción subhorizontal de la placa de Cocos?
    a) Sismicidad de trinchera
    b) Sismicidad de ruptura
    c) Sismicidad de subducción
    d) Sismicidad intraplaca

21. ¿Qué vocablo se refiere a cualquier cambio en el tamaño, forma y/o posición de un material?
    a) Orientación
    b) Deformación
    c) Fluidez
    d) Resistencia

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Cuál es la relación entre la topografía y la velocidad de separación de la margen en una dorsal oceánica?
2. ¿Cómo actúa la presión en el proceso de fusión parcial y cuál es el resultado final, puesto que los basaltos tipo MORB que rellenan los ejes de apertura de una dorsal oceánica evolucionan a partir de una fusión parcial de la lherzolita?
3. ¿Qué factores pueden inducir la ruptura de la corteza continental para generar los rifts continentales?
4. ¿Cuáles son las tres formas en las que se puede generar la fusión parcial del material del manto superior debajo de las fisuras tectónicas produciendo actividad ígnea?
5. Durante la inmersión de la losa inferior en una subducción, los materiales llegan a la zona de Benioff donde se genera una gran sismicidad, ¿por qué ocurre la sismicidad en esta zona y con qué procesos se relaciona?
6. ¿Cómo se relaciona el movimiento de apertura de una dorsal oceánica con el movimiento de las fallas transformes?
7. ¿Cómo es la relación entre las heterogeneidades de la capa D" y los cambios en las velocidades sísmicas?
8. ¿Cómo se explica el origen y ascenso de las plumas del manto en la creación de un hot-spot?
9. ¿Por qué se considera inusual el ángulo de subducción de la placa de Rivera y qué factores son los que la controlan?
10. ¿Cómo se comporta la cuña del manto para poder fusionarse, conforme a los modelos geofísicos de la subducción de la placa de Rivera y Cocos debajo de la placa norteamericana?
11. ¿Cuáles son los dos tipos de deformación identificados en la Sierra Madre Oriental?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. a)	8. c)	15. d)
2. d)	9. a)	16. a)
3. b)	10. a)	17. c)
4. d)	11. b)	18. b)
5. c)	12. d)	19. c)
6. a)	13. b)	20. d)
7. c)	14. c)	21. b)

Respuestas a las preguntas abiertas.

1. La morfología es controlada por la tasa de separación del margen; entre más rápido sean separadas las placas, la morfología será más suave, mientras que si la separación es más lenta la morfología será accidentada, lo que podría crear grandes cadenas montañosas submarinas.

2. La liberación de la presión ocurre debido a la apertura ente las placas, lo que provoca que la lherzolita ubicada debajo del eje de la dorsal se descomprima, deprimiendo los puntos de fusión del material, resultando en una masa fundida de composición basáltica que comienza a subir acumulándose en la cima de la cámara magmática y alimentando el eje de la dorsal oceánica. Este proceso continúa hasta agotar completamente el diópsido de la peridotita original quedando principalmente peridotita, compuesta principalmente, de olivino y enstatita, la que se denomina en conjunto “harzburgita”.

3. Los movimientos de placas, fuerzas de flotabilidad térmica ocasionadas por flotamientos astenosféricos, tracciones en la base de la litósfera debido a convecciones en el manto y/o por fuerzas de flotabilidad o gravitacionales creadas por variaciones en el espesor de la corteza.

4. La primera, es calentando el manto por encima de su geotermia normal con perturbaciones relacionadas con la transferencia vertical de calor por plumas del manto; la segunda, reduciendo la presión ambiental mediante el estiramiento litosférico provocando una descompresión adiabática en la fusión del magma; por último, adicionando volátiles que alteren las temperaturas del material y permitan que la roca se funda a temperaturas inferiores.

5. Los sismos en la zona de Benioff son resultado de la deformación interna de la placa descendente, relativamente fría, misma que, al entrar en contacto con un material más caliente, provoca que la placa se deshidrate y ocurran reacciones metamórficas. Al momento de la deshidratación se generan altas presiones en los poros que reactivan los planos de falla preexistentes de la flexión inicial provocando los terremotos por falla frágil o fragilización por deshidratación.

6. El movimiento de apertura de una dorsal oceánica genera un conjunto de fallas transformantes que actúan como unión entre segmentos de toda una dorsal. La velocidad a la que se mueve la falla transformante también corresponde a la velocidad de expansión del piso oceánico; el desplazamiento del borde transforme es contrario al desplazamiento de expansión de la dorsal.

7. Las variaciones en la mezcla de hierro fundido del núcleo con la perovskita del manto terminan formando nuevos minerales de alta presión que se relacionan con las zonas con velocidades sísmicas ultrabajas, donde existen las temperaturas más altas, fusión parcial y baja viscosidad. En las zonas donde aumentan las velocidades de propagación de las ondas sísmicas ocurren

cambios de fase de la perovskita (aumento de densidad, incremento de temperatura, y una viscosidad baja). Se encuentran en las zonas donde hay losas en subducción.

8. Son generados cuando se transfiere energía de puntos calientes del núcleo externo líquido a la base del manto o a la capa D", donde el material presenta temperaturas mayores a las del manto circundante por lo que comienza a elevarse, generando un conducto cilíndrico con una cabeza de globo que compensa la ralentización al ascender. Al llegar a profundidades de 100-150 [km], el material comienza a fusionarse permitiendo que penetre a través de la corteza.

9. Se considera inusual, ya que se esperaría que por ser más joven y ligera tuviera una mayor flotabilidad y, por lo tanto, un ángulo de inmersión más pequeño; esto podría deberse a la desaceleración en la tasa de convergencia combinada con una disminución en la viscosidad de la placa, evento conjunto que reduce la presión dinámica de la cuña del manto permitiendo que la tracción de la placa domine sobre la succión de la cuña.

10. La cuña del manto sobre la placa de Rivera está menos hidratada que la de la placa de Cocos; sin embargo, como está más caliente, el manto puede fusionarse incluso si hay una baja cantidad de agua (H_2O <0.5%). Además, el manto litosférico por debajo de la Faja Volcánica Transmexicana es muy delgado debido a la temperatura coincidente con la del manto litosférico (1300 [°C]) cercano a la zona del Moho.

11. El primero, denominado de "piel delgada", está representado por pliegues, fallas y cabalgaduras a lo largo de toda la provincia y sólo en la cobertura sedimentaria marina del Jurásico Medio-Eoceno; la otra deformación, llamada de "piel gruesa", involucra la reactivación de fallas del basamento, modificando su estructura de despegue y generando pliegues tipo sabana con orientaciones ortogonales y fallas de alto ángulo.

24.11 Referencias Bibliográficas

1. Aguayo-Camargo, J. E., & Córdova, S. M. (1987). Origen y evolución de los rasgos morfotectónicos postcretácicos de México. *Bol. Soc. Geol. Mexicana*, XLVIII (2). doi:http://dx.doi.org/10.18268/BSGM1987v48n2a2
2. Anderson, T., Burkart, B., Clemons, R., Bohnenberger, O., Blont, D. (1973). Geology of the Western Altos Cuchumatanes, Northwestern Guatemala: *Geological Society of America Bulletin*, 84, 805–826.
3. Arellano-Gil, J., Schulze-Schreiber, C. H., Santillán-Piña, N., Velasco-de-León, P., Domínguez-Trejo, I., Arcos-Hernández J. L. y López-Miguel, C. (2021). *Aspectos Geológicos del Estado de Oaxaca.* El patrimonio Paleontológico y Geológico de Oaxaca. ISBN: 978-607-98890-7-4, Universidad del Mar, Oaxaca, México, 524
4. Authemayou, C. B. (2011). The Caribbean. Noth America-Cocos Triple junction and the dynamics of the Polochic-Motagua fault systems: Pull-up and zipper models. *Tectonics*, vol. 30. P. 1-35
5. Bloomer, S. H., & Hawkins, J. W. (1987). Petrology and geochemistry of boninite series volcanic rocks from the Mariana trench. *Contributions to Mineralogy and Petrology* (97), 361-377.
6. Briceño, L. A., & Eslava, J. A. (1993). *La Temperatura del Interior de la Tierra*. Geofísica Colombia (2), 2-30.
7. Brown, D., & Ryan, P. D. (2011). *Arc-Continental Collision*. Berlin: Springer.
8. Bryant, I., Herbst, N., Dailly, P., & Dribus. (2012). Bryant I., HerbstN., Dailly P., Dribus, J.R., De cuenca a cuenca: La tectónica de placas en exploración. *Oilfield Review* (24), 38-58.
9. Burkart, B., 1978, Offset across the Polochic fault of Guatemala and Chiapas, Mexico: *Geology*, 6, 328–332.
10. Burkart, B., 1983, Neogene North American-Caribbean plate boundary across Northern Central America: offset along the Polochic Fault: *Tectonophysics*, 99, 251–270.
11. Campa, M. F., and Coney, P. J. (1983). Tectono-stratigraphic terranes and mineral resource distributions in Mexico. Can. J. Earth Sci

12. Cervantes Velázquez, A. (2001). *Geoquímica de los fluidos de las ventilas hidrotermales de Punta Mita, Nayarit*. Ciudad de México, México: Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería.
13. Chávez-Cabello, G. (2016). La Sierra Madre Oriental de México, un cinturón orogénico de pliegues y cabalgaduras de la cordillera de Norteamérica. *Ciencia UANL* (82). Obtenido de http://cienciauanl.uanl.mx/?p=6714
14. Condie, K. C. (1997). *Plate Tectonics and Crustal Evolution*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
15. Cox, A., & Hart, R. B. (1986). *Plate Tectonics. How it Works*. Cambridge: Blackwell Scientific Publications, Inc.
16. Damon, P. E. Shafiqullah, M., Clark, K, F. (1981). Evolución de los arcos magmáticos en México y su relación con la metalogénesis. V Simposio sobre Evolución Tectónica de México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*,5(3).
17. Davies, G. F. (2011). *Mantle Convection for Geologists*. New York: Cambridge University Press.
18. Eguiluz de Antuñano, S., Aranda-García, M., & Marrett, R. (2000). Tectónica de la Sierra Madre Oriental, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, LIII, 1-26. doi:10.18268/BSGM2000v53n1a1
19. Fei, Y., & Bertka, C. M. (1999). Phase transitions in the Earth's mantle and mantle mineralogy. *The Geochemical Society* (6), 189-207.
20. Ferrari, L., Orozco-Esquivel, T., Manea, V., & Manea, M. (2011). The dynamic history of the Trans-Mexican Volcanic Belt and the Mexico Subduction zone. *Tectonophysics* (522-523), 122-149. doi:10.1016/j.tecto.2011.09.018
21. Ferrari, L., Valencia-Moreno, M., & Bryan, S. (2005). Magmatismo y tectónica en la Sierra Madre Occidental y su relación con la evolución de la margen occidental de Norteamérica. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* (3), 343-378.
22. *Fideicomiso de Fomento Minero*. (2 de octubre de 2018). Contexto de México en la Minería. Obtenido de Gobierno de México: https://www.gob.mx/fifomi/articulos/contexto-de-mexico-en-la-mineria?idiom=es
23. Franco, A., Laserre, C., Lyon-Caen, H., Kostoglodov, V., Molina, E., Guzmán-Speziale, M., Monterosso, D., Robles, V., Figueroa, C., Amaya, W., Barrier, E., Chiquin, L., Moran, S., Flores, O., Romero, J., Santiago, J.A., Manea, M., Manea, V.C., 2012, Fault kinematics in northern Central America and coupling along the subduction interface of the Cocos Plate, from GPS data in Chiapas (Mexico), Guatemala and El Salvador: *Goephysical Journal International*, 189, 1223–1236.
24. Frisch, W., Meschede, M., & Blakey, R. (2011). *Plate Tectonics*. Berlin: Springer.
25. Fukao, Y., Obayashi, M., & Nakakuki, T. (2009). Stagnant Slab: A Review. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* (37), 19-46. doi:10.1146/annurev.earth.36.031207.124224
26. Giunta, G., Navarro, E., Beccaluva, L., Bellia, S., Comin-Chiaramonti, P., Dengo, G., Carnemolla, S. (1996). Geología de las Márgenes de la Placa del Caribe: Generalidades en Guatemala, Costa Rica, La Española y Resultados Preeliminares del Análisis de una Transversal en la Cordillera de la Costa de Venezuela. *Rev. Geol. Amér. Central*, 19(20), 7-28.
27. Gómez-Tuena, A., Orozco-Esquivel, M. T., & Ferrari, L. (2005). Petrogénesis ígnea de la Faja Volcánica Transmexicana. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* (3), 227-283.
28. Guzmán Speziale, M. M. (2000). The North America-Caribbean Plate boundary west of the Polochic fault system: A fault jog in Southeastern Mexico. *Journal of South American Earth Sciences*, vol. 13, p. 459-468.
29. Guzmán-Speziale, M., 2010, Beyond the Motagua and Polochic faults: Active strike-slip faulting along the Western North America-Caribbean plate boundary zone. *Tectonophysics*, 426, 17–27.
30. Hamblin, W. K., & Christiansen, E. h. (2004). *Earth's Dynamic Systems* (10° ed.). Person.
31. Howell, J. R., & Buckius, R. O. (1990). *Principios de Termodinámica para Ingeniería*. Ciudad de México: McGraw-Hill.
32. Jaupart, C., & Mareschal, J. C. (2011). *Heat Generation and Trasnsport in the Earth*. New York, United States of America: Cambridge University Press.
33. Kearey, P., Klepeis, K. a., & Vine, F. j. (2009). *Global Tectonics*. Oxford: Wiley-Blackwell.
34. Keppie, J. D. (2004). Terranes of Mexico Revisited: A 1.3 Billion Year Odyssey. *International Geology Review*,4
35. Kious, J., & Tilling, R. (1996). *This Dynamic Earth*. Denver: USGS. Obtenido de http://pubs.usgs.gov/gip/dynamic/dynamic.html

36. Labotka, T. C. (2014). Geology 310—*Mineralogy*. Recuperado en noviembre de 2020, de https://www.labotka.net/310/
37. Lyon-Caen, H. Barrier, E., Lasserre, C., Franco, A., Arzu, I., Chiquin, L., Chiquin, M., Duquesnoy, T., Flores, O., Galicia, O., Luna, J., Molina, E., Porras, O., Requena, J., Robles, V., Romero, J., Wolf, R. (2006). Kinematics of the North America-Caribbean-Cocos plates in Central America from new GPS measurements across the Polochic-Motagua fault system: Geophysical Research Letters, 33, (19), doi: 10.1029/2006GL027696.
38. Mainprice, D., & Ildefonse, B. (2009). Seismic Anisotropy of Subduction Zone Minerals-Contribution of Hydrous Phases. En S. Lallemand, & F. Funiciello, *Subduction Zone Geodynamics*, (pág. 63-85). Berlín: Springer.
39. Manea, V. C., Manea, M., & Ferrari, L. (2013). A geodynamical perspective on the subduction of Cocos and Rivera plates beneath Mexico and Central America. *Tectonophysics*, 56-81.
40. Martínez López, M. R., & Mendoza, C. (2016). Acoplamiento sismogénico en la zona de subducción de Michoacán-Colima-Jalisco, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 68(2), 199-214.
41. Mooser, F., & Ramírez, M. T. (1987). Faja Volcánica Transmexicana: Morfoestructura tectónica y vulcanotectónica. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, XLVIII (2). doi:http://dx.doi.org/10.18268/BSGM1987v48n2a6
42. Moreno, T., Wallis, S., Kojima, T., & Gibbons, W. (2016). *The Geology of Japan*. London: The Geological Society.
43. Pindell, J. C. (1988). A plate-kinematic framework for models of Caribbean evolution. *Tectonophysics,* Vol. 155 p. 128-131.
44. Robb. (2005). *Introduction to ore forming process*. Reino Unido: Blackwell.
45. Ross, M. I. (1988). A hierarchical tectonic model of the Gulf of Mexico. *Tectonophysics*, Vol. I55, 139-168.
46. Salinas, M. (16 de enero de 2017). Obtenido de Rumbo a la Sierra Madre Oriental A.C.: http://sierra-madre-oriental.blogspot.com/2017/01/geologia-de-la-sierra-madre-oriental.html
47. Schettino, A. (2015). *Quantitative Plate Tectonics*. Suiza: Springer International Publishing.
48. Schulze-Schreiber, C. (2011). *Petrología y geoquímica de las rocas del área de Pluma Hidalgo, Oaxaca e implicaciones tectónicas para el Proterozoico de Oaxaquia*. Tesis Doctoral Universidad Autónoma de México.
49. Schlumberguer (2021). *Oilfield Glossary en español*. Obtenido de https://glossary.oilfield.slb.com/es/terms/p/petroleu
50. Sedlock, R. L., Ortega-Gutiérrez, F., and Seed, R. C. (1993). Tectonostratigraphic Terranes and Tectonic Evolution of Mexico. *Geological Society of America*, SP 278. ISBN 0-8137-2278-0
51. Servicio Geológico Mexicano. (22 de marzo de 2017). *Yacimientos minerales en México*. Obtenido de Gobierno de México: https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Yacimientos-minerales-en-Mexico.html
52. Servicio Geológico Mexicano. (2019). SGM. Obtenido de https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Riesgos-geologicos/Evolucion-tectonica-Mexico.html
53. Stüwe, k. (2007). *Geodynamics of the Lithosphere*. New York: Springer.
54. Tarbuck, E. J., & Lutgens, F. K. (2005). *Ciencias de la Tierra*, 8° ed., Madrid, España: Pearson.
55. Tolson, G. (febrero de 2019). Instituto de Geología. Obtenido de http://www.geologia.unam.mx:8080/igl/index.php/difusion-y-divulgaciones/temas-selectos/568-la-teoria-de-la-tectonica-de-placas-y-la-deriva continental
56. Tovar-Cabañas, R., Jáuregui-Díaz, J. A., & Vázquez-Espinosa, S. A. (2020). Moda. media y mediana de la altura del relieve mexicano. Realidad, datos y espacio *Revista Internacional de Estadística y Geografía*, 11(3). Obtenido de https://rde.inegi.org.mx/index.php/2020/12/02/moda-media-y-mediana-de-la-altura-del-relieve-mexicano/
57. Turcotte, D., & Schubert, G. (1990). *Geodynamics* (2° ed.). Inglaterra: Cambridge.
58. Varela, R. (2014). Recuperado en octubre de 2020, *Manual de Geología*: http://www.insugeo.org.ar/libros/misc_21/pdf/varela_miscelanea_21_manual_de_geologia.pdf
59. Velasco, L. M., Ortiz, M. E., Lozano, C. D., Flores, B. M., Arellano, G. J & Santillán, P. N. (2020) *Paleofloristic diversity and paleoenvironmental interpretation of new Cisuralian localities in the south-central sector of the Anticlinorium of Huayacocotla, Hidalgo*, Mexico. Geobios, 63, 53-66.
60. Wark, K. J. (1999). *Termodinámica*. Ciudad de México: McGraw-Hill.

61. White, R., 1985, The Guatemala earthquake of 1816 on the Chixoy-Polochic fault: *Bulletin of the Seismological Society of America*, 75, 455–473.
62. Wilson, M. (2007). *Igneous petrogenesis*. Países Bajos: Springer.
63. Yount, L. (2009). *Alfred Wegener. Creator of the Continental Drift Theory*. EUA: Chelsea House.
64. Yuen, D. A., Maruyama, S., Karato, S.-I., & Windley, B. F. (2007). *Superplumes: Beyond Plate Tectonics*. Países Bajos: Springer

Capítulo 25

Efecto de los cambios de temperatura en pruebas de presión en yacimientos petroleros

Israel Castro Herrera

Sumario

25.1 Introducción
25.2 Pruebas de variación de presión
25.3 Antecedentes del flujo isotérmico y no isotérmico en el pozo
25.4 Análisis de sensibilidad
25.5 Conclusiones
25.6 Autoevaluación
25.7 Referencias bibliográficas

25.1 Introducción

En este documento serán abordados los posibles problemas relacionados con la interpretación de pruebas de variación de presión derivados del efecto de la temperatura, u ocasionados por procesos operativos o efectos de pozo en un yacimiento petrolero. Estos tienen que ver principalmente con la profundidad a la que se coloca la herramienta que mide la presión y la temperatura, problemas ocasionados por cambios en la temperatura debidos a los cambios de gasto necesarios para generar impulsos de presión. Estos problemas pueden llegar a ser algo común en las pruebas de variación de presión, sin embargo, existe poca bibliografía científica en español que aborden dichos problemas, por esta razón, en el siguiente trabajo se intentará clarificarlos.

25.2 Pruebas de variación de presión

La mezcla de hidrocarburos que se encuentra en los yacimientos muestra un comportamiento multifásico en un amplio rango de presiones y temperaturas. Entre las fases más importantes que se presentan en el yacimiento son:

- Fase líquida como el aceite y los condensados
- Fase gaseosa como el gas natural

En el análisis e interpretación de las pruebas de variación de presión, es necesario utilizar propiedades físicas de la mezcla de hidrocarburos, tales como la viscosidad (μ_o), el factor de volumen de la fase (B), la compresibilidad (c) y la densidad (ρ) de los fluidos. Propiedades que dependen de la composición de la mezcla y de las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentre el yacimiento. Sin embargo, es práctica común considerar que el proceso de producción desde el yacimiento y hasta los disparos del pozo, se realiza bajo condiciones de flujo isotérmico.

El proceso general para realizar una prueba de variación de presión consiste en bajar una sonda de presión-temperatura dentro de la tubería de producción; cuando la sonda está colocada a la profundidad de interés, también conocida como la última estación, se deja fija para iniciar con cambios de estrangulador en la superficie, ya sea con la apertura del pozo, el cierre del pozo o simplemente cambios de diámetro de estrangulador que generen cambios en la presión.

Las ecuaciones más conocidas que se han desarrollado para modelar la difusión de la presión en el yacimiento consideran que la temperatura es constante, es así, que las propiedades físicas de la mezcla de hidrocarburos tendrían que depender solamente de la presión y de la composición; sin embargo, para resolver la ecuación diferencial (1), se considera que la viscosidad (μ_o), la compresibilidad total (c_T), la permeabilidad (k) y la porosidad (f) no dependen de la presión.

$$\frac{\partial^2 p}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\emptyset \mu_o c_T}{k}\frac{\partial p}{\partial t} \quad \ldots(1)$$

La ecuación (1) se resuelve para distintas condiciones de frontera inicial, y cada conjunto de condiciones permite resolver distintos problemas físicos que se presentan en la explotación de yacimientos.

El presente documento no pretende resolver la ecuación (1), más bien, es entender las consideraciones que se tomaron para resolverla. La que nos interesa en este tema es la que considera un proceso isotérmico en la solución de la ecuación de difusión.

Las pruebas de variación de presión, tal como las conocemos hoy en día, tienen sus raíces en las obras fundamentales de (Muskat, 1942), (van Everdingen and Hurst, 1949), (Theis, 1935), (Horner, 1951), (Miller

et al, 1988), etc. Desde principios de los años 50 se han publicado cientos de artículos para abordar muchas cuestiones, como la necesidad de caracterizar la heterogeneidad lateral y vertical de los yacimientos, las fronteras permeables e impermeables del yacimiento y fracturas hidráulicas. De igual manera, otros problemas que se reconocieron desde los primeros estudios son el almacenamiento a nivel del pozo y el factor de daño en las vecindades de este. A pesar de la gran cantidad de publicaciones, muy pocos trabajos han abordado cuestiones relacionadas con los sensores de presión utilizados para medir datos y el efecto que tiene la temperatura en estos.

Al interpretar datos de variación de presión, suponemos implícitamente que la medición adquirida refleja información de un yacimiento isotérmico, esta suposición generalmente solo se cumple si el medidor de presión se coloca en el nivel medio de los disparos (NMD). Tan solo el calentamiento o enfriamiento por el efecto Joule-Thomson puede generar cambios de temperatura en el fluido. Claramente, las ecuaciones analíticas como la ecuación 1, no están diseñadas para estudiar casos cuando los medidores se colocan más arriba del NMD, lo cual es una práctica frecuente en la toma de información.

La Fig. 25.1 muestra un esquema de la posición ideal que se debería de tener de la sonda de presión-temperatura dentro del pozo, así como los principales componentes en la toma de información para una prueba de variación de presión.

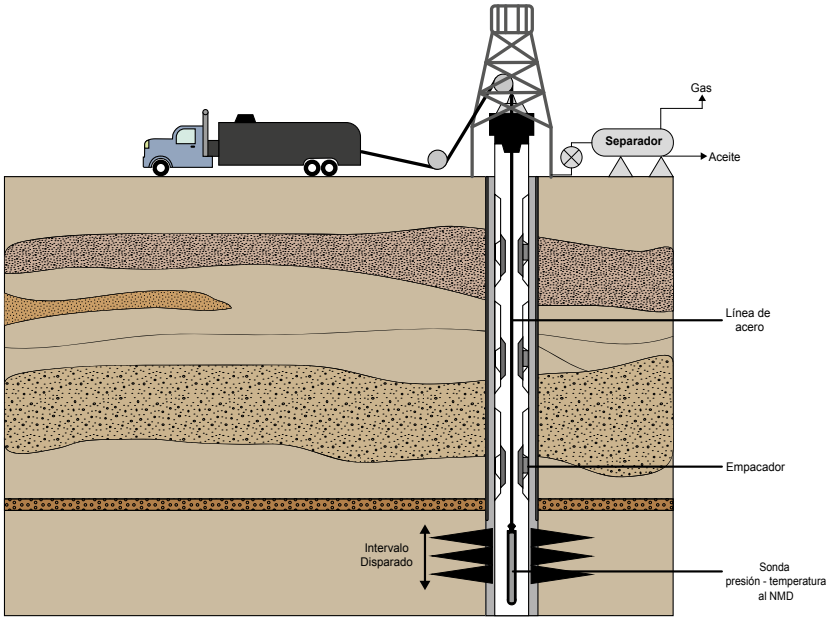


Figura 25.1. Esquema típico. Toma de información con sonda presión-temperatura. (Modificada de Hasan et al, 1997).

25.3 Antecedentes del flujo isotérmico y no isotérmico en el pozo

El flujo en una sola fase en la superficie puede ocurrir para hidrocarburos que tienen una baja presión de saturación y/o cuando se produce a una alta contrapresión en la cabeza del pozo.

El análisis o diseño de pruebas de variación de presión considera que el almacenamiento del pozo es de comportamiento constante o variable. Estos modelos analíticos simplificados no están diseñados para interpretar completamente los fenómenos físicos asociados con el transporte de momento y energía de los fluidos. En consecuencia, el comportamiento de la dinámica del pozo influye en los datos iniciales de presión y a menudo no se comprenden correctamente.

Si bien se han logrado grandes avances en el desarrollo de modelos analíticos para el flujo en yacimientos de mayor complejidad, el trabajo para comprender el flujo transitorio de temperatura del fluido en el pozo acaba de comenzar. Por ejemplo, los modelos de Hasan (1994,1995) y Xiao (1994) arrojan hallazgos sobre el comportamiento físico de la redistribución de las fases dentro del pozo durante una prueba de incremento de presión. Estos estudios solo consideran que el pozo está en estado isotérmico, aunque Hasan (1994) utiliza un perfil de temperatura del fluido más realista al inicio del cierre del pozo.

Por otra parte, se han desarrollado modelos para comprender el comportamiento general del flujo de fluido transitorio durante las condiciones de flujo y cierre en un sistema acoplado (pozo-yacimiento): los que involucran un pozo isotérmico (Winterfeld,1989), (Almehaideb,1989) y los que involucran sistemas no isotérmicos (Miller,1980), (Stone, 1989).

Más recientemente, se ha documentado sobre un enfoque de modelado híbrido (Kabir, 1996) para simular un flujo monofásico de gas. En esta formulación, el flujo en el pozo se modela numéricamente, mientras que el del yacimiento se modela analíticamente. Extendemos el mismo enfoque en este trabajo para modelar el flujo de aceite en una sola fase.

a) Efecto de la posición de la sonda de presión-temperatura en la interpretación de pruebas de presión

La temperatura es necesaria para estimar las propiedades de los fluidos mediante ecuaciones y/o correlaciones, la que se puede obtener mediante medición directa con herramientas en agujero descubierto, es decir, con el uso de manómetros electrónicos conocidos como sondas de presión-temperatura que se bajan dentro de la tubería y llegan hasta el fondo de pozo. Si no se dispone de mediciones de temperatura para la formación de interés, esta puede ser estimada usando un gradiente de temperatura conocido o estimado para la región. Los gradientes de temperatura típicos están entre 1 y 2 [°F/100 pie] de profundidad (Levorsen, 1967).

La profundidad de colocación de la sonda de presión-temperatura en el pozo tiene un papel muy importante a la hora de hacer la medición de los datos para la posterior interpretación de las pruebas. Kabir, en 1998, generó casos sintéticos del comportamiento de la presión mediante un simulador bifásico, para distintas posiciones de la sonda.

En el primer caso, el flujo bifásico domina totalmente los 4475 [pie] de longitud del pozo; y en el otro, el flujo bifásico está confinado en la parte superior del pozo cuya longitud total es de 11500 [pie]. El petróleo producido es altamente bajosaturado.

En la Fig. 25.2, la gráfica muestra el comportamiento de una prueba de incremento de presión (rojo) y el comportamiento de temperatura (amarillo), después de un periodo de flujo de 350 [h]. En este caso, el medidor de presión temperatura fue colocado 1400 [pie] arriba del NMD, el pozo es de alta productividad con una permeabilidad k= 7000 [md].

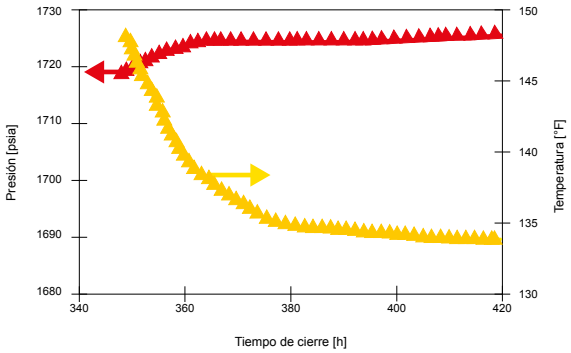


Figura 25.2. Simulación de un incremento de presión (rojo) y temperatura (amarillo), con medidor de presión a 1400 [pie] por encima del NMD (Modificada de C.S. Kabir, 1998).

En la Fig. 25.3, se muestra el comportamiento de la presión (rojo) y el característico descenso en la función derivada (azul), provocado por el almacenamiento térmico en el pozo. Esta función es calculada con algoritmos numéricos donde intervienen solo las variables de presión y gasto del pozo para cada intervalo. Con su cálculo e interpretación se obtienen variables como el almacenamiento (C) y la permeabilidad (k). El comportamiento en la función derivada entre el tiempo 1 y 10 cae y puede confundirse a menudo con el comportamiento típico de un yacimiento de doble porosidad, a pesar de que la simulación del caso se realizó con un modelo de yacimiento radial homogéneo y la respuesta correcta estaría dada por la línea recta (negro). Esto demuestra claramente que la correcta colocación del sensor de presión es esencial para evitar un diagnóstico erróneo, ya que, como se comentó, la respuesta correcta está dada por la línea horizontal en negro.

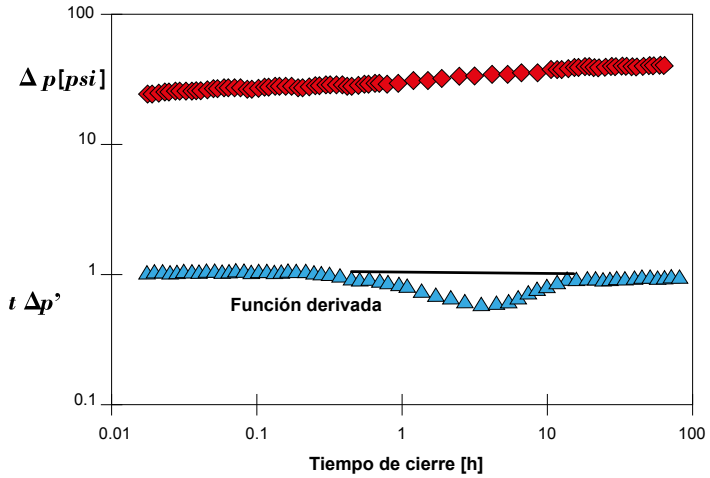


Figura 25.3. Gráfica de diagnóstico que muestra la distorsión de la derivada por efecto térmico (Modificada de C.S. Kabir, 1998).

Un segundo ejemplo es el que se muestra en la Fig. 25.4; en este caso, la sonda de presión-temperatura fue colocada a distintas profundidades incluyendo como caso extremo el cabezal del pozo, luego a 5000 [pie] y 3500 [pie] por encima del nivel medio de los disparos (NMD), finalmente se colocó en el NMD.

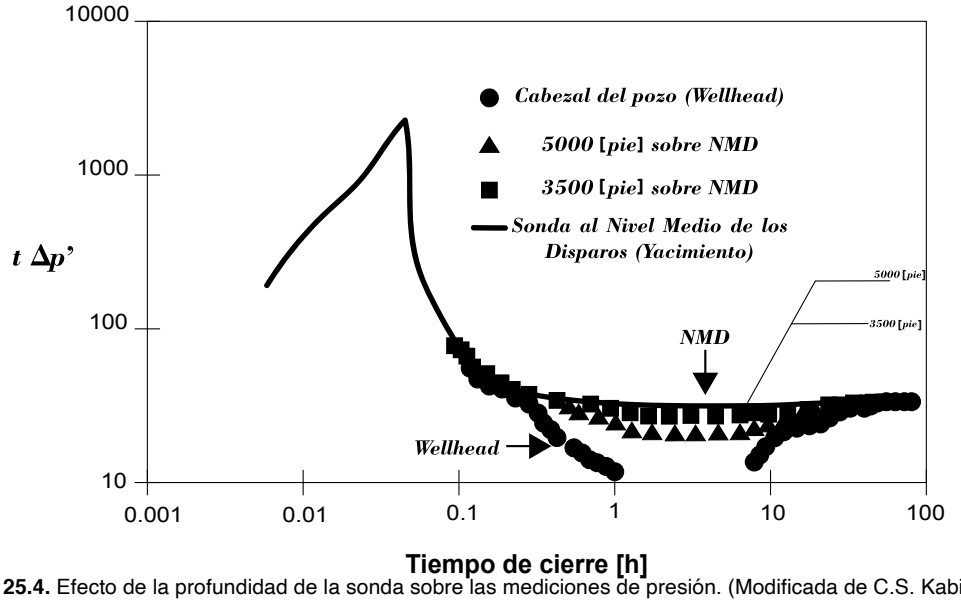


Figura 25.4. Efecto de la profundidad de la sonda sobre las mediciones de presión. (Modificada de C.S. Kabir, 1998).

Se deben considerar las consecuencias que tiene la toma de información de datos de presión transitorios mediante la colocación de la sonda de presión-temperatura a una profundidad arbitraria. En muchas ocasiones, la terminación del pozo o las restricciones físicas, como tapones formados por hidratos, parafinas o asfáltenos, impiden que la sonda llegue hasta el NMD o lo más cerca de esta. La base teórica para colocar el sensor lo más cerca del NMD se deriva de lograr una condición isotérmica o casi isotérmica del pozo.

Sin embargo, se han identificado los efectos térmicos como un factor importante que tiene relación con la colocación de la sonda para medir datos de presión inequívocos. Cuanto más lejos esté la sonda del NMD, mayor será la distorsión. Es así como la máxima distorsión se produce en la cabeza del pozo, incluso para el caso de que solo se tenga producción de líquido (una fase) en todo el pozo. Es importante mencionar que las simulaciones para explorar los efectos térmicos solo se hicieron con el modelo de yacimiento homogéneo.

Una conclusión derivada de la presente discusión radica en la importancia de planear previamente dónde se colocará la sonda, sobre todo cuando existen restricciones conocidas en el fondo del pozo. Con el simulador pozo/yacimiento para pruebas de presión en pozo productores de aceite desarrollado por Hasan (1997), se pueden hacer las simulaciones previas para identificar el grado de distorsión inducida térmicamente que se esperaría en una prueba determinada y derivado de esto, obtener información sobre las características del medidor de presión requerido. Por otra parte, en ausencia de restricciones en el fondo del pozo, los sensores deberían colocarse por debajo de los disparos para reducir al mínimo los problemas inducidos por los efectos térmicos.

Adicionalmente, Kabir (1*988*) comenta que mientras mayor sea la diferencia de temperatura entre el cabezal del pozo y el yacimiento, el efecto térmico sobre los datos medidos con el sensor será más grande.

b) Efectos ocasionados por el gasto de producción en la interpretación de una prueba de presión

Como se ha mencionado, en el análisis e interpretación de las pruebas de variación de presión es necesario utilizar propiedades físicas del hidrocarburo, las cuales dependen de la composición de la mezcla, así como de la temperatura y la presión. Ahora, se discute el efecto que tienen los cambios de la temperatura sobre las mediciones de presión, como efecto de los cambios de producción (gastos) del pozo.

Es decir, se verá el efecto que tiene la productividad o gastos de producción sobre las mediciones de presión en yacimientos con un alto índice de productividad y como es el resultado del desplazamiento de los fluidos del yacimiento al pozo. En pozos productores de petróleo con un alto índice de productividad, la cantidad de movimiento de fluido puede causar oscilaciones de corta duración (generalmente menos de un minuto por ciclo) que decaen rápidamente.

Además de las oscilaciones en la presión, otro efecto que se debe tomar en cuenta, y que es también un derivado del gasto de producción, es el almacenamiento térmico que se origina en el espacio anular como resultado de la producción.

En climas en los que la temperatura entre el día y la noche es contrastante, tiene un efecto negativo en la boca del pozo ya que las fluctuaciones de temperatura diurnas pueden causar oscilaciones irregulares con un período de 24 horas. De las principales variables, la conductividad térmica del fluido en el espacio anular juega un papel clave en la retención de calor y, por lo tanto, en la temperatura de la cabeza del pozo (WHT). Este fenómeno de absorción y desabsorción de calor se le nombró “almacenamiento térmico” y tiene que ver con los materiales de las condiciones mecánicas del pozo (estado mecánico del pozo). Se ha detectado que un periodo largo de almacenamiento térmico se ocasiona por gastos bajos de producción.

Caso de estudio

Para analizar este efecto, Hasan (1997) desarrolló un simulador acoplando el yacimiento y el pozo en un solo sistema, y estudió el comportamiento del flujo de petróleo en una sola fase en el pozo.

Para tomar en cuenta los efectos por transporte de calor se presentan dos casos. El primero es un pozo terrestre en donde el transporte de calor se da en el espacio anular, y el segundo es un pozo marino en donde este se da debido al entorno.

1) El pozo se modela numéricamente y se considera que se conservan la masa, el momento y la energía del fluido, mientras que el flujo del fluido en el yacimiento es tratado analíticamente. El transporte de energía ocurre por conducción a través de las tuberías, el revestimiento de cemento y el yacimiento. Sin embargo, los mecanismos de transporte de calor tanto conductivos como convectivos son a través del fluido en el espacio anular.
2) Se modela numéricamente para un pozo marino y se consideran las pérdidas de calor que se pueden presentar a través del agua de mar y el aire.
   Un análisis de sensibilidad muestra que la pérdida de calor por el agua de mar se vuelve significativa para las tuberías sumergidas a más de 600 [m] de largo, pero es despreciable para tuberías sumergidas de menor longitud, esto es debido al corto tiempo de residencia del fluido. Por otra parte, en un pozo desviado tiene mayor pérdida de calor que un pozo vertical si ambos estuvieran en el mismo ambiente.

25.4 Análisis de sensibilidad

Se explora la sensibilidad de ciertos parámetros clave sobre el comportamiento transitorio de la presión y la temperatura tanto en la boca como en el fondo del pozo.

La Fig. 25.5 muestra el efecto del gasto de producción sobre la presión en la cabeza del pozo (WHP), la temperatura en la cabeza del pozo (WHT) y la presión en el fondo del pozo (BHP). Si bien la BHP muestra la tendencia suave esperada, la WHP a tiempos cortos no muestra lo mismo.

El aumento de la WHT con un gasto más grande es el resultado de una mayor entalpía de fluido asociada.

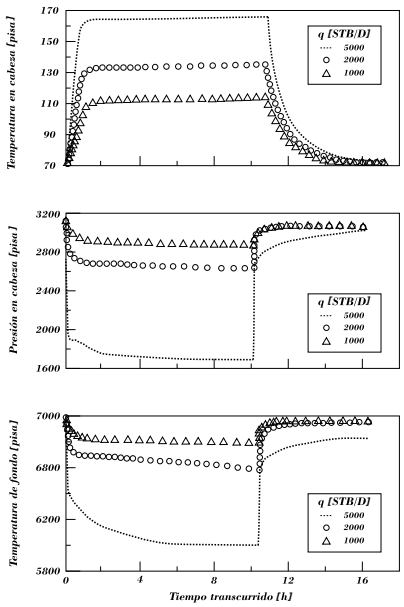


Figura 25.5. El aumento en el gasto de producción incrementa la temperatura en la cabeza del pozo. (Modificada de Hasan et al, 1997).

El comportamiento en la temperatura mostrado en la Fig. 25.5, es una consecuencia directa del almacenamiento térmico, durante una prueba de decremento o durante la prueba de incremento de presión. En la Fig. 25.6 se observa mejor el comportamiento, ya que, la función derivada de presión amplifica los efectos de medición de la presión mediante la comparación de las curvas para los periodos de cierre del pozo considerando los datos de la WHP. Los datos asociados a un menor gasto presentan una mayor distorsión del comportamiento ideal de la derivada, esto debido a que la duración del almacenamiento térmico es mayor.

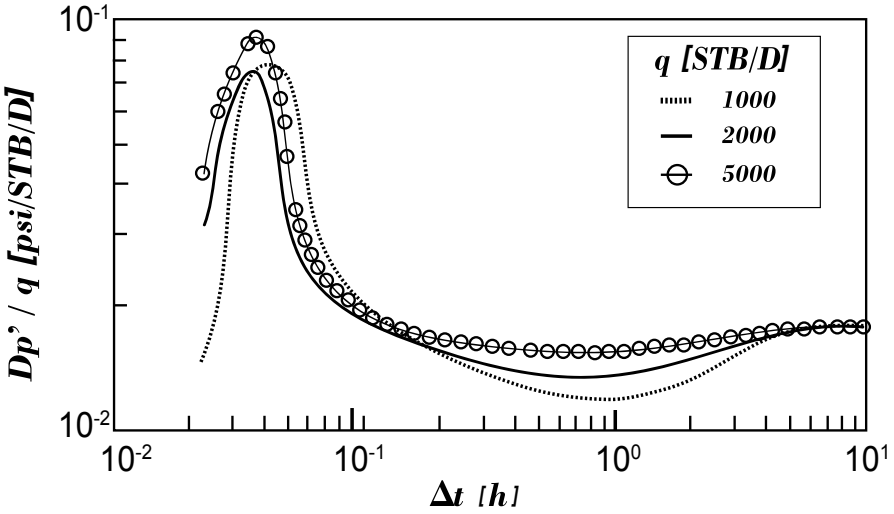


Figura 25.6. Comportamiento de la derivada de tres periodos de cierre, mostrando la distorsión por efecto térmico (Dependiente del gasto). (Modificada de Hasan et al, 1997).

25.5 Conclusiones

Las ecuaciones analíticas diseñadas a temperatura constante, utilizadas para la interpretación de datos en las pruebas de presión, tienen limitaciones cuando el proceso no es isotérmico, como ocurre cuando los medidores son colocados más arriba del NMD o existen efectos como el de Joule-Thomson.

Uno de los aspectos prácticos más importantes para la correcta medición de los datos de presión, es la ubicación de la sonda: cuanto más lejos del NMD mayor será la distorsión. Sin embargo, en la práctica existen impedimentos mecánicos y/o físicos en el pozo, como tapones formados por hidratos, parafinas o asfáltenos, los cuales impiden que la sonda llegue hasta la NMD.

Los efectos derivados del gasto de producción generan distorsiones en la toma de datos para una prueba de presión, en virtud de los cambios en la temperatura por el fluido caliente que sale del yacimiento. Este fenómeno es conocido como almacenamiento térmico. En esta disertación podemos observar una distorsión respecto al comportamiento ideal de la función derivada.

25.6 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Qué temas son cruciales en el estudio de los cambios de temperatura en las pruebas de presión de los yacimientos petroleros?

   a) Los efectos de la temperatura en las pruebas de presión, la variación de la temperatura y los gradientes de temperatura en distintos Plays.
   b) Los aspectos operativos y efectos del pozo relacionados con la profundidad en la que son medidos y cómo varían durante el proceso.
   c) El estudio de las sondas de presión-temperatura.
   d) Los problemas que pueden surgir en la interpretación de pruebas de presión derivados de los posibles efectos involucrados.

2. ¿Cuáles son algunas de las propiedades necesarias para el análisis e interpretación de las pruebas de variación de presión?

   a) Propiedades químicas, físicas y volumen de la fase (B).
   b) Compresibilidad (c), densidad (ρ) y propiedades químicas del hidrocarburo.
   c) Propiedades físicas de la mezcla, propiedades dependientes de la composición de la mezcla y condiciones de presión y temperatura del yacimiento.
   d) Propiedades que dependen de la composición de la mezcla y de las condiciones de presión y temperatura del yacimiento.

3. ¿Qué propiedad de la mezcla de hidrocarburos es constante, de conformidad con las ecuaciones más conocidas para modelar la difusión de la presión en el yacimiento?

   a) Temperatura
   b) Presión
   c) Viscosidad
   d) Compresibilidad total (c_T)

4. Al interpretar datos de variación de presión, suponemos, implícitamente, que la medición lograda refleja información de un yacimiento isotérmico. ¿Cuándo es cumplida esta suposición?

   a) Cuando el medidor de presión es colocado en el Nivel Inferior de los Disparos (NID).
   b) Cuando el medidor de presión es colocado en el Nivel Medio de los Disparos (NMD).
   c) Cuando el medidor de presión es colocado en el Nivel Superior de los Disparos (NSD).
   d) Cuando la temperatura al nivel de los disparos no varía horizontalmente.

5. ¿Cuáles son los gradientes de temperatura típicos conforme a la profundidad, según Levorsen?

   a) 1 y 2 [°F / 100 pie]
   b) 1.5 y 2 [°F / 100 pie]
   c) 1 y 3 [°F / 100 pie]
   d) 2 y 3 [°F / 100 pie]

6. ¿Qué factor es el causante del característico descenso en la función derivada?

   a) El almacenamiento térmico
   b) El gradiente de temperatura
   c) La presión del yacimiento
   d) El tiempo en escala logarítmica

7. ¿En qué posición de la sonda de presión-temperatura aumenta la distorsión en la toma de datos?

   a) El cabezal del pozo
   b) El nivel medio del pozo (NMP)
   c) El nivel medio de los disparos (NMD)
   d) La profundidad máxima del pozo

8. ¿A qué profundidad del punto donde es colocada la sonda de presión-temperatura ocurre la mayor distorsión en la adquisición de datos?

   a) En el cabezal del pozo
   b) En el nivel medio del pozo (NMP)
   c) En el nivel medio de los disparos (NMD)
   d) En la profundidad máxima del pozo

9. ¿En qué modelo han sido realizadas las simulaciones para explorar los efectos térmicos?

   a) Yacimiento heterogéneo
   b) Yacimiento isotérmico
   c) Yacimiento isotrópico
   d) Yacimiento homogéneo

10. ¿A qué profundidad deberían colocarse los sensores para reducir al mínimo los problemas inducidos por los efectos térmicos?

    a) Al nivel medio de los disparos (NMD)
    b) En el cabezal del pozo
    c) Por debajo de los disparos
    d) A cualquier profundidad

11. ¿En qué circunstancia el efecto térmico sobre los datos medidos con el sensor será más grande?

    a) Entre mayor sea la diferencia de temperatura entre el cabezal del pozo y el yacimiento.
    b) Entre menor sea la diferencia de temperatura entre el cabezal del pozo y el yacimiento.
    c) Entre mayor sea la diferencia de presión entre el cabezal del pozo y el yacimiento.
    d) Entre menor sea la diferencia de presión entre el cabezal del pozo y el yacimiento.

12. ¿Qué puede generar el movimiento de los fluidos en pozos con alto índice de productividad?

    a) Oscilaciones de corta duración que decaen rápidamente
    b) Oscilaciones de larga duración que decaen rápidamente
    c) Oscilaciones de larga duración que no decaen
    d) Oscilaciones de corta duración que decaen lentamente

13. ¿Dónde se origina el efecto del almacenamiento térmico?

    a) En el fondo del pozo
    b) A lo largo del pozo
    c) En el espacio anular
    d) En el nivel medio de los disparos (NMD)

14. ¿Cuáles son los casos que presenta Hassan (1997) para el estudio del efecto del almacenamiento térmico?

    a) Un pozo costa afuera en donde el transporte de calor se da en el espacio anular y un pozo costa afuera en donde el transporte se ha debido al entorno marino.
    b) Un pozo terrestre en donde el transporte de calor se da en el espacio anular y, el segundo un pozo costa afuera en donde el transporte se da debido al entorno marino.
    c) Dos pozos terrestres en donde el transporte de calor se da en el espacio anular, debido al entorno.
    d) Dos pozos marinos en donde el transporte de calor se da en el espacio anular, debido al entorno marino.

15. ¿Por qué medio ocurren los mecanismos de transporte de calor en los casos presentados por Hassan (1997)?

    a) A través del fluido en el espacio anular
    b) A través del fluido en la tubería de producción
    c) A través de las tuberías de revestimiento
    d) A través del cemento

16. ¿A partir de qué profundidad se vuelve significativa la pérdida de calor por agua de mar en las tuberías sumergidas, de acuerdo con el análisis de sensibilidad en los casos presentados por Hassan (1997)?

    a) 500 [m]
    b) 600 [m]
    c) 650 [m]
    d) 800 [m]

17. ¿De dónde resulta el aumento de la temperatura en el cabezal del pozo cuando existe un gasto mayor?

    a) Como resultado de una mayor entalpía de fluido asociada
    b) Como resultado del gradiente de temperatura
    c) Como resultado de la presión de fondo
    d) Como resultado de una menor entalpía de fluido asociada

18. ¿Cuándo presentan los datos obtenidos con las sondas una mayor distorsión del comportamiento ideal de la derivada?

    a) Cuando los datos están asociados a un menor gasto
    b) Cuando los datos están asociados a un mayor gasto
    c) Cuando los datos están asociados a un gasto constante
    d) Cuando los datos están asociados a un gasto variable

19. ¿Qué efectos son los que amplifica la función derivada?

    a) Los efectos de medición de la temperatura
    b) Los efectos del almacenamiento térmico
    c) Los efectos de medición de la presión
    d) Los efectos por la posición de las sondas

20. ¿En qué escenario ocurre la mayor pérdida de calor, suponiendo las mismas condiciones ambientales?

    a) En un pozo vertical
    b) En pozo desviado tipo j
    c) En un pozo desviado tipo s
    d) En un pozo horizontal

21. ¿Cuáles son los efectos derivados del gasto de producción que deben de tomarse en cuenta en la interpretación de los datos obtenidos en las pruebas de variación de presión?

    a) Oscilaciones en la presión y temperatura
    b) Presión, viscosidad (μ) y compresibilidad total (cT)
    c) Oscilaciones en la presión y almacenamiento térmico
    d) Gradientes de presión y profundidad de la sonda

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Cuál es el proceso de una prueba de variación de presión?
2. ¿Cuál es la ecuación diferencial para la difusión de la presión?
3. ¿Por qué es importante la correcta colocación del sensor de presión en la toma de datos?
4. ¿Qué es el almacenamiento térmico?

5. ¿A qué se debe que los datos asociados a un menor gasto presenten una mayor distorsión del comportamiento ideal de la derivada?
6. ¿Cómo es determinada la profundidad a la cual debe ser colocada una sonda de presión-temperatura)?
7. ¿Qué efectos produce la profundidad de colocación de la sonda en el pozo?
8. ¿Cuáles son los comportamientos de una prueba de incremento de presión y de la temperatura después de un periodo de flujo de más de 300 [h]?
9. ¿Qué representa cada componente de la ecuación diferencial?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. d)	9. d)	17. a)
2. c)	10. c)	18. a)
3. a)	11. a)	19. c)
4. b)	12. a)	20. d)
5. a)	13. c)	21. c)
6. a)	14. b)	
7. c)	15. a)	
8. a)	16. b)	

Respuestas a las preguntas abiertas.

1. Básicamente, consiste en bajar una sonda de presión-temperatura dentro de la tubería de producción y cuando la sonda está colocada a la profundidad de interés, también conocida como la última estación, se deja fija para iniciar con cambios de estrangulador en la superficie, ya sea con la apertura del pozo, el cierre del pozo o simplemente cambios de diámetro de estrangulador que generen cambios en la presión.
2. $\frac{\partial^2 p}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\phi \mu_o c_T}{k}\frac{\partial p}{\partial t}$
3. Es importante para no tener una distorsión en los datos generados. La respuesta correcta está dada por la línea horizontal en negro que se puede apreciar en dicha figura.
4. Es un fenómeno de absorción y desabsorción de calor y tiene que ver con los materiales de las condiciones mecánicas del pozo (Estado mecánico del pozo).
5. Esto debido a que la duración del *almacenamiento térmico* es mayor.
6. La sonda se debe colocar idealmente hasta el nivel medio de los disparos (NMD), ya que, cuanto más lejos esté más distorsión se generará en los datos, sin embargo, hay ocasiones en que tenemos obstrucciones en el pozo, como tapones formados por hidratos, parafinas o asfaltenos. Si ese es el caso, la sonda se debe colocar a la profundidad más cercana del NMD.
7. Cuanto más lejos esté la sonda del NMD, mayor será la distorsión. La mayor distorsión se produce en la cabeza del pozo incluso para el caso de que sólo se tenga producción de líquido (una fase) en todo el pozo.
8. El Comportamiento presenta las siguientes características:

a. La tendencia de la presión para la prueba de incremento se mantiene casi constante con una pendiente suave positiva.

b. Para el caso de la temperatura, después de un periodo de flujo de 350 [h] se aprecia un descenso brusco en las primeras 20 [h], y posteriormente la tendencia de la presión se mantiene constante.

9. La viscosidad del aceite (μ_o), la Compresibilidad Total (c_T), la permeabilidad (k), la porosidad (f), tiempo (t), presión (p), radio (r).

25.7 Referencias bibliográficas

1. Hasan, A. R. and Kabir, C. S. (1997). "Development and Application of a Wellbore/Reservoir Simulator for Testing Oil wells", SPE Formation Evaluations,
2. Hasan, A.R. and Kabir, C.S. (1995). "A Mechanistic Approach to Understanding Wellbore Phase Redistribution," *In Situ* **19**, No. 2, 155.
3. Hasan, A.R. and Kabir, C.S. (1994). "Modeling Changing Storage During a Shut-in Test," *SPEFE* (December 1994) 279.
4. Kabir, C. S. and Hasan, A.R. (1988). "Does Gauge Placement Matter in Downhole Transient-Data Acquisition", SPE Reservoir Evaluation & Engineering.
5. Xiao, J.J., *et al.* "Modeling and Analyzing Pressure Buildup Data Affected by Phase Redistribution in the Wellbore," paper SPE 26965 presented at the 1994 SPE Latin American/Caribbean Petroleum Engineering Conference, Buenos Aires, Argentina, 27–29 April.

Capítulo 26

Termodinámica y Seres Vivos: – El Estudio del Metabolismo – de los Dinosaurios

Rosalía Guerrero Arenas,
Eduardo Jiménez Hidalgo

Sumario

26.1 Introducción
26.2 Metabolismo y su relación con la termodinámica
26.3 Evolución y termodinámica
26.4 Metabolismo de los dinosaurios
26.5 Conclusiones
26.6 Autoevaluación
26.7 Referencias

Sumario

En este capítulo se dan a conocer y se integran los conceptos básicos de la termodinámica de los seres vivos, específicamente los relacionados con el metabolismo y se revisan algunos casos de estudio, ejemplificados con dinosaurios, a partir del estudio del metabolismo de organismos actuales.

26.1 Introducción

Si la termodinámica se define como el estudio de la energía, las formas de energía y sus transformaciones, ¿tendrá algo que ver con los seres vivos? La respuesta es sí, y mucho. Básicamente, las razones de cómo funcionamos, nos movemos, respiramos o incluso, cómo morimos, se encuentran en las relaciones y los procesos energéticos de nuestro cuerpo.

El objetivo de este capítulo es dar a conocer e integrar los conceptos básicos de la termodinámica de los seres vivos, específicamente los relacionados con el metabolismo y revisar algunos casos de estudio, ejemplificados con dinosaurios, a partir del estudio del metabolismo de organismos actuales. Si el lector está interesado en ahondar en este tema, le sugerimos revisar las referencias bibliográficas mencionadas en este capítulo.

26.2 Metabolismo y su relación con la termodinámica

La termodinámica del siglo XIX consideraba solamente sistemas simples en completo equilibrio. Los seres vivos son estructuras complejas que no pueden explicarse en términos de la termodinámica clásica, por lo que se tuvo que generar un cuerpo teórico sobre el conocimiento de sistemas que no se encuentran en equilibrio.

En su versión original básica, la segunda ley de la termodinámica establece que la entropía (desorden atómico o molecular; explicado en 26.2.1) aumenta inevitablemente en cualquier sistema aislado, pero los seres vivos mantienen y elaboran organizaciones complejas atómicas y moleculares a lo largo del tiempo (Schneider y Sagan, 2005). En los últimos cincuenta años, se ha desarrollado la disciplina conocida como "Termodinámica del no equilibrio" (TNE, por sus siglas) la cual aborda el estudio de los sistemas de no equilibrio. Los sistemas de no equilibrio existen a cierta distancia del equilibrio termodinámico, algunos ejemplos de este tipo de sistemas son los cumulonimbos (nubes verticales formadas de manera interna por una columna de aire húmedo y cálido que se eleva en forma de espiral rotatoria), los remolinos y los seres vivos. Por lo tanto, el estudio de la termodinámica de los organismos es más complejo de lo que se plantea en la termodinámica clásica.

26.2.1 Conceptos básicos

Antes de explicar qué es el metabolismo y su relación con la termodinámica, realizaremos un recuento de los conceptos más importantes que servirán como preámbulo al tema principal.

Un **sistema** es definido como una parte limitada del universo, estos límites excluyen al sistema del resto del universo. El sistema se considera **cerrado** si puede intercambiar energía con sus alrededores, pero no puede intercambiar materia; esto es, que los límites de los sistemas cerrados son impermeables a la materia (Haynie, 2008). Un ejemplo de sistema cerrado es la Tierra, ya que nuestro planeta recibe continuamente energía del Sol, pero no puede intercambiar materia con su alrededor (*Ibid.*, 2008). Por el contrario, si el sistema puede intercambiar materia con su alrededor, se considera **abierto**. Cualquier animal puede considerarse un ejemplo de sistema abierto, ya que respira y exhala materia, de hecho, todos los organismos que han existido (unicelulares o multicelulares, desde bacterias hasta vertebrados) se

consideran sistemas abiertos (Haynie, 2008), ya que intercambian materia y energía con su ambiente (Lurié y Wagensberg, 1979), y son capaces de acumularlas (Popovic, 2017). Un tercer tipo de sistemas son los **aislados**, sus límites no permiten intercambiar ni materia ni energía; el sistema es constante con respecto a su composición y energía (Haynie, 2008).

Las dos leyes de la termodinámica limitan a los procesos en la Naturaleza. La **primera ley de la termodinámica**, también conocida como la ley de la conservación de la energía, establece que ésta es constante, no se crea ni se destruye (Figura 26.1). En los seres vivos esta ley se mantiene, por ejemplo, si la hoja de una planta recibe energía luminosa del Sol, la suma de los diferentes tipos de energía en los que se convierte es la misma que absorbe.

La **segunda ley de la termodinámica** establece que el intercambio de energía incrementa la entropía del universo (Urry *et al.*, 2017). Esta ley implica que las conversiones de energía son ineficientes, ya que una cantidad de ésta se pierde como calor (Figura 26.1). Por lo tanto, cada unidad de energía que entra al ecosistema eventualmente sale en forma de calor.

El término **entropía** refiere a una medida del desorden en un sistema. Comúnmente se usa el análogo de un cuarto desordenado o una pila de documentos en un escritorio. Sin embargo, el "desorden" es una definición específica molecular relacionada con la cantidad de energía dispersa en un sistema, y cuántos diferentes niveles de energía están presentes (Urry *et al.*, 2017). Este desorden es generado por el movimiento térmico de las partículas; debido a que es tan dispersa, se vuelve inutilizable (Hillis *et al.* 2014). La entropía permite cuantificar la irreversibilidad de un proceso termodinámico (Lemons, 2013). La segunda ley impone restricciones y simetrías en la forma en que ocurren los procesos: lo que se rompe no se "desrompe", lo que se mezcla no se "desmezcla" y lo que envejece, nunca rejuvenece (Romero Rochín, 2017). Una consecuencia de la segunda ley es que implica que el paso del tiempo tiene dirección, es decir, el pasado y el futuro se precisan por la irreversibilidad (Romero Rochín, 2016).

La **energía** es la capacidad de realizar un trabajo (Cereijido, 2009). Por otro lado, un **proceso** es cualquier cambio de materia, energía o información en un sistema; asimismo, es la secuencia temporal de las diversas estructuras de un sistema. Un proceso es cualquier cambio de estructura, una función es un cambio que tiene cierto sentido, coherencia u orden (*Ibid.*, 2009).

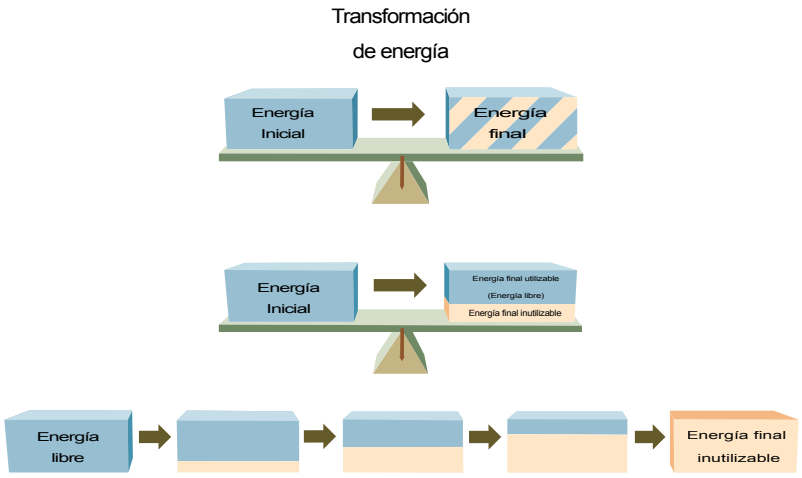


Figura 26.1. Representaciones de las leyes de la termodinámica en sistemas cerrados. En la primera balanza (de arriba a abajo) se representa a la primera ley, la cual enuncia que la energía no se destruye ni se crea. En la segunda balanza (la de en medio) se representa a la segunda ley, la cual enuncia que una transformación no cambia la cantidad total de energía, pero después de esta transformación, la cantidad de energía libre es menor a la energía inicial. En la tercera balanza (la última) se representa que la energía libre decrece conforme ocurren diversas transformaciones, mientras que la energía inutilizable aumenta; este fenómeno representa el incremento de la entropía (Modificado de Hillis et al. 2014).

La **vida** significa mantenerse alejado del equilibrio termodinámico. Los organismos al extraer energía de su entorno disminuyen la entropía, pero aumentan la entropía a su alrededor. Así, la **muerte** puede explicarse en relación con la termodinámica: si se aísla un sistema vivo, privándole de intercambio de materia y energía, se dirigirá al estado de equilibrio, el cual es sinónimo de muerte biológica (Lurié y Wagensberg, 1979).

El **crecimiento** también puede explicarse en términos termodinámicos. El crecimiento se considera un proceso espontáneo, ya que incrementa la entropía del sistema (en este caso, un organismo). Un incremento de la entropía es consecuencia de la entropía importada y la entropía generada (Figura 26.2). A través del crecimiento, el organismo importa energía y su entropía crece.

$$dS = d_eS + d_iS$$

Figura 26.2. Ecuación de Prigogine. También conocida como la ecuación de balance de la entropía (dS), considera que d_eS y d_iS son cambios en la entropía de un sistema debido al intercambio con los alrededores y por generación interna, respectivamente (Popovic, 2017). d_eS es la variación de la entropía debido a los intercambios de masa y energéticos del sistema con el exterior, y cuyo valor puede ser positivo o negativo; d_iS se refiere a la variación de entropía ocurrida dentro del sistema (García Velarde y Fairen Le Lay, 1980).

26.2.2 El metabolismo como sistema termodinámico

El **metabolismo** (del griego *metabole*, que significa cambio) es la suma de las reacciones químicas que ocurren en los seres vivos (Curtis *et al.*, 2008). El metabolismo es una propiedad emergente de la vida que involucra interacciones ordenadas entre moléculas y cambios en la energía, estos cambios se almacenan o se liberan en uniones químicas.

De manera general, la actividad metabólica tiene como objetivo obtener energía a partir del medio ambiente, así como distintas moléculas. Una **ruta metabólica** inicia con una molécula específica (Figura 26.3), la cual se altera en una serie de pasos definidos, lo que resulta en un producto en particular. Las moléculas intermediarias se denominan “metabolitos”. Cada uno de estos pasos es catalizado por una enzima específica (Urry *et al.,* 2017).

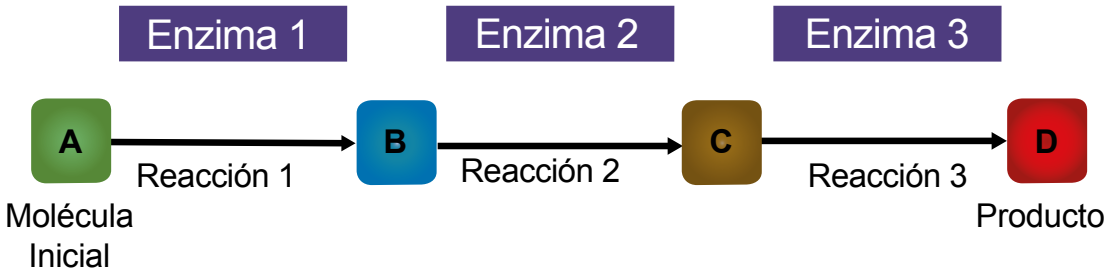


Figura 26.3. Esquema generalizado de una ruta metabólica. Inicia con una molécula inicial, la cual, a través de diversas reacciones catalizadas por enzimas, origina un producto particular (Modificado de Urry et al. 2017).

Si las rutas metabólicas liberan energía rompiendo a las moléculas complejas en compuestos más simples, estos procesos se conocen como **catabolismo (o reaciones catabólicas)**. Un ejemplo es la respiración celular, ya que la glucosa (molécula compleja) se rompe en presencia de oxígeno, formando dióxido de carbono y agua (moléculas más simples). Por el contrario, el **anabolismo (o reacciones anabólicas)** involucra reacciones que consumen energía con el fin de construir moléculas complejas a partir de las simples. Por ejemplo, a partir de aminoácidos (moléculas simples) es posible sintetizar una proteína (molécula compleja). Ambos tipos de reacciones se relacionan, ya que la energía liberada de las reacciones catabólicas puede almacenarse y utilizarse en las reacciones anabólicas (Urry *et al.*, 2017).

Un organismo necesita energía para realizar las actividades diarias. En los seres vivos, la energía se obtiene a través de los alimentos y los productos de su degradación. Los organismos usan la energía de la comida ingerida para moverse, mantener la temperatura corporal o la reproducción, entre otras funciones. Termodinámicamente, los organismos consumen alimentos (con baja entropía) y al procesarlos, se liberan energía y entropía baja al medio circundante. Con el fin de mantener su homeostasis, las células mantienen los gradientes de concentración de diversos iones (K^+, Na^+, Cl^-). Estos parámetros no son iguales a sus alrededores, por lo que -como ya lo mencionamos anteriormente- los seres vivos nunca están en equilibrio termodinámico (Popovic, 2017).

De todos los procesos metabólicos, nos enfocaremos en explicar los mecanismos de los animales vertebrados en mantener su temperatura corporal, la “termorregulación”. Estos procesos involucran diversas reacciones bioquímicas, las cuales requieren energía para proceder (Haynie, 2008). La división más simple señala que hay organismos que pueden generar calor por sí mismos y organismos que obtienen calor del medio que les rodea.

Los animales **endotermos** (como las aves y los mamíferos modernos) tienen la capacidad de generar calor corporal a través de una actividad metabólica (termogénesis). La temperatura se mantiene por un metabolismo constante en las células del cuerpo y por la circulación de la sangre. Son capaces de mantener una actividad continua por periodos largos (como volar o correr), y sus músculos pueden producir energía a largo plazo de manera continua. Por el contrario, los organismos **ectotermos** (como los reptiles actuales) dependen de una fuente externa (como el Sol) para mantener la temperatura de su cuerpo. Los músculos de estos animales permiten mantener una actividad elevada por periodos cortos de tiempo a través de una actividad anaeróbica, pero deben recuperarse durante un periodo de recuperación aeróbica. Aunque en muchos textos se refieren a los endotermos como “de sangre caliente” y a los ectotermos como “de sangre fría”, estos términos no son aceptados formalmente, ya que la temperatura interna de los organismos ectotermos puede ser tan elevada como la de un endotermo.

El costo metabólico para mantener la endotermia es importante en aquellos organismos de tamaño pequeño o que viven en muy bajas o altas temperaturas distintas a las de su cuerpo (Griebeler *et al.*, 2013). La producción activa de calor se genera mediante diferentes actividades metabólicas. Los procesos pueden ser muy costosos en términos energéticos, por ejemplo: a) consumir grandes cantidades de alimento, ya que los organismos necesitan un alto gasto de energía (aproximadamente diez veces más que los ectotermos); b) su actividad respiratoria implica una gran pérdida de agua; c) el tamaño corporal de los endotermos suele ser mayor al de los ectotermos debido a la relación superficie/volumen, ya que un animal pequeño pierde calor más rápido que uno grande; y d) el gasto metabólico de la endotermia implica destinar recursos y energía a las actividades reproductivas, por lo tanto, los organismos tienden a tener menos crías (Eliosa León y Silva Gómez, 2011).

Los ectotermos carecen de mecanismos internos para regular su temperatura, por lo que las estrategias para subir la temperatura incluyen el agrupamiento de individuos para generar calor, exponerse a la radiación solar o en caso contrario, evitarla. Debido a que no invierten energía metabólica para mantener

su temperatura, los ectotermos pueden invertirla en crecimiento y reproducción, otorgándoles una ventaja sobre los endotermos.

La dicotomía entre endotermos y ectodermos, de acuerdo con autores como Grady y colaboradores (2014) es simplista. Hay una tercera categoría de organismos, la cual comprende a los **mesotermos**, como el atún, la tortuga laúd o el equidna. La mesotermia se considera intermedia entre la endotermia y la ectotermia. Estos animales pueden elevar su temperatura de manera interna, y con ello, realizar algunos procesos a mediano o largo plazo, como desplazarse. La variación de su temperatura corporal puede ser de 10ºC o se puede mantener más caliente que el ambiente (Lee, 2015). Este término ha ganado popularidad debido a que en un estudio de 2014 se estableció que algunos dinosaurios pudieron ser mesotermos (Ver sección 26.4).

26.3 Evolución y termodinámica

Se ha manejado que la endotermia permitió que algunos animales (como las aves y los mamíferos) colonizaran nuevos nichos que no eran accesibles a los ectotermos, por lo que representa una ventaja evolutiva (Polymeropoulos *et al.*, 2018). La endotermia permitió a los organismos colonizar ambientes cuyas temperaturas son más extremas, como es el caso de ambientes fríos o en altitudes mayores. Desde el punto de vista evolutivo, los animales endotermos fueron capaces de sobrevivir en condiciones climáticas cambiantes, los cuales fueron frecuentes a lo largo del Cenozoico.

La endotermia apareció en los organismos cuando hubo cambios anatómicos y fisiológicos que permitieran una mayor eficiencia en el funcionamiento de los pulmones, el corazón y el sistema circulatorio, con el objetivo de incrementar la cantidad de oxígeno y su distribución a los tejidos (Eliosa León y Silva Gómez, 2011). Otro cambio pudo ser el incremento en la densidad de las mitocondrias en las células de las vísceras, con lo que se habría reforzado la incipiente endotermia, logrando así un incremento en la catálisis enzimática y el incremento en el calor corporal (*Ibid.*, 2011).

La aparición de estructuras que permitieran el aislamiento térmico fue crucial. Algunos animales tienen en su cuerpo varias capas de material que son capaces de mantener la temperatura. Las plumas, por ejemplo, sirven de aislante del medio externo y permiten mantener una temperatura corporal constante.

La temperatura corporal jugó un papel importante en la evolución de los vertebrados. De acuerdo con Polymeropoulos *et al.* (2018), existen tres posturas que explican la transición de la ectotermia a la endotermia durante la evolución de los vertebrados. La primera menciona que las ventajas termorreguladoras de una temperatura corporal *originan* altas tasas metabólicas, las cuales son suficientes para explicar las ventajas evolutivas. La segunda menciona que una tasa metabólica alta es consecuencia de un incremento en la actividad física, originando una elevada temperatura corporal. La última menciona que un incremento en la temperatura corporal es benéfico para el crecimiento, a la par de reducir la mortalidad.

La adquisición de un metabolismo elevado entre amniotas coincide con un cambio climático global y fluctuaciones ambientales en el límite Pérmico-Triásico. Ello pudo darles una ventaja selectiva para sobrevivir el evento de la extinción, lo cual condujo a la endotermia de los mamíferos (Rey *et al.*, 2017).

26.4 Metabolismo de los dinosaurios

Aunque es difícil saber exactamente cómo era el metabolismo de organismos que ya se extinguieron, existen suficientes pruebas que nos dan pistas de cómo pudo ser. En organismos actuales, si se mide la temperatura corporal o la tasa metabólica es posible determinar si es endotermo. Desafortunadamente, en organismos fósiles en donde no sabemos exactamente cómo funcionaba su fisiología no siempre es

posible. Uno de los grupos más estudiados en el registro fósil para dilucidar como era su metabolismo son los dinosaurios (Figura 26.4).

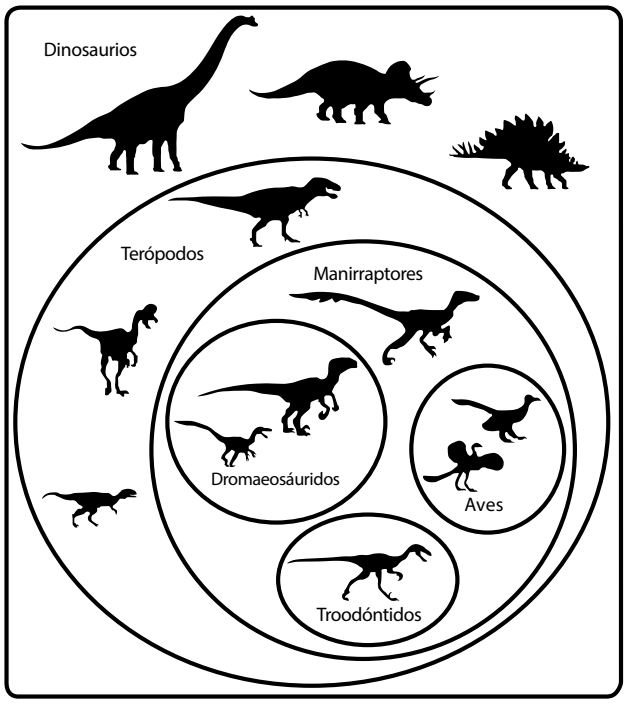


Figura 26.4. *Agrupación de los diversos subgrupos de dinosaurios relacionados con el linaje de las aves. Su representación en forma de diagramas de Venn permite visualizar qué grupos se encontraban dentro de otros. Como se aprecia, las aves, al igual que los troodóntidos y dromaeosáuridos, están incluidos en los manirraptores (Modificado de Alexander, 2015).*

Uno de los métodos para establecer el tipo de metabolismo es analizar la tasa de crecimiento de los animales -es decir, qué tan rápido crecen al tamaño de un adulto- así como la tasa metabólica en descanso. ¿Cómo es posible calcular cuánto crece un dinosaurio? Los investigadores usan los “anillos” del hueso, una serie de canales por los que la sangre y los nervios irrigan a esta estructura. Estos anillos permiten dar una estimación de la edad, ya que estos se forman anualmente, por lo que el tamaño corporal puede relacionarse con la edad del organismo (Balter, 2014). A mayor cantidad de energía que un organismo pueda gastar, es más rápido cuanto puede crecer, así como que tan grande puede ser (*Ibid.*, 2014). Los animales endotérmicos tienen un metabolismo más elevado y tasas de crecimiento mayores que los ectotermos. Hay diferencias significativas en los modos de crecimiento de dinosaurios no avianos que crecen continuamente, con las aves modernas, las cuales crecen hasta después de que se ha alcanzado la madurez sexual.

Otro método es comparar el metabolismo de organismos actuales con los extintos (en este caso, los dinosaurios). Se usan las relaciones empíricas y teóricas entre el crecimiento y una tasa metabólica en descanso -convertida a watts (W)-. En estudios empíricos, se construyen las curvas de crecimiento ontogenético y se determina una tasa máxima de crecimiento para cada especie. La temperatura ambiental se estandariza considerando solamente las tasas de crecimiento de organismos ectotermos en climas tropicales o subtropicales, temperaturas comparables a las que los dinosaurios tenían en el Mesozoico.

Otro método consiste en obtener los isótopos estables de oxígeno en dientes y huesos. En la naturaleza, el oxígeno-16 es más abundante, mientras que el oxígeno-18 es más raro. La proporción de estos dos isótopos depende del lugar donde vivía el animal, así como de su temperatura corporal (Rey *et al.*, 2017).

En el caso de los dinosaurios, existen diversas posturas que los sitúan como organismos endotermos, ectotermos o mesotermos. Una postura que cada vez se acepta más es que, dentro del grupo de los dinosaurios, hubiera representantes endotermos, ectotermos (Figura 26.5) y mesotermos (Grady *et al.*, 2014).

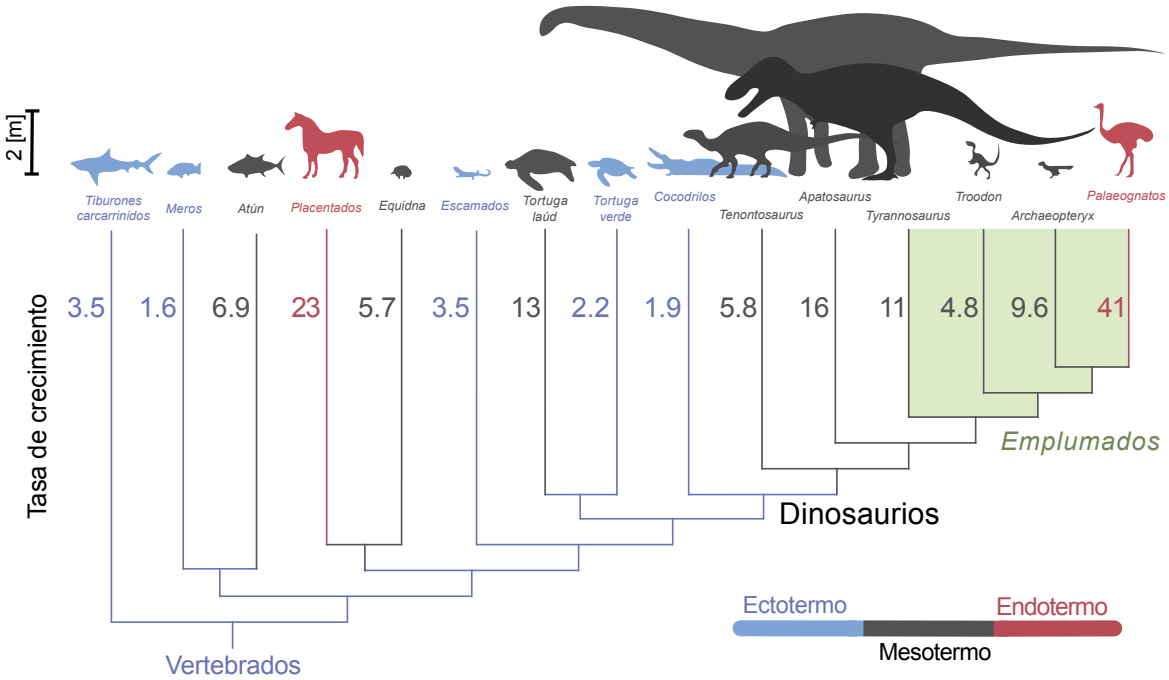


Figura 26.5. Esquema de los diferentes metabolismos exhibidos en distintos vertebrados, incluyendo especies extintas y recientes. Modificado de Grady et al. (2014).

Los dinosaurios de mayor tamaño no necesitan ser endotérmicos para tener una temperatura corporal constante (debido a la relación área/volumen), pero representaría una ventaja para aquellos dinosaurios pequeños como *Compsognathus*, *Velociraptor, Bambiraptor* y *Eosinopteryx*. Ello debido a que los organismos pequeños pierden calor rápidamente, y sus actividades de caza o escape de depredadores serían ineficientes en épocas frías o en la noche (Alexander, 2015).

Otras evidencias que sustentan la hipótesis de que algunos dinosaurios terópodos pequeños pudieron ser endotérmicos incluyen la presencia de estructuras semejantes a plumas en varios terópodos y plumas "verdaderas" en manirraptores. La función de estas estructuras es aislamiento, y solamente los animales endotérmicos necesitan aislarse (*Ibid.*, 2015).

La termodinámica nos indica que los dinosaurios más grandes pudieron ser capaces de retener una parte de su calor corporal debido a su tamaño y su masa corporal (Kirkland, 2007).

26.5 Conclusiones

Los seres vivos, desde el punto de vista termodinámico, difieren notablemente de los objetos inanimados. El que sean sistemas abiertos y de no-equilibrio, obliga a los interesados a considerarlos termodinámicamente como un tipo particular de sistemas. La atracción por algunos grupos biológicos carismáticos, como los dinosaurios, ha generado diversas investigaciones, las cuales buscan esclarecer diversos aspectos de su historia de vida, como su metabolismo. No existe un consenso generalizado que permita a los especialistas proponer la fisiología ni los procesos metabólicos que estos animales pudieron

tener. El estudio termodinámico de los seres vivos, ya sean del pasado geológico o del presente, ofrece un campo de investigación prometedor para los interesados.

26.6 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. Los seres vivos se consideran sistemas:
   a) abiertos.
   b) Aislados.
   c) Cerrados.
   d) Semi-cerrados.

2. La segunda ley de la termodinámica señala que:
   a) La materia y la energía no se crean ni se destruyen.
   b) El intercambio de energía disminuye la entropía del universo.
   c) El intercambio de energía incrementa la entropía del universo.
   d) La materia y la energía se complementan.

3. En términos termodinámicos, la muerte puede explicarse como:
   a) El equilibrio del sistema vivo.
   b) Un incremento en el intercambio de materia y energía en los seres vivos.
   c) Un intercambio paulatino en el intercambio de energía y materia en los seres vivos.
   d) Ninguna de las anteriores.

4. Los animales endotermos son capaces de:
   a) Generar calor corporal a través de una fuente externa.
   b) Mantener por periodos muy cortos una actividad de manera continua.
   c) Generar calor a través de la termogénesis.
   d) Ninguna de las anteriores.

5. Las plumas cumplen la función fisiológica de:
   a) Aislar la temperatura de los organismos.
   b) Adornar el cuerpo de los animales.
   c) Les permiten sudar de manera más efectiva.
   d) Permitir el reconocimiento de los congéneres.

6. El crecimiento se considera un proceso espontáneo, ya que…
   a) Disminuye la entropía del organismo.
   b) La entropía del organismo se mantiene.
   c) No provoca cambios sustanciales en la entropía.
   d) La entropía se incrementa.

7. Es el proceso que inicia con una molécula específica, la cual se altera en una serie de pasos definidos, con lo que se obtiene un producto en particular.
   a) Ruta energética.
   b) Ruta metabólica.
   c) Ruta nutricional
   d) Ruta química.

8. Es la ecuación conocida como ecuación de balance de la entropía.
   a) Ecuación de Provolone.
   b) Ecuación de Popovic.
   c) Ecuación de Prigogine.
   d) Ninguna de las anteriores.

9. Son procesos en los cuales las rutas metabólicas rompen a las moléculas complejas en compuestos más simples; un ejemplo es la respiración celular.
   a) Reacciones catabólicas.
   b) Reacciones anabólicas.
   c) Reacciones químicas.
   d) Reacciones metabólicas.

10. El anabolismo involucra reacciones que consumen… con el fin de construir moléculas… a partir de las…
   a) energía, simples, compuestas.
   b) energía, complejas, simples.
   c) tiempo, complejas, simples.
   d) tiempo, simples, compuestas.

11. Son ejemplos de animales endotermos.
    a) Un gato y un cocodrilo.
    b) Una iguana y una serpiente.
    c) Un perro y un guajolote.
    d) Una lagartija y un águila.

12. El agruparse para generar calor o exponerse a los rayos del sol son ejemplos de estrategias que los organismos… usan para regular su temperatura.
    a) sociales
    b) endotermos
    c) solitarios
    d) ectotermos

13. Evolutivamente, la endotermia permitió a los organismos colonizar diversos…
    a) ambientes con temperaturas más extremas, como sitios fríos o altitudes mayores.
    b) ambientes acuáticos.
    c) ambientes subterráneos.
    d) ambientes con temperaturas más altas que la corporal.

14. La endotermia apareció paralelamente con ciertos cambios anatómicos y fisiológicos, los cuales permitieron el incremento de la cantidad de oxígeno y su distribución en los tejidos. Un ejemplo de estos cambios fue:
    a) Una mayor eficiencia en el funcionamiento de los pulmones.
    b) Una disminución general del sistema circulatorio.
    c) Menos mitocondrias en las vísceras.
    d) Ninguna de las anteriores.

15. Una innovación evolutiva fue la aparición de estructuras aislantes térmicas. Un ejemplo es:
    a) Los caparazones en las tortugas.
    b) Las plumas en las aves.
    c) Los cuernos en algunos mamíferos.
    d) Las uñas en los vertebrados.

16. Existen diferentes hipótesis que mencionan que la temperatura del cuerpo jugó un papel importante en la evolución de los vertebrados. Una de las posturas que explican este fenómeno menciona que…

    a) Un incremento en la temperatura corporal afecta negativamente el crecimiento de los individuos.

    b) Un incremento en la temperatura corporal es benéfico para el crecimiento.

    c) Un incremento en la temperatura corporal afecta paulatinamente el crecimiento.

    d) Ninguna de las anteriores.

17. Durante el límite… existieron diversas fluctuaciones ambientales que posiblemente influyeron en la aparición de un metabolismo elevado entre amniotas.

    a) Cretácico-Terciario

    b) Pleistoceno-Holoceno

    c) Pérmico-Triásico

    d) Jurásico-Cretácico

18. Para establecer el tipo de metabolismo en animales, se analiza la tasa de su crecimiento, es decir, qué tan rápido crecen al tamaño de un adulto. ¿Cuál de las siguientes es una técnica para calcular cuánto crecía un organismo?

    a) Se mide la longitud y el ancho de los huesos del cuerpo de un organismo.

    b) Se calcula la edad en la que pudiesen alcanzar su madurez sexual.

    c) Se analizan los “anillos” de los huesos, debido a que se forman estacionalmente.

    d) Se analizan los “anillos” de los huesos, debido a que se forman anualmente.

19. Una de las hipótesis que se ha manejado con base en diferentes hallazgos es que los dinosaurios mostraban diversos metabolismos. Por ejemplo, se postula que los dinosaurios pequeños eran… debido a que perdían calor rápidamente.

    a) ectotermos

    b) endotermos

    c) mesotermos

    d) dependiendo de la estacionalidad

20. La presencia de plumas en dinosaurios es una evidencia para señalar que probablemente eran…
    a) ectotermos.
    b) mesotermos.
    c) endotermos.
    d) dependiendo de su etapa de crecimiento.

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. Explica la diferencia entre sistemas cerrados y abiertos.
2. ¿Por qué se considera que los organismos son sistemas abiertos?
3. Explica el concepto de metabolismo.
4. Explica qué métodos se han usado para conocer el metabolismo de los organismos extintos.
5. ¿Qué enuncia la segunda ley de la termodinámica? ¿Cuáles son sus implicaciones en los seres vivos?
6. ¿Cómo se explican la vida y la muerte en términos termodinámicos?
7. ¿Cómo se define el proceso de termorregulación?
8. Menciona una de las implicaciones de la endotermia en los organismos.
9. ¿Cuál es el mejor grupo de organismos vivos que permiten inferir cómo era el metabolismo de los dinosaurios? Explica las razones.
10. En tu opinión, ¿por qué existen tantas posturas respecto al metabolismo que tenían los dinosaurios?

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. a)	8. c)	15. b)
2. c)	9. a)	16. b)
3. a)	10. b)	17. c)
4. c)	11. c)	18. d)
5. a)	12. d)	19. b)
6. d)	13. a)	20. c)
7. b)	14. a)	

Respuestas a las preguntas abiertas.

1. La diferencia estriba en el intercambio de energía y materia que tienen los sistemas con su medio circundante. Si son cerrados, no intercambia materia, pero sí puede intercambiar energía. Si es abierto, intercambia materia y energía.

2. Porque mantienen un intercambio de energía y materia con su entorno.
3. El metabolismo es la suma de las reacciones químicas que ocurren en los seres vivos. Es una propiedad que involucra interacciones ordenadas entre moléculas y cambios en la energía.
4. Analizando la tasa de crecimiento, comparando el metabolismo de los organismos vivos más cercanos filogenéticamente y a través de isótopos estables.
5. Menciona que el intercambio de energía incrementa la entropía del universo. Esta ley impone restricciones en la forma en que ocurren los procesos: lo que se rompe, no se vuelve a unir, y lo que se mezcla, no puede separarse. En los seres vivos, esta ley explica la dirección del paso del tiempo: el tiempo no es irreversible. Por ello, los organismos tienden a envejecer, y nunca rejuvenecen.
6. La vida implica alejarse del equilibrio termodinámico, ya que los organismos, al extraer energía de su entorno, disminuyen la entropía, pero aumentan la entropía a su alrededor. Cuando un organismo muere, se interrumpe el intercambio de materia y energía, por lo que el sistema se dirige al equilibrio termodinámico.
7. Son aquellos mecanismos que tienen los animales para mantener la temperatura de su cuerpo.
8. Puede ser alguna de las siguientes opciones: a) los organismos son capaces de mantener una actividad continua por periodos largos, como volar o correr; b) son capaces de vivir en ambientes fríos o en altitudes mayores; c) los organismos tienden a tener menos crías, d) los organismos endotermos suelen ser de mayor tamaño que los ectotermos; e) los organismos endotermos tienden a consumir grandes cantidades de alimentos.
9. Las aves, debido a que son un grupo que desciende de los dinosaurios.
10. Debido a la diversidad de formas y de tamaños que tenían los dinosaurios, es probable que no todos tuvieran el mismo tipo de metabolismo. Otra razón es la relación área/volumen que presentaban, que era muy diversa entre los dinosaurios.

Agradecimientos

A los editores por la invitación a participar en este proyecto, especialmente al Ing. Javier Arellano Gil. Agradecemos a José Alejandro Mejía Rojo por el apoyo con las figuras.

26.7 Referencias bibliográficas

1. Alexander, D.E. (2015). *On the wing. Insects, Pterosaurs, Birds, Bats and the Evolution of Animal Flight.* Oxford University Press.
2. Balter, M. (2014). Dinosaur metabolism neither hot nor cold, but just right. Science 344(6189). 1216-1217.
3. Cereijido, M. (2009). *Elogio del desequilibrio. En busca del orden y el desorden en la vida.* Siglo XXI Editores.
4. Curtis, H., Barnes, N.S., Schnek, A., y Massarini, A. (2008). *Biología*. Panamericana.
5. Eliosa León, H.R. y Silva Gómez, A.B. (2011). El origen de la endotermia. Ciencias 102. 28-36.
6. García Velarde, M. y Fairen Le Lay, V. (1980). Estructuras disipativas. Algunas nociones básicas/1. El Basilisco 10. 8-13.
7. Grady, J.M., Enquist, B.J., Dettweiler-Robinson, E., Wright, N.A., y Smith, F.A. (2014). Evidence for mesothermy in dinosaurs. Science (344)6189: 1268-1272.
8. Griebeler, E.M. (2013). Body temperatures in dinosaurs: what can growth curves tell us? PLOS ONE 8(10). E74317
9. Kirkland, K., (2007). Time and thermodynamics. Infobase Publishing.
10. Haynie, D.T., (2008). *Biological Thermodynamics*. Cambridge.
11. Hillis, D.M., Sadava, D., Hill, R.W. y Price, M.B. (2014). *Principles of Life*. Sinauer Associates.

12. Lee, S. (2015). Mesothermy in the Mesozoic: mass gain curves in dinosaurs. Bulletin of the American Physical Society, 60(3). Disponible en http://meetings.aps.org/link/BAPS.2015.OSS.C1.14
13. Lemons, D.S. (2013). *A Student's Guide to Entropy*. Cambridge University Press.
14. Lurié, D., y Wagensberg, J. (1979). Termodinámica de la evolución biológica. Investigación y Ciencia 30. 82-93.
15. Polymeropoulos, E.T., Oelkrug, R. y Jastroch, M. (2018). Editorial: The evolution of endothermy-from patterns to mechanisms. Frontiers in Physiology. https://doi.org/10.3389/fphys.2018.00891
16. Popovic, M. (2017). Living organisms from Prigogine's perspective: an opportunity to introduce students to biological entropy balance. Journal of Biological Education 53(2).294-300.
17. Popovic, M. (2019). Thermodynamic properties of microorganisms: determination and analysis of enthalpy, entropy and Gibbs free energy f biomass, cells and colonies of 32 microorganism species. Heliyon 5(6). e01950.
18. Rey, K., Amiot, R., Fourel, F., Abdala, F., Fluteau, F., Jalil, N.-E., Liu, J., Rubidge, B.S., Smith, R.M.H., Steyer, J.E., Viglietti, P.A., Wang, X., y Lécuyer, C. (2017). Oxygen isotopes suggest elevated thermometabolism within multiple Permo-Triassic therapsid clades. eLife 6.E28589.
19. Romero Rochín, V. (2016). Entropía, irreversibilidad y la flecha del tiempo. Disponible en https://www.revistac2.com/entropia-irreversibilidad-y-la-flecha-del-tiempo/
20. Romero Rochín, V. (2017). Termodinámica. Disponible en https://docs.google.com/viewer?a=v&pid=sites&srcid=Y2llbmNpYXMudW5hbS5teHx0ZXJtb2RpbmFtaWNhLTIwMTgtMXxneDoxNmNkNDVlNjY0Yjc4M2Ux
21. Schneider, E.D., y Sagan, D. (2005). *La Termodinámica de la vida*. Tusquets Editores.
22. Urry, L.A., Cain, M.L., Wasserman, S.A., Minorsky, P.V., y Reece, J.B. (2017). *Campbell Biology*. Pearson.

Capítulo 27

Importancia de la termodinámica en la administración integral de proyectos petroleros

Gaspar Franco Hernández,
Anayantzin Almanza Valdez

Sumario

27.1. introducción
27.2. Definiciones
27.3. Administración Integral de Proyectos Petroleros
27.4. La ingeniería petrolera y la termodinámica
27.5. Conclusiones
27.6. Autoevaluación
27.7. Agradecimientos
27.8. Referencias bibliográficas

27.1 Introducción

La termodinámica es la ciencia que estudia la energía y sus transformaciones, y dado que en cualquier lugar ésta existe, su campo de estudio se extiende prácticamente a todos los aspectos en la vida cotidiana y a cualquier sistema existente, desde el organismo humano, hasta las más sofisticadas creaciones de la ingeniería. Esta ciencia y sus principios han logrado contribuir a la comprensión de la naturaleza, así como, a partir del conocimiento adquirido, hacer más cómodo el entorno que nos rodea. Dentro de su estudio la termodinámica contempla la generación de potencia, la refrigeración y las relaciones entre las propiedades de la materia (Çengel & Boles, 2012).

Debido a que no existe industria alguna sin que se necesite el uso de la energía, la termodinámica juega un papel fundamental en todas ellas, incluyendo, como se comentó anteriormente, el área de las ingenierías. Es importante mencionar que esta ciencia se divide en dos vertientes dependiendo del enfoque de su estudio; la termodinámica clásica, cuyo estudio se desarrolla en lo macroscópico y, por otra parte, la termodinámica estadística, que estudia el comportamiento promedio de grupos grandes de partículas.

La ingeniería petrolera es un claro ejemplo de qué tan influyente puede ser una ciencia como la termodinámica en un área de estudio específica, pues ésta se encuentra prácticamente en cada eslabón de la cadena de valor que atañe al sector hidrocarburos, ya sea de forma directa o indirecta. Su correcto entendimiento permite que cada uno de los procesos llevados a cabo se puedan realizar eficientemente, y esto, aunado a una apropiada administración de los proyectos, traen consigo el logro de los objetivos y la maximización del valor.

El presente capítulo aborda y ejemplifica la relación que existe entre la ingeniería petrolera y la termodinámica y, en consecuencia, la influencia de esta relación en la Administración Integral de Proyectos Petroleros, partiendo de lo más general y llevándolo hasta lo más específico, resaltando la importancia de la interacción entre estas áreas de estudio.

27.2 Definiciones

Para los efectos de este trabajo, serán aplicables las siguientes definiciones:

I. **Diagrama de fase:** Es un gráfico de presión contra temperatura que muestra las condiciones bajo las cuales las diversas fases de una sustancia están presentes. También son llamados diagramas de presión-temperatura o diagramas p-T (McCain Jr., 1990).

II. **Envolvente de saturación**: En un diagrama de fase para dos componentes es una sección de área dentro de la cual el gas y el líquido coexisten, en contraste con lo presentado en un diagrama para una sustancia pura, donde una única línea delimita estas fases (McCain Jr., 1990).

III. **Exploración:** Actividad o conjunto de actividades que se valen de métodos directos, incluyendo la perforación de pozos, encaminadas a la identificación, descubrimiento y evaluación de hidrocarburos en el subsuelo, en un área definida (Diario Oficial de la Federación, 2014).

IV. **Extracción:** Actividad o conjunto de actividades destinadas a la producción de hidrocarburos, incluyendo la perforación de pozos de producción, la inyección y la estimulación de yacimientos, la recuperación mejorada, la recolección, el acondicionamiento y separación de hidrocarburos, la eliminación de agua y sedimentos, dentro del área contractual o de asignación, así como la construcción, localización, operación, uso, abandono y desmantelamiento de instalaciones para la producción (Diario Oficial de la Federación, 2014).

V. **Fase:** Cualquier parte homogénea y físicamente distinguible de un sistema que puede ser discriminada de otras partes de éste mediante fronteras definidas (McCain Jr., 1990).

VI. **Temperatura crítica (Tc):** Para una sustancia pura, es la temperatura por encima de la cual el gas no puede licuarse, independientemente de la presión que se le aplique (McCain Jr., 1990).

VII. **Presión crítica (Pc):** Para una sustancia pura, es la presión por encima de la cual el líquido y el gas no puede coexistir, independientemente de la temperatura (McCain Jr., 1990).

VIII. **Proyecto:** Es un esfuerzo temporal que se lleva a cabo para crear un producto, servicio o resultado único (Project Management Institute, 2017).

IX. **Punto de burbuja:** Es el punto en el cual algunas moléculas se desprenden del líquido en forma de pequeñas burbujas de gas (McCain Jr., 1990).

X. **Punto crítico:** Es el estado de condición de presión y temperatura para el cual las propiedades intensivas de las fases líquida y gaseosa son idénticas (Alonso, 2014).

XI. **Punto de rocío:** Para una sustancia pura, es el punto en el cual solo existe una sola y pequeña gota de líquido (McCain Jr., 1990).

XII. **Yacimiento:** Acumulación natural de hidrocarburos que se encuentra en el subsuelo y se comporta como un sistema hidráulicamente interconectado, donde dichos hidrocarburos se encuentran a temperaturas y presiones elevadas ocupando el espacio poroso (Comisión Nacional de Hidrocarburos, 2019).

27.3 Administración Integral de Proyectos Petroleros

La industria petrolera es una de las más importantes del mundo, no solo por proveer más del 50%[1] de la matriz de consumo global de energía primaria, sino porque los hidrocarburos son un elemento primordial en prácticamente todas las cadenas de proceso de cualquier otra industria. Por lo anterior, toda la cadena de valor relacionada con los hidrocarburos cobra una importancia notable, especialmente lo referente a los proyectos de extracción; una industria con altas inversiones y altos riesgos. En este panorama, la Administración Integral de Proyectos Petroleros juega un papel fundamental para asegurar el correcto desarrollo y la maximización del valor en cada uno de los procesos involucrados.

La definición de la Administración Integral de Proyectos Petroleros puede extrapolarse a partir de la definición de la Administración Integral de Yacimientos, misma que, según el Dr. Néstor Martínez (2008), puede definirse como “el uso adecuado de los recursos humanos, tecnológicos y financieros disponibles, para maximizar la rentabilidad económica de un yacimiento, minimizando costos de inversión y operación, y maximizando ingresos con las consideraciones de seguridad industrial y protección ambiental necesarias”. Lo anterior, aplicado a un proyecto petrolero también desde una perspectiva integral, permite entrever una definición robusta para el concepto de Administración Integral de Proyectos Petroleros.

Aunque los proyectos petroleros pueden ser variados en sus características, por ejemplo, en su ubicación geográfica, sus condiciones geológicas y sus modalidades contractuales, etc. (ver Figura 27.1), todos ellos comparten una serie de etapas de desarrollo específicas con actividades determinadas (ver Figura 27.2), mismas que incluyen un cúmulo variado de áreas del conocimiento trabajando en sinergia. La correcta administración de los proyectos, en cada uno de los eslabones de su cadena de valor, permite que las ganancias aumenten, las inversiones y gastos se optimicen y los riesgos se mitiguen.

[1] Según el *Statistical Review of World Energy 2020* de la empresa de energía BP, al petróleo y al gas natural les corresponde más de la mitad del consumo global total de energía primaria en 2019, con cerca de 350 exajoules. El consumo total de energía se encontró por debajo de los 600 exajuoules ese mismo año.

Así pues, un proyecto petrolero requiere de un enfoque interdisciplinario y de la concentración de todos los esfuerzos para lograr los objetivos comunes. En consecuencia, la administración de un proyecto con tales características compartirá el mismo enfoque y las mismas necesidades. La Figura 27.3 ilustra las principales áreas involucradas en la Administración Integral de un Proyecto Petrolero para la fase de extracción.

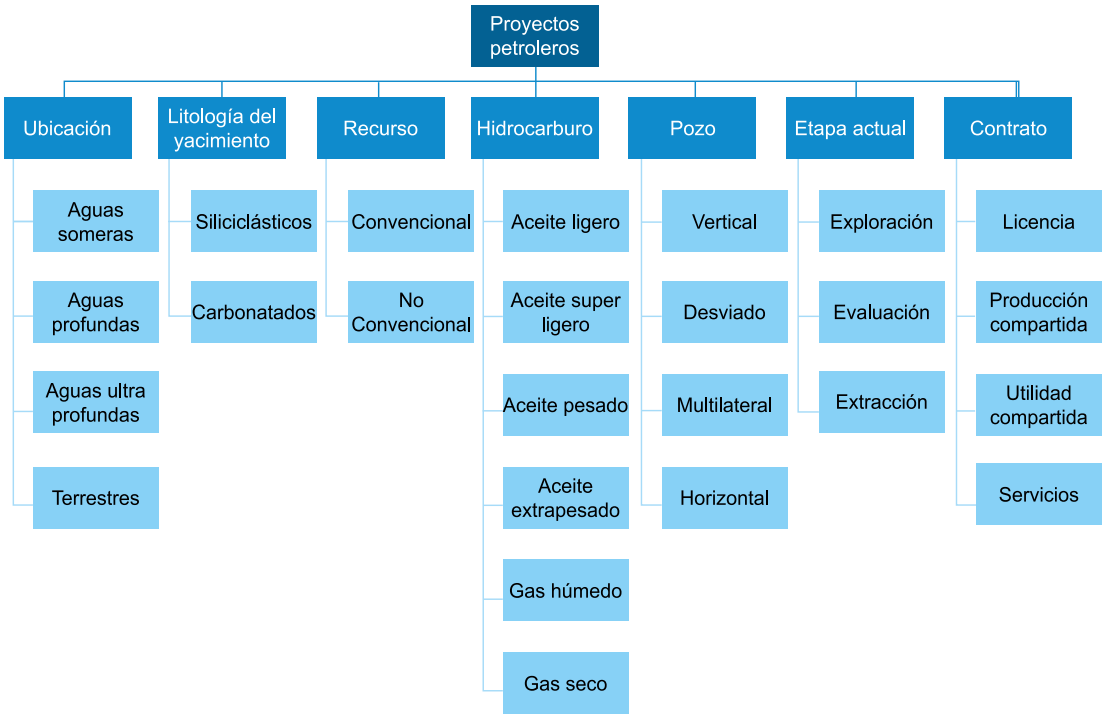


Figura 27.1 Tipos de proyectos petroleros.

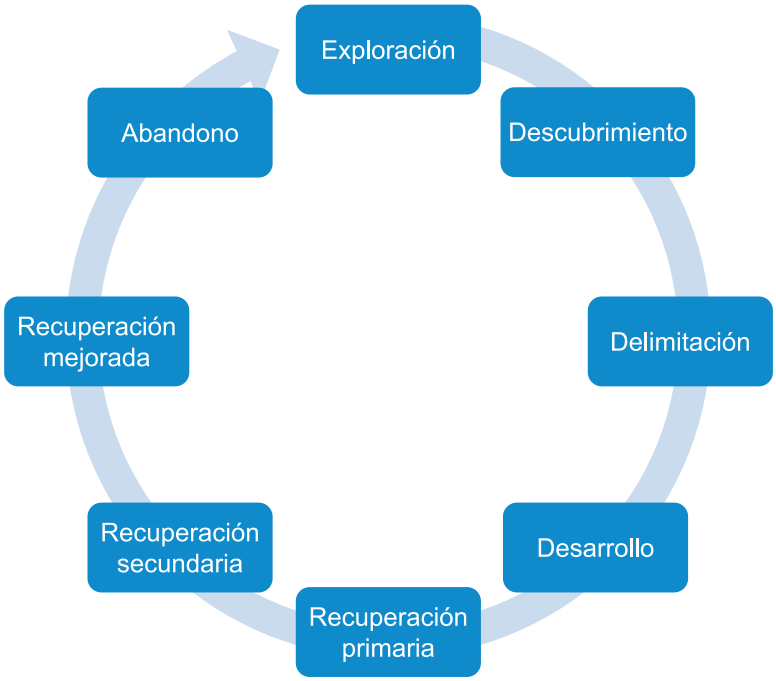


Figura 27.2 Ciclo de vida de un proyecto petrolero en la etapa de extracción.

Fuente: Modificada de Satter & Thakur, *Integrated Petroleum Reservoir Management, A Team Approach*, 1994.

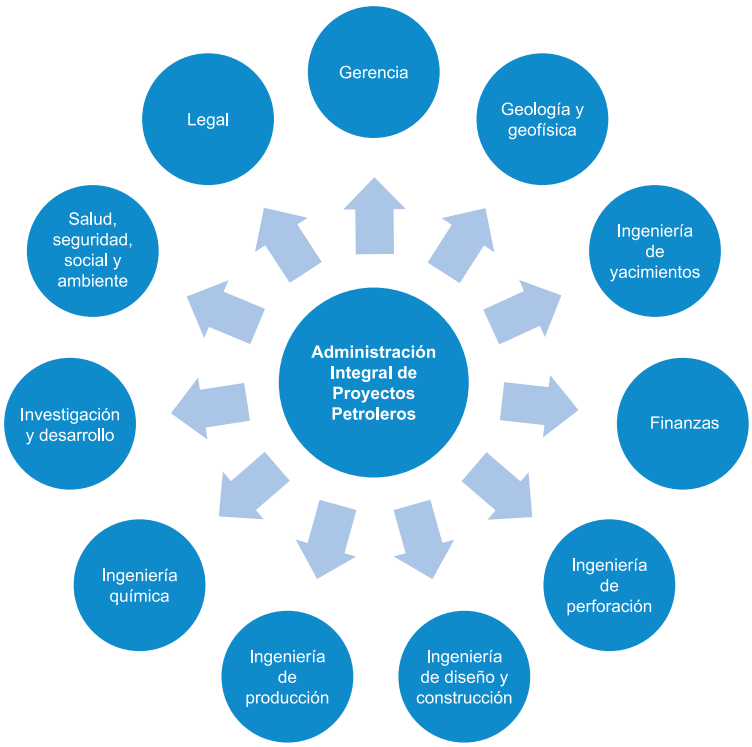


Figura 27.3 Principales áreas involucradas en la administración integral de un proyecto petrolero para la fase de extracción.

Fuente: Modificada de Satter & Thakur, Integrated Petroleum Reservoir Management, A Team Approach, 1994.

27.4 La ingeniería petrolera y la termodinámica

La termodinámica sin duda está presente en múltiples puntos del sector hidrocarburos y, por ende, de su ingeniería aplicada; la ingeniería petrolera. Algunos de los ejemplos y definiciones mencionados en la literatura donde se aprecia esta relación dentro del área de yacimientos son: calor específico, calor latente, calor sensible, compresibilidad de gases, correlaciones, coeficiente de compresibilidad isotérmica, clasificación de yacimientos (tipo de fluido), diagrama Presión-Temperatura (P-T), determinación de la composición del fluido del yacimiento, diagrama de fases, estudios Presión-Volumen-Temperatura (PVT), ecuación de estado de los gases reales, fases de una sustancia, factor de volumen de formación del agua, factor de volumen de formación del gas, fluidos no newtonianos, factor de compresibilidad Z, presión de burbuja, Ley de Charles, Ley de Dalton, Ley de Fick de la Difusión, Ley de Fourier de la conducción de calor, Ley de los Gases Ideales, Ley de Newton de la viscosidad, líquido saturado, liberación diferencial, punto triple, presión de rocío, presión, sustancia pura, temperatura, tensión superficial de líquidos, viscosidad cinemática, viscosidad dinámica, viscosidad extensional, viscosidad aparente, vapor húmedo, viscosidad de líquidos, viscosidad de gases, etc.

27.4.1 Termodinámica en la Ingeniería de Yacimientos

La ingeniería de yacimientos es probablemente el área de la ingeniería petrolera en donde se pueden apreciar más directamente las interacciones con la termodinámica. Dentro de las funciones principales de un ingeniero de yacimientos podemos encontrar la estimación del volumen original de hidrocarburos, el cálculo del factor de recuperación en el tiempo y la metodología de extracción idónea para su maximización final.

A continuación, se mencionan algunos ejemplos en donde la relación con la termodinámica sobresale.

27.4.1.1 Comportamiento de fase

El estudio del comportamiento de fase se puede llevar a cabo tanto en sustancias puras como en sustancias con más de un componente. En el caso de la industria petrolera, el estudio se enfoca en las sustancias multicomponentes ya que ésa es la naturaleza de los fluidos petroleros. A pesar de lo anterior, la definición y el estudio de las sustancias puras funge como un importante punto de partida para el estudio de sistemas más complejos.

Las sustancias puras son aquellas sustancias cuya composición química es constante en cualquier parte de éstas, independientemente de que estén compuestas de más de un elemento. Incluso, cuando existen dos o más fases de una sustancia pura, ésta se sigue considerando pura, siempre y cuando la composición química de todas las fases sea la misma, por ejemplo, en un vaso de agua con hielo. Algunos ejemplos de una sustancia pura son el agua, el aire, el dióxido de carbono, el oxígeno, etc.

Como se mencionó anteriormente, en las sustancias, aún puras, se puede presentar más de una fase. En las sustancias multicomponentes como los fluidos petroleros, no es la excepción. Un yacimiento de aceite bajo saturado a una presión inicial puede empezar a liberar gas conforme la presión baje más allá de la presión de burbujeo, lo que lo constituye como un yacimiento saturado. Este fenómeno no ocurre de forma abrupta; conforme la presión desciende, el gas diluido en el aceite comienza a manifestarse en forma de pequeñas burbujas que van uniéndose y haciéndose más grandes mientras el abatimiento de presión avanza, alcanzando un punto en que el gas por fin se separa del líquido, constituyendo una nueva fase, en forma de un casquete de gas. Este comportamiento es común en los yacimientos petroleros, aunque la cantidad de gas disuelto varía entre los tipos de petróleo, en correspondencia con las características de éstos.

Dentro de una envolvente de saturación en un diagrama de fase se describen las condiciones de temperatura y presión a las cuales los fluidos pueden existir en diferentes fases (Figura 27.4). La identificación de los tipos de fluidos que contienen los yacimientos, así como conocer su comportamiento a las diferentes condiciones de presión y temperatura, son de suma importancia para el diseño del proyecto y de su cronograma asociado, al igual que el cálculo de las inversiones, los gastos y las proyecciones de la rentabilidad. Las propiedades de los fluidos son comúnmente determinadas por medio de estudios de laboratorio como las pruebas PVT y por aproximaciones teóricas basadas en el conocimiento empírico.

Como ya se mencionó, el estado de las sustancias está ligado a las condiciones a las que éstas están sometidas, incluyendo la presión y la temperatura. La regla de fase de Gibbs es una herramienta muy útil para este análisis, misma que dicta el número de variables intensivas independientes, o grados de libertad (F), que deben ser tomadas en cuenta para determinar el estado termodinámico en equilibrio para una mezcla. Para “n” componentes distribuidos en “P” número de fases, la expresión matemática es:

$$F = n - P + 2$$

Ecuación 27.1. Regla de fase de Gibbs.

Los grados de libertad (F) para un sistema, incluyen a la temperatura, a la presión, y a la densidad de las fases. Las variables independientes se deben especificar para definir el sistema completamente. Esta regla de la fase proporciona el máximo número posible de fases en equilibrio que pueden coexistir, así como el número de componentes presentes. Cabe mencionar que para lograr el equilibrio se requiere que no exista transferencia de masa neta en la interfase y, por lo tanto, las temperaturas y presiones de éstas deben ser las mismas, así como sus potenciales químicos.

Todos estos cambios en las sustancias tienen que ver con intercambios de energía, tanto en su interior como con el entorno, a partir de los cuales los fluidos adquieren ciertas propiedades y características. Estas interacciones energéticas representan uno de los objetos de estudio más comunes de la termodinámica, por lo que son un ejemplo perfecto de su relación con la ingeniería petrolera.

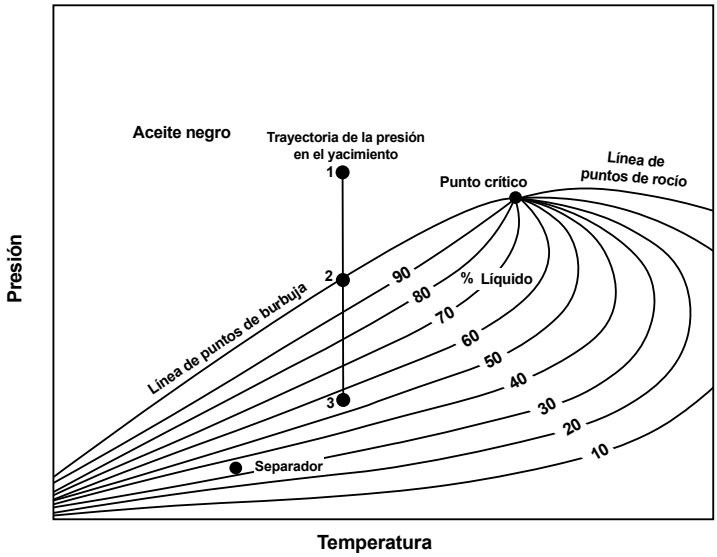


Figura 27.4 Diagrama de fase típico para un aceite negro.

Fuente: McCain Jr., William. *The properties of petroleum fluids*, 1990.

27.4.1.2 Estudios PVT

El estudio de los fluidos petroleros en laboratorio es necesario para la correcta caracterización de los hidrocarburos a diferentes valores de presión y, en consecuencia, para el diseño del plan de extracción y la fase de extracción *per se* (ver Figura 27.5). Las pruebas más comunes son las llamadas pruebas PVT o estudios PVT. Algunos de los estudios más comunes son:

- Análisis composicional del sistema.
- Expansión a composición constante (Separación flash).
- Separación diferencial.
- Agotamiento a volumen constante (separación diferencial a volumen constante).
- Pruebas de separador.
- Viscosidad.

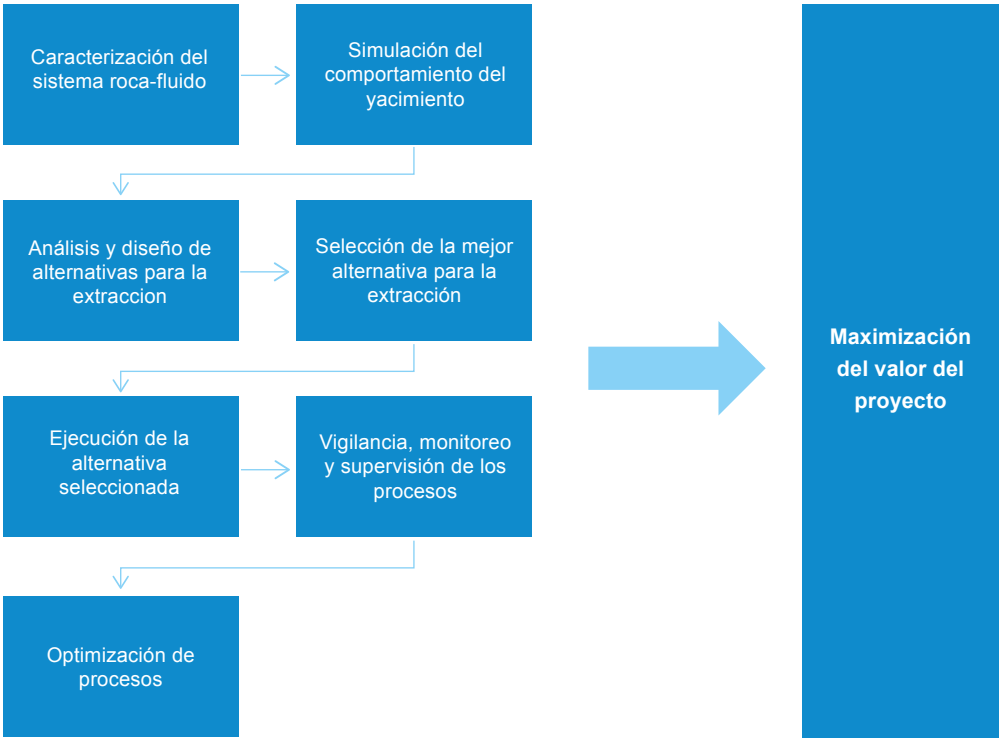


Figura 27.5 Proceso deseable en el diseño de un plan de extracción de hidrocarburos.

Como se comentó en la sección pasada, el comportamiento en el tiempo de los fluidos petroleros a diferentes presiones promueve interacciones energéticas tanto al interior de los fluidos como con el entorno. Para el caso de los estudios PVT esta premisa se mantiene, aunque modificando la interacción con el entorno al estar en un laboratorio. Por lo anterior, la relación con la termodinámica cobra relevancia nuevamente para esta serie de procesos.

27.4.1.3 Recuperación Secundaria y Mejorada

La energía natural de los yacimientos es limitada y no siempre es suficiente para obtener el mayor volumen de hidrocarburos disponibles para la extracción. Por lo anterior, se han desarrollado técnicas y tecnologías para proveer de energía artificial a los yacimientos o para modificar las propiedades de los fluidos que contienen con el fin de promover que la recuperación de hidrocarburos se maximice. Los métodos de recuperación secundaria y mejorada son parte de estas tecnologías.

La recuperación secundaria comprende un conjunto de métodos cuyo objetivo es mantener o aumentar la presión de los yacimientos artificialmente mediante la inyección de fluidos no miscibles como algunos gases o agua. En el caso de la recuperación mejorada o terciaria (*Enhanced Oil Recovery, EOR*) se incluyen métodos cuyo objetivo es cambiar las propiedades del yacimiento y de los fluidos que contiene, con el objetivo de facilitar su movilidad para favorecer su extracción. Algunos de los métodos más comunes de recuperación secundaria y mejorada se muestran en la Figura 27.6.

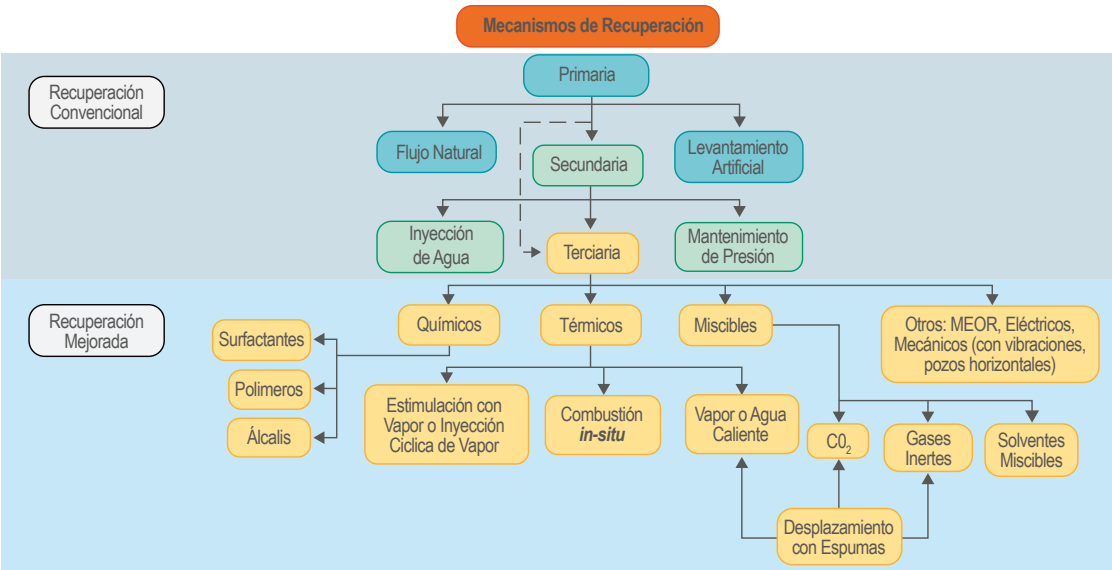


Figura 27.6 Clasificación tradicional de los métodos de recuperación.

Fuente: Rangel, Edgar. El Futuro de la Producción de Aceite en México: Recuperación Avanzada y Mejorada IOR-EOR. 2012.

Este tipo de procedimientos tienen como objetivo fundamental dotar de energía al yacimiento para mejorar la recuperación de los fluidos que contiene. Esta energía puede ser transmitida de manera física, química o térmica. En la Figura 27.7 se muestra, a manera de ejemplo uno de estos métodos, un esquema correspondiente a un proceso de inyección alternada de dióxido de carbono (CO_2) y agua (*Water-Alternating-Gas Injection, WAG*).

Al ser la energía el insumo necesario para la realización de estas técnicas, la relación con la termodinámica es más que evidente. El estudio de estos métodos, sus características y su impacto en los proyectos petroleros es vital para el logro de sus objetivos técnicos y económicos, y el uso de ciencias como la termodinámica es imprescindible.

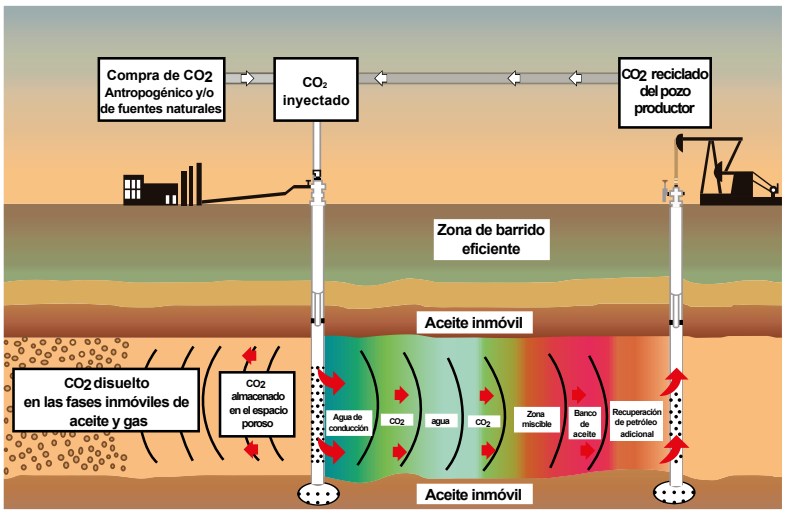


Figura 27.7 Método de inyección alternada de gas y agua (WAG) usando dióxido de carbono (CO_2).

Fuente: Modificada de CO_2 Solutions.

27.4.2 Termodinámica en la Ingeniería de Perforación

La ingeniería de perforación se encarga de construir los pozos mediante los cuales los fluidos de los yacimientos suben a la superficie, desde su diseño hasta su terminación. En todas estas actividades se deben contemplar los efectos de la termodinámica dentro de los sistemas, ya que la integridad del pozo y las grandes inversiones ejercidas en su perforación dependen del éxito de cada uno de los procesos llevados a cabo.

Los ejemplos de la relación que existe entre la perforación y la termodinámica son variados, algunos de ellos los podemos encontrar en el diseño del pozo (evaluación de presiones para la ventana operativa), el funcionamiento de la barrena y su interacción con el lodo de perforación, la composición y comportamiento de este último, la selección e instalación de las tuberías, la cementación del pozo y toda la serie de equipos utilizados en el sistema de circulación del fluido de perforación, como las bombas.

A continuación, se describen brevemente algunos de estos ejemplos.

27.4.2.1Diseño de pozos

Uno de los aspectos principales para el diseño de un pozo petrolero es la determinación de la ventana operativa de perforación, misma que está en función a las presiones presentes en el yacimiento como la presión de poro y la presión de fractura. La primera es la presión a la cual se mantienen los fluidos contenidos dentro del espacio poroso a cierta profundidad (Society of Petroleum Engineers, 2006), mientras que la segunda es la presión a la cual la formación se rompe.

Para el caso de las presiones de formación es común que éstas aumenten conforme la profundidad aumenta (presiones normales), sin embargo, existen casos especiales donde, en ciertos intervalos, las presiones se encuentran por encima (presiones anormales[2]), o por debajo (presiones subnormales) de la presión que dicho intervalo debería tener y que estaría ligada al gradiente de presión (ver Figura 27.8).

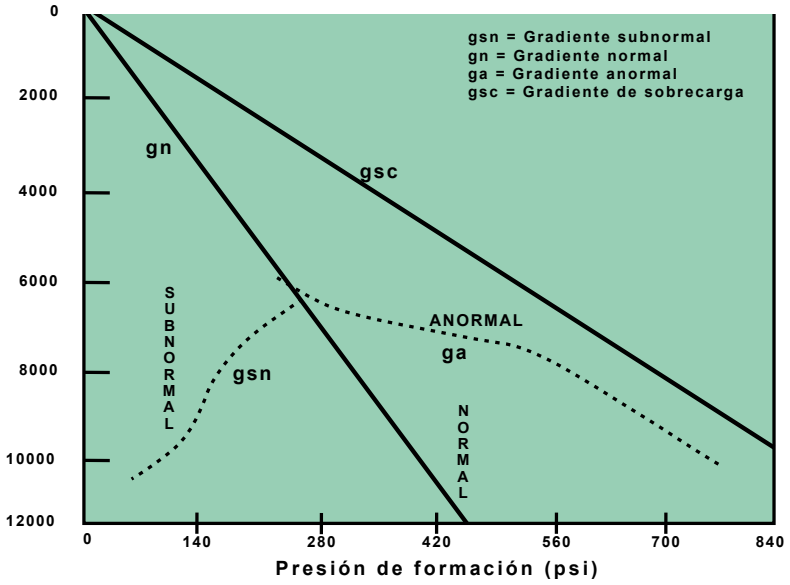


Figura 27.8 Comportamiento de las presiones normales, anormales y subnormales con respecto a la profundidad.

Fuente: OilProduction.net. Diseño de la perforación de pozos. s.f.

[2] Las presiones anormales están asociadas con la rápida compactación de rocas con baja permeabilidad, mismas que no permiten la salida de los fluidos que contienen en sus poros al someterse a esfuerzos de sobrecarga. En consecuencia, estos fluidos deben sustentar la presión que las rocas suprayacentes ejercen, provocando presiones más altas de lo habitual (Schlumberger, s.f.).

Adicionalmente, algunos procesos termodinámicos también pueden contribuir al desarrollo de presiones anormales ya que fenómenos como la expansión térmica provocan un aumento en el volumen de los fluidos contenidos en los poros, generando zonas de alta presión. Por otra parte, en las interacciones entre el fluido de perforación, la barrena y la formación también existen intercambios energéticos como cambios en las presiones e intercambios de calor, lo que liga directamente estas actividades a la termodinámica. Por lo anterior, es importante tomar en cuenta este tipo de fenómenos físicos para lograr un correcto desarrollo de los procedimientos involucrados ya que su omisión podría derivar en que no se alcancen los objetivos estipulados, disminuyendo la rentabilidad de los proyectos.

27.4.2.2 Sistema de circulación del fluido de perforación

El sistema de circulación tiene como función principal remover los recortes de roca que se generan durante la perforación. Adicionalmente, a través de él, el fluido de perforación logra llegar al pozo para proveer de integridad a las paredes de éste durante la perforación, evitar aportes de fluidos provenientes de la formación y enfriar y lubricar la barrena. En la **Figura 27.9** se muestra un diagrama típico de este sistema.

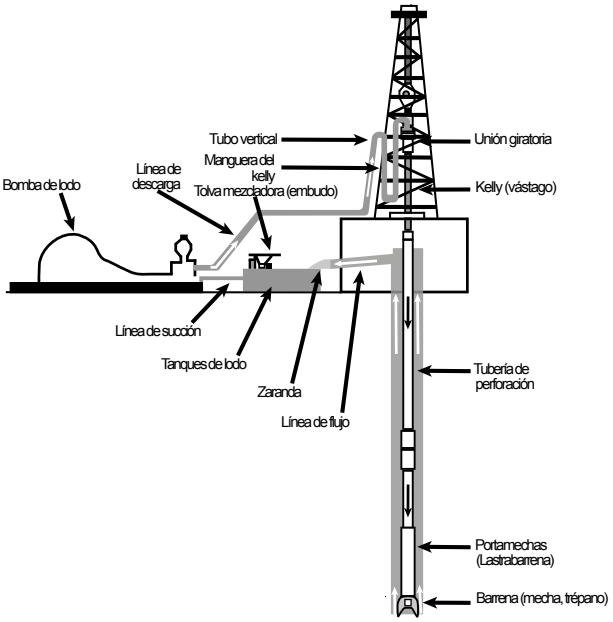


Figura 27.9 Esquema típico del sistema de circulación para fluidos de perforación.

Fuente: American Petroleum Institute (API)., *Manual de fluidos de perforación*, 2001.

Los dispositivos utilizados en este sistema están estrechamente relacionados con la termodinámica y las bombas de lodo son el ejemplo más ilustrativo de lo anterior. Éstas consisten comúnmente en pistones reciprocantes de desplazamiento positivo, tanto de tipo dúplex como triplex (ver Figura 27.10). Entre las ventajas que ofrecen este tipo de bombas está la posibilidad de mover grandes volúmenes de fluido con contenido de sólidos aun siendo de tamaño considerable, además de trabajar en amplios rangos de presiones y gastos (Bourgoyne Jr., Millhelm, Chenevert & Young Jr., 1986).

Cualquier tipo de bomba, incluyendo las bombas de lodos, son estudiadas por la termodinámica debido a su relación con la energía mecánica, misma que se define como “la forma de energía que se puede convertir completamente en trabajo mecánico de modo directo mediante un dispositivo mecánico como una turbina ideal”. Al elevar la presión de un fluido, una bomba le transfiere energía mecánica a éste (Çengel & Boles, 2012).

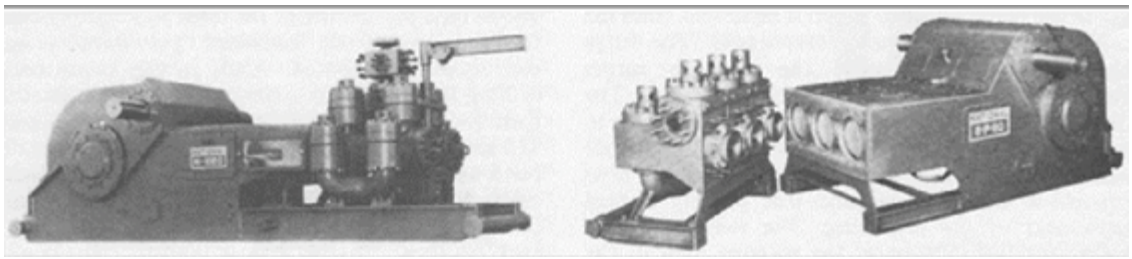


Figura 27.10 Bombas dúplex y triplex (de izquierda a derecha).

Fuente: Bourgoyne Jr., Adam T. et al., *Applied drilling engineering*, 1986.

27.4.3 Termodinámica en la Ingeniería de Producción

La producción de hidrocarburos resulta ser un proceso muy complejo por los múltiples retos físicos relacionados con los fluidos y sus cambios a diferentes valores de presión y temperatura, mismos que provocan la existencia de múltiples variables a tomar en cuenta durante la fase de extracción, especialmente en su flujo a través del pozo hacia superficie y de su movimiento en las tuberías del sistema. El análisis del comportamiento de los hidrocarburos en su recorrido hasta las baterías de separación es fundamental para determinar las mejores condiciones de operación e incluso forma parte de los factores críticos en el diseño de los proyectos, pues de éste se desprenden las especificaciones de la infraestructura a utilizar y sus costos asociados.

A continuación, se describen algunos ejemplos de la relación entre la ingeniería de producción y la termodinámica.

27.4.3.1Sistemas Artificiales de Producción (SAP)

Como se mencionó anteriormente, la energía natural de los yacimientos es limitada y no siempre es suficiente para maximizar la recuperación de los hidrocarburos. La adición artificial de energía es una de las actividades más comunes en la industria de la extracción de hidrocarburos a nivel mundial, siendo los yacimientos quienes regularmente reciben esta energía para mantener o incrementar la presión aplicando recuperación secundaria. Sin embargo, existen otros procedimientos que también contribuyen a mejorar el flujo de los hidrocarburos a la superficie por medio de la adición de energía directamente en los pozos productores. Estos procedimientos son llamados Sistemas Artificiales de Producción (SAP) y existen diferentes tipos. Entre los más comunes se encuentran:

- Bombeo Neumático (BN)
- Bombeo Mecánico (BM)
- Bombeo Electrocentrífugo (BEC)
- Bombeo Hidráulico (BH)
- Bombeo de Cavidades Progresivas (BCP)

El propósito de cualquier SAP es establecer en el pozo una presión determinada que permita alcanzar el gasto deseado. El estudio y el análisis de cualquiera de ellos considera dos factores específicos: la condición tal de yacimiento que le permita producir los fluidos y el Sistema Artificial de Producción por sí mismo. Algunos de los elementos a tomar en cuenta para la correcta selección de un Sistema Artificial de Producción son el comportamiento de la producción y la presión en los pozos, las propiedades de los fluidos, las características del pozo, las pérdidas y ganancias de presión que puedan ocurrir en el sistema,

la corrosión, formación de sólidos, la localización, la infraestructura, la disponibilidad de fuentes de potencia, el costo y la vida productiva de los equipos, etc. (Brown, 1982). La Figura 27.11 muestra una fotografía y un esquema correspondientes a la unidad de bombeo para bombeo mecánico.

En cualquiera de los sistemas antes mencionados, la energía y su interacción con los fluidos y el medio son factores decisivos para que los objetivos de extracción se cumplan, ya sea mediante su adición usando bombas o mediante la inyección de fluidos. Incluso, la existencia de una variedad importante de estos Sistemas Artificiales de Producción nos muestra un claro ejemplo de las diferentes formas de energía y, en consecuencia, de las diferentes formas en las que puede interactuar y transformarse. Lo anterior describe una relación visible entre este segmento de la ingeniería de producción con la termodinámica, como es una constante en varias de las áreas, si no es que en todas, de la ingeniería petrolera.

Figura 27.11 Unidad de bombeo para bombeo mecánico.

Fuente: Weatherford (izquierda) y Schlumberger (derecha).

27.4.3.2 Flujo multifásico en tubería

Durante la producción de hidrocarburos, el ascenso de los fluidos a la superficie y posteriormente su viaje a las instalaciones de separación y tratamiento, implican la existencia de un reto técnico importante: el flujo multifásico en tuberías, mismo que está condicionado a varios factores como los cambios en la presión y la densidad de los fluidos. Este flujo en más de una fase es mucho más complejo de analizar que en un sistema monofásico, pues efectos como la diferencia en las velocidades del gas y el petróleo al moverse a través de las tuberías se deben tomar a consideración.

Una de las características más emblemáticas del flujo multifásico es la distribución física de las fases en la tubería, misma a la que se le llama patrón de flujo o régimen de flujo. Este régimen de flujo depende de las magnitudes relativas de las fuerzas que actúan en los fluidos, teniendo variaciones en propiedades como la turbulencia, la inercia y la tensión superficial, mismas que son dependientes de factores como los gastos, los diámetros y ángulos de inclinación de las tuberías y del tipo de fluido y sus propiedades (Brill & Mukherjee, 1999).

Los regímenes de flujo más comunes en tuberías verticales son el de burbuja, el de bache, el agitado y el anular, mismos que son descritos en la **Figura 27.12**. Cabe destacar que estos regímenes pueden cambiar en tuberías con orientación horizontal.

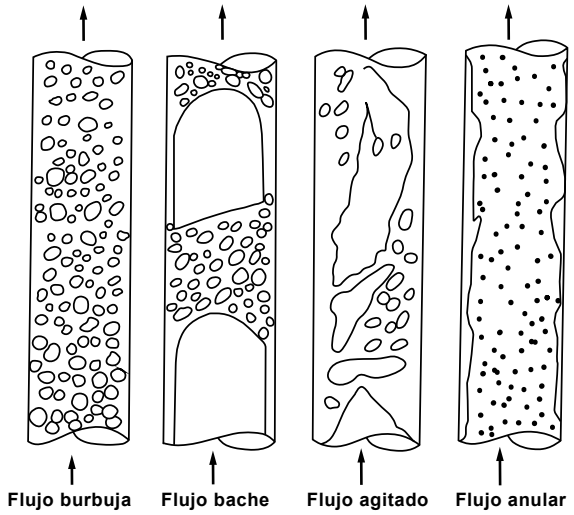


Figura 27.12 Regímenes de flujo vertical en tuberías.

Fuente: Brill, James y Hemanta Mukherjee. Multiphase Flow in Wells, 1999.

El flujo multifásico en tuberías es un fenómeno físico muy importante de tomar en cuenta en la planeación de un proyecto de extracción de hidrocarburos, incluso desde la fase de diseño, pues el comportamiento de los fluidos puede ser influenciado por las características del sistema. Las pérdidas de presión presentes en el movimiento de los fluidos a través de las tuberías es una variable que se debe tomar en cuenta, principalmente para petróleos que son muy susceptibles a liberar grandes cantidades de gas con pequeños cambios en la presión. Sin duda, la transferencia de energía presente en el flujo multifásico, tanto en la interacción entre los fluidos como con el sistema, atañe al estudio de la termodinámica de cuya comprensión dependerá el éxito de la producción de hidrocarburos.

27.4.3.3 Precipitación y depósitos de parafinas y asfaltenos

La formación de parafinas y asfaltenos es un problema muy común durante la producción de hidrocarburos, tanto al interior del pozo como a sus alrededores en los poros de la formación. El origen de estos depósitos orgánicos se debe a los cambios físicos a los que se someten los fluidos en la producción, cambios que obedecen a las variaciones en la presión, en la temperatura y en la composición del crudo, principalmente por la pérdida de gas en solución. Cabe recordar que la composición original de los crudos contiene, en mayor o menor medida dependiendo de su tipo, hidrocarburos saturados o parafinas, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos. En la Tabla 27.1 se presenta la composición general de los petróleos crudos, donde se puede apreciar que los petróleos más pesados, como el bitumen, contienen mayores proporciones de resinas y asfaltenos que los que se producen regularmente.

Valor promedio	Aceite crudo normal producible (n=517)*	Todo el aceite crudo (n=636)*	Bitumen diseminado (n=1057)*
Hidrocarburos saturados	57.2	53.3	29.2
Hidrocarburos aromáticos	28.6	28.2	19.7
Resinas + asfaltenos	14.2	18.5	51.1
Azufre aromático,	2.07		1.85
% de la fracción aromática**			

Los valores son wt% de la fracción, en ebullición a >210°C
*n significa número de muestras
**Número de muestras para el azufre aromático : 230 y 88, respectivamente

Tabla 27.1. Composición general de los petróleos crudos.

Fuente: Society of Petroleum Engineers, Petroleum Engineering Handbook Vol. IV Production Operation Engineering, 2007.

Las parafinas pueden definirse como alcanos de alto peso molecular, es decir, por encima del C_{20}. Su depositación puede darse en los poros de la formación o en las tuberías, bloqueando los canales de flujo e imitando la función de un estrangulador, provocando pérdidas de presión en el sistema que aumentan con el incremento en el tamaño del depósito orgánico, lo que por supuesto entorpece los trabajos de extracción (ver Figura 27.13). Por su parte, los asfaltenos también poseen un alto peso molecular pero además contienen nitrógeno, azufre y oxígeno. Regularmente los asfaltenos y las resinas son referidas como la fracción pentano-insoluble del crudo (Society of Petroleum Engineers, 2007).

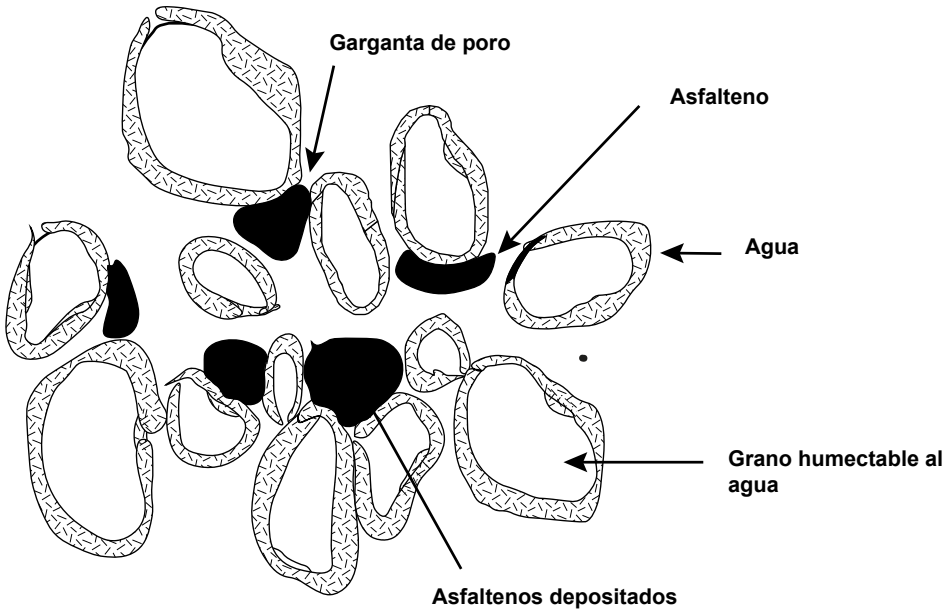


Figura 27.13 Taponamiento de poros por asfaltenos.

Fuente: (Ramos Loredo, 2010).

Los métodos para remover los depósitos de parafinas pueden agruparse en tres: mecánicos, con el uso de herramientas como *scrapers*; con solventes, siendo el petróleo crudo el más común; o con calor, por ejemplo, mediante *hot oiling*[3]. En la remoción de asfaltenos también es común el uso de métodos mecánicos o de solventes, sin embargo, pueden llegar a variar con respecto a los utilizados en las parafinas dado que los asfaltenos son solubles en solventes aromáticos o sus mezclas, por ejemplo, el xileno.

La precipitación de depósitos orgánicos en los sistemas de producción implica un reto técnico en las actividades, pues no solo disminuye la producción de hidrocarburos, sino que generan costos adicionales relacionados con su remoción o, en su caso, con el daño generado tanto en las tuberías como en la formación. La correcta caracterización de los fluidos contenidos en los yacimientos, así como su comportamiento con respecto a las variaciones de presión y temperatura en cada parte del sistema, incluido el yacimiento y las tuberías, a lo largo de la vida productiva del proyecto, son puntos fundamentales para predecir su aparición y para la creación de estrategias para su evitar su formación, o si fuera el caso, su remoción al menor costo y con el menor riesgo. En esta labor sobre el estudio de los fluidos, de manera común con los casos anteriormente revisados en este trabajo, la termodinámica es uno de los actores principales, derivado de su condición de ciencia que estudia la energía, pues el comportamiento de los fluidos y a lo largo de cada uno de los procedimientos obedece a las transformaciones de la energía, expresadas en variaciones en la presión y la temperatura, y afectando hasta la misma composición de los fluidos.

27.5 Conclusiones

Este trabajo presenta solo algunos ejemplos donde la termodinámica se relaciona con la industria de los hidrocarburos en cada una de las fases del proceso de extracción, desde la perforación hasta la producción. En todos los casos revisados existe interacción entre los fluidos y su entorno, incluyendo tanto a la formación, como al sistema integral de producción. En esta interacción, la energía interviene y sufre transformaciones, ya sea de manera directa o indirecta, en equipos como bombas, en el movimiento de los fluidos en tuberías, o en los cambios en las condiciones a las que los fluidos se encuentran, provocando cambios de fase o incluso cambios en su composición.

Cada uno de los ejemplos revisados está sustentado en diversas ciencias, sin embargo, la termodinámica es una de las que más intervienen en la descripción de los procedimientos, y la predicción del comportamiento futuro. Sin duda, sería inconcebible el logro del éxito operativo y económico sin su correcto entendimiento.

El éxito de un proyecto petrolero solo puede darse mediante la correcta administración, lográndose únicamente mediante la Administración Integral de Proyectos Petroleros. Lo anterior significa que, además de la aplicación de las mejores prácticas de la industria, con base en sólidos conocimientos de ingeniería petrolera, es necesaria la integración de conceptos científicos, por ejemplo, los relacionados con la termodinámica, con el propósito de lograr los objetivos planteados en un proyecto de estas características.

Cabe mencionar que los ejemplos de las relaciones antes mencionadas se pueden encontrar en cada uno de los eslabones de la cadena de valor relacionada con los hidrocarburos, incluso más allá de la fase extractiva, pues la generalidad de la aplicación de estas áreas del conocimiento permite su uso extendido.

En síntesis, después de realizar el presente análisis, en este trabajo se concluye que la termodinámica, en su condición de ciencia que estudia la energía y sus transformaciones, tiene como área de estudio prácticamente todas las áreas de la actividad humana, por decirlo poco. La ingeniería petrolera y, a su

[3] *Hot oiling*: Circulación de un fluido caliente, generalmente petróleo crudo, para disolver depósitos de parafinas en las tuberías de producción (Schlumberger, s.f.).0

vez, la Administración Integral de Proyectos Petroleros, no son la excepción y comparten un estrecho vínculo con esta ciencia, que sin duda es una pieza clave para la correcta puesta en marcha de los proyectos relacionados con el sector hidrocarburos.

27.6 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. En la perforación de pozos petroleros, ¿qué sistema se relaciona estrechamente con la termodinámica?

   a) Sistema Artificial de Producción.

   b) Sistema de circulación del fluido de perforación.

   c) Sistema de dos fases.

   d) Sistema Integral de Producción.

2. Es un ejemplo en la ingeniería de yacimientos que se relaciona estrechamente con la termodinámica.

   a) Estudios PVT.

   b) Diseño de pozos.

   c) Flujo multifásico en tubería.

   d) Simulación numérica de yacimientos.

3. Es un ejemplo en la ingeniería de perforación que se relaciona estrechamente con la termodinámica.

   a) Estudios PVT.

   b) Diseño de pozos.

   c) Flujo multifásico en tubería.

   d) Simulación numérica de yacimientos.

4. Es un ejemplo en la ingeniería de producción que se relaciona estrechamente con la termodinámica.

   a) Estudios PVT.

   b) Diseño de pozos.

   c) Flujo multifásico en tubería.

   d) Simulación numérica de yacimientos.

5. Es un gráfico que muestra las condiciones bajo las cuales las diversas fases de una sustancia están presentes.

   a) Diagrama de fase.

   b) Ventana operativa.

   c) Correlaciones.

   d) Diagrama de Gantt.

6. Acumulación natural de hidrocarburos que se encuentra en el subsuelo y se comporta como un sistema hidráulicamente interconectado, donde dichos hidrocarburos se encuentran a temperaturas y presiones elevadas ocupando el espacio poroso.

   a) Campo.

   b) Activo integral de producción.

   c) Yacimiento.

   d) Trampa.

7. No es una etapa perteneciente al ciclo de vida de un proyecto petrolero.

   a) Abandono.

   b) Exploración.

   c) Autorizaciones de Reconocimiento y Exploración Superficial .

   d) Desarrollo.

8. Son dispositivos utilizados en el sistema de circulación del fluido de perforación cuya naturaleza es estudiada por la termodinámica.

   a) Separadores bifásicos.

   b) Bombas dúplex y tríplex.

   c) Mesa rotaria.

   d) Preventores.

9. Es la presión a la cual se mantienen los fluidos contenidos dentro del espacio poroso a cierta profundidad.

   a) Presión de fractura.

   b) Presión de burbuja.

   c) Presión crítica.

   d) Presión de poro.

10. No es un régimen de flujo vertical en tuberías.
    a) Flujo anular.
    b) Flujo burbuja.
    c) Flujo estacionario.
    d) Flujo bache.

11. Comprende un conjunto de métodos cuyo objetivo es mantener o aumentar la presión de los yacimientos artificialmente mediante la inyección de fluidos no miscibles como algunos gases o agua.
    a) Recuperación secundaria.
    b) Recuperación mejorada.
    c) Recuperación terciaria.
    d) *Enhanced Oil Recovery (EOR).*

12. ¿Qué porcentaje de la matriz de consumo global de energía primaria aporta la industria petrolera?
    a) Más del 50%.
    b) El 40%.
    c) Más del 80%.
    d) El 20%.

13. En el caso de la industria petrolera, el estudio de comportamiento de fase se enfoca en:
    a) Sustancias puras.
    b) Sustancias de dos componentes.
    c) Sustancias complejas.
    d) Sustancias multicomponentes.

14. No es un tipo de contrato petrolero en México.
    a) Utilidad compartida.
    b) Producción compartida.
    c) Asignación.
    d) Licencia.

15. Al elevar la presión de un fluido, una bomba le transfiere energía:
    a) Química.
    b) Térmica.
    c) Mecánica.
    d) Potencial.

16. Cuando la presión aumenta conforme la profundidad aumenta se le llama:
    a) Presión anormal.
    b) Presión normal.
    c) Presión regular.
    d) Presión incremental.

17. No es un Sistema Artificial de Producción.
    a) Bombeo Mecánico.
    b) Bombeo Electrocentrífugo.
    c) Bombeo Hidráulico.
    d) Bombeo de agua inteligente.

18. Son parte de un proceso deseable en el diseño de un plan de extracción de hidrocarburos.
    a) Caracterización del sistema roca-fluido.
    b) Vigilancia, monitoreo y supervisión de los procesos.
    c) Simulación del comportamiento del yacimiento.
    d) Todas las anteriores.

19. Es la distribución física de las fases dentro de una tubería.
    a) Distribución de flujo.
    b) Régimen de flujo.
    c) Arreglo espacial.
    d) Distribución espacial.

20. Tiene como función principal remover los recortes de roca que se generan durante la perforación, además, a través de él el fluido de perforación logra llegar al pozo para proveer de integridad a sus paredes, evitar aportes de fluidos provenientes de la formación y enfriar y lubricar la barrena.

    a) Sistema de izaje.

    b) Sistema de potencia.

    c) Sistema de circulación.

    d) Sistema de rotación.

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las siguientes cuestiones y contesta brevemente.

1. ¿Qué es un proyecto?
2. Mencione las principales variables que diferencian los tipos de proyecto petrolero para su desarrollo.
3. Mencione las etapas del ciclo de vida de un proyecto petrolero en la etapa de extracción.
4. ¿Cómo se define la Administración Integral de Proyectos Petroleros?
5. ¿Cuáles son las principales áreas involucradas en la Administración Integral de un Proyecto Petrolero para la fase de extracción?
6. Mencione al menos cinco conceptos dentro del área de ingeniería de yacimientos que estén estrechamente relacionados con la termodinámica.
7. ¿Cuál es la utilidad de los diagramas de fase en la Administración Integral de Proyectos Petroleros?
8. Mencione los seis tipos de pruebas PVT y su relevancia en la Administración Integral de Proyectos Petroleros.
9. ¿Cuál es la relación de la recuperación mejorada y la termodinámica?
10. Mencione en qué se relaciona la termodinámica y los Sistemas Artificiales de Producción, a su vez, cómo impacta esta relación en la Administración Integral de Proyectos Petroleros.

Respuestas de las preguntas de opción simple:

1. b)	8. b)	15. c)
2. a)	9. d)	16. b)
3. b)	10. c)	17. d)
4. c)	11. a)	18. d)
5. a)	12. a)	19. b)
6. c)	13. d)	20. c)
7. c)	14. c)	

Respuestas de las preguntas abiertas:

1. Es un esfuerzo temporal que se lleva a cabo para crear un producto, servicio o resultado único.
2. Ubicación, litología del yacimiento, tipo de recurso, tipo de hidrocarburo, tipo de pozos, etapa actual y modalidad de contrato.
3. Exploración, descubrimiento, delimitación, desarrollo, recuperación primaria, recuperación secundaria, recuperación mejorada y abandono.
4. El uso adecuado de los recursos humanos, tecnológicos y financieros disponibles, para maximizar la rentabilidad económica de un proyecto petrolero, minimizando costos de inversión y operación, y maximizando ingresos con las consideraciones de seguridad industrial y protección ambiental necesarias.
5. Gerencia; geología y geofísica; ingeniería de yacimientos; finanzas; ingeniería de perforación; ingeniería de diseño y construcción; ingeniería de producción; ingeniería química, investigación y desarrollo; salud, seguridad, social y ambiente y legal.
6. Calor específico, calor latente, calor sensible, compresibilidad de gases, correlaciones, coeficiente de compresibilidad isotérmica, clasificación de yacimientos (tipo de fluido), diagrama Presión-Temperatura (P-T), determinación de la composición del fluido del yacimiento, diagrama de fases, estudios Presión-Volumen-Temperatura (PVT), ecuación de estado de los gases reales, fases de una sustancia, factor de volumen de formación del agua, factor de volumen de formación del gas, fluidos no newtonianos, factor de compresibilidad Z, presión de burbuja, Ley de Charles, Ley de Dalton, Ley de Fick de la Difusión, Ley de Fourier de la conducción de calor, Ley de los Gases Ideales, Ley de Newton de la viscosidad, liquido saturado, liberación diferencial, punto triple, presión de rocío, presión, sustancia pura, temperatura, tensión superficial de líquidos, viscosidad cinemática, viscosidad dinámica, viscosidad extensional, viscosidad aparente, vapor húmedo, viscosidad de líquidos, viscosidad de gases, etc.
7. Conocer y saber interpretar un diagrama de fase permite una mejor comprensión del tipo de hidrocarburo contenido en el yacimiento y cómo será su comportamiento bajo ciertas condiciones. Ayuda a trazar un plan de operación para la extracción, tomando en cuenta las particularidades físicas de los fluidos.
8. Análisis composicional del sistema, expansión a composición constante (Separación flash), separación diferencial, agotamiento a volumen constante (separación diferencial a volumen constante), pruebas de separador, viscosidad. Las pruebas PVT son una herramienta primordial en la caracterización de los hidrocarburos contenidos en el yacimiento, misma que permite diseñar un plan para el desarrollo del proyecto, así como tomar decisiones tomando en cuenta variables fundamentales como su rentabilidad.
9. Los métodos de recuperación mejorada tienen como objetivo fundamental dotar de energía al yacimiento para mejorar la recuperación de los fluidos. Esta energía puede ser transmitida de manera física, química o térmica. Es este intercambio energético el principal vínculo entre la recuperación mejorada y la termodinámica.
10. El propósito de los Sistemas Artificiales de Producción es la adición de energía directamente en los pozos productores, facilitando el flujo de fluidos a la superficie y, de manera análoga a la recuperación secundaria, este intercambio energético involucra directamente a la termodinámica. A su vez, esta relación impacta a la producción de hidrocarburos y en

consecuencia al valor del proyecto. La correcta administración de estos recursos tecnológicos será clave para lograr los objetivos planteados, mitigando los riesgos inherentes.

27.7 Agradecimientos

Para la realización de este capítulo se agradece profundamente la participación y el apoyo de Carlos Alberto Arrieta Pimentel, Verónica Michelle Arrona Herrera, Carlos Daniel Gallegos Ramírez y Jesús Eduardo López Fuentes.

27.7 Referencias Bibliográficas

- Alonso, R. M. (2014). *Tesis: Determinación del gradiente composicional en yacimientos de gas y condensado mediante una ecuación de estado.* Ciudad de México: UNAM, Facultad de Ingeniería. Recuperado el 16 de abril de 2021
- American Petroleum Institute (API). (2001). *Manual de fluidos de perforación: Procedimiento Estándar para las Pruebas de Fluidos de Perforación.* Dallas, Texas, Estados Unidos de América: American Petroleum Institute (API). Recuperado el 28 de junio de 2021
- Bourgoyne Jr., A. T., Millhelm, K. K., Chenevert, M. E., & Young Jr., F. S. (1986). *Applied drilling engineering* (Vol. II). (J. F. Evers, & D. S. Pye, Edits.) Richardson, Texas, Estados Unidos de América: Society of Petroleum Engineers. Recuperado el 16 de abril de 2021
- Brignole, S. P. (2014). Ingeniería del equilibrio entre fases. *Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 66*(66), 95-121. Recuperado el 16 de abril de 2021
- Brill, J. P., & Mukherjee, H. (1999). *Multiphase Flow in Wells.* Richardson, Texas, Estados Unidos de América: Society of Petroleum Engineers. Recuperado el 21 de abril de 2021
- Brown, K. E. (1 de octubre de 1982). Overview of Artificial Lift Systems. *Journal of Petroleum Technology*(SPE 9979), 13. doi:https://doi.org/10.2118/9979-PA
- Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2012). *Termodinámica* (Séptima ed.). (P. E. Roig Vázquez, A. L. Delgado Rodríguez, Edits., V. González y Pozo, & S. Sarmiento Ortega, Trads.) Distrito Federal, México: Mc Graw Hill. Recuperado el 9 de abril de 2021
- CO2 Solutions. (2020). *Enhanced oil recovery: Application for direct capture and reuse of CO2.* Recuperado el 16 de abril de 2021, de https://co2solutions.com/en/chapters/13/
- Comisión Nacional de Hidrocarburos. (2019). Lineamientos que regulan el procedimiento de cuantificación y certificación de Reservas de la Nación. Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación. Recuperado el 16 de abril de 2021, de https://cnh.gob.mx/media/12138/lineamientos-que-regulan-el-procedimiento-de-cuantificaci%C3%B3n-y-certificaci%C3%B3n-de-reservas-de-la-naci%C3%B3n-versi%C3%B3n-compilada.pdf
- Diario Oficial de la Federación. (2014). *Decreto por el que se expide la Ley de Hidrocarburos.* Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación. Recuperado el 16 de abril de 2021, de https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5355989&fecha=11/08/2014
- Domingo, A. M. (2015). *Apuntes de los temas de termodinámica.* España: Creative Commons. Recuperado el 16 de abril de 2021, de http://oa.upm.es/38735/1/amd-apuntes-termodinamica-v3_0.pdf
- Gómez-Acebo, T. (2005). *Termodinámica.* España: Tecnun. Recuperado el 16 de abril de 2021, de https://dadun.unav.edu/bitstream/10171/5185/4/Termodinamica-UnivNavarra.pdf
- Matías Pérez, V. (2013). *Desarrollo de un Modelo Matemático para Caracterizar e Identificar el Tipo de Daño a la Formación causado por la Depositación de Asfaltenos.* Recuperado el 16 de abril de 2021, de UNAM: http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/6516/TESIS.pdf?sequence=1
- McCain Jr., W. D. (1990). *The properties of petroleum fluids* (Segunda ed.). Tulsa, Oklahoma, Estados Unidos de América: PennWell Books. Recuperado el 12 de abril de 2021
- OilProduction.net. (s.f.). Diseño de la Perforación de Pozos. 210. OilProduction.net. Recuperado el 14 de junio de 2021, de http://oilproduction.net/files/Diseno%20de%20perforacion.pdf

- PEMEX. (s.f.). *Oil Production.* Recuperado el 16 de abril de 2021, de http://oilproduction.net/files/Diseno%20de%20perforacion.pdf
- Project Management Institute. (2017). *Guía de los Fundamentos para la Dirección de Proyectos* (Sexta ed.). Project Management Institute, Inc. Recuperado el 15 de abril de 2021
- Ramos Loredo, R. K. (2010). *Estudio sobre la Depositación y Remoción de Asfaltenos Durante el Flujo a través de Medios Porosos.* Recuperado el 16 de abril de 2021, de IPN: https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/15642/1/Estudio%20sobre%20depositaci%C3%B3n%20y%20remoci%C3%B3n%20de%20asfaltenos%20durante%20el%20flujo%20a%20trav%C3%A9s%20de%20medios%20porosos.pdf
- Rangel Germán , E. (2015). IOR-EOR: Una oportunidad histórica para México. *Academia de Ingeniería México*, 78. Recuperado el 16 de abril de 2021
- Rangel Germán, E. (2012). El Futuro de la Producción de Aceite en México: Recuperación Avanzada y Mejorada IOR-EOR. 124. Recuperado el 16 de abril de 2021, de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/149844/IOR_EOR_published.pdf
- Rodríguez, O. C. (2009). Aspectos Esenciales del Gas Natural: Un Enfoque que Contribuye a Promover su Desarrollo. *La Revista del Gas Natural*, 29. Recuperado el 16 de abril de 2021
- Satter, A., & Thakur, G. (1994). *Integrated Petroleum Reservoir Management: A Team Approach.* Tulsa, Oklahoma, Estados Unidos de América: PennWell Books. Recuperado el 14 de abril de 2021
- Schlumberger. (2021). *Oilfield Glossary en Español*. Recuperado el 16 de abril de 2021, de https://glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/
- Schlumberger. (s.f.). *Artificial Lift: Integrated lifting solutions for enhanced well production*. Recuperado el 16 de abril de 2021, de https://www.slb.com/completions/artificial-lift
- Schlumberger. (s.f.). *Hot oiling*. Recuperado el 25 de abril de 2021, de Oilfield Glossary: https://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/h/hot_oiling.aspx
- Schlumberger. (s.f.). *Presión anormal*. Recuperado el 15 de abril de 2021, de Oilfield Glossary e n Español: https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/terms/a/abnormal_pressure#:~:text=Una%20condici%C3%B3n%20del%20subsuelo%20en,de%20formaci%C3%B3n%20esperada%20o%20normal.
- Schlumberger. (s.f.). *Water alternating gas (WAG)*. Recuperado el 16 de abril de 2021, de Oilfield Glossary: https://www.glossary.oilfield.slb.com/en/terms/w/water_alternating_gas.aspx
- Society of Petroleum Engineers. (2006). *Petroleum Engineering Handbook* (Vol. II). (L. W. Lake, & F. M. Robert, Edits.) Richardson, Texas, Estados Unidos de América: Society of Petroleum Engineers. Recuperado el 15 de abril de 2021
- Society of Petroleum Engineers. (2007). *Petroleum Engineering Handbook: Production Operations Engineering* (Vol. IV). (L. W. Lake, Ed.) Richardson, Texas, Estados Unidos de América: Society of Petroleum Engineering. Recuperado el 25 de abril de 2021
- Torres Coria, J. M. (2008). *Flujo multifásico en tuberías*. Cd. de México: Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Recuperado el 16 de abril de 2021, de UNAM.
- Weatherford. (s.f.). *Lift smarter, increase production, and get maximum return form your field assets*. Recuperado el 16 de abril de 2021, de Artificial-Lift Systems: https://www.weatherford.com/en/products-and-services/production/artificial-lift-systems/

Capítulo 28

La Ventilación de Minas Subterráneas: una Aplicación de la Termodinámica

Gabriel Ramírez Figueroa

Sumario

28.1 Introducción
28.2 Clima y confort humano
28.3 Psicrometría del aire
28.4 Ventilación Natural y Ventilación Mecánica
28.5 Normas oficiales y parámetros de cumplimiento
28.6 Conclusiones
28.7 Autoevaluación
28.8 Referencias Bibliográficas

28.1 Introducción

En la minería subterránea los procesos de limpieza del aire, el control de la temperatura y el confort humano, implican la comprensión puntual de la termodinámica, tanto para planear y anticiparse a las necesidades técnicas, como para cumplir con los estándares establecidos en la norma oficial mexicana de minas subterráneas y de minas a cielo abierto.

Dos variables de control son relevantes para la ventilación dentro de una mina: la presión y el caudal o flujo volumétrico.

Existen evidencias gráficas que constatan la necesidad de ventilar las minas subterráneas desde tiempos remotos. Se aprecian ilustraciones que ejemplifican lo anterior (Fig. 28.1), donde Georgius Agricola ilustra parte de su trabajo con tecnología de la minería de su época en un manuscrito publicado un año después de su muerte (1556) con el nombre de: De re metallica libri XII.

Figura 28.1. Inyección de aire, según (G. Agricola), tomado de: https://media.gettyimages.com/id/893615184/es/foto/ventilating-a-mine-using-bellows-from-de-re-metallica-by-agricola-pseudonym-of-georg-bauer.jpg?s

La fortuita ubicación de las vetas en las serranías mexicanas permitió que un gran aliado, la ventilación natural, fuera utilizada durante más de 200 años en esta industria. Actualmente, también es empleada la ventilación forzada o artificial, consistente en el uso de ventiladores mecánicos.

Las investigaciones en los vertederos y en los canales de conducción del agua en épocas pasadas, representan los antecedentes de los estudios acerca de la conducción del aire en el interior de las minas. Los principios de la mecánica de fluidos, con interés particular del aire, fueron desarrollados por Chézy (2020), Darcy, Weisbach (2021), Reynolds (2021) y Moody (2021) y, complementados por Stokes (2021) y Atkinson (2021); estas publicaciones estudian la ventilación.

En épocas recientes, la profundización de las minas llevó a la ingeniería a diseñar sofisticados sistemas de enfriamiento que antes eran impensables. Debido a las propiedades físicas del aire, éste tiene el comportamiento dinámico de un fluido, por ello, en ocasiones se comporta como el agua. De ahí surgieron los conocimientos del movimiento del aire a través de las galerías subterráneas y su caída de presión por la fricción, además del choque que enfrentan. Es necesario realizar un correcto balanceo de los flujos de ventilación en una mina, lo que permitirá cumplir con las necesidades de aire limpio y fresco, sin los cuales no sería factible explorarlas y explotarlas. Las minas no son estáticas, cambian día a día y de no ser considerados los factores dinámicos y el tiempo en ésta, sus efectos en el sistema de ventilación irremediablemente resultarán ineficientes e insuficientes, por ende, se requerirá de grandes obras y

egresos financieros extraordinarios para subsanar las difíciles condiciones que pudieron haberse generado. El presente capítulo se elaboró con el objeto de introducir a los estudiantes de la carrera de Ingeniería de Minas y Metalurgia al interesante mundo de la ventilación, así como a los académicos de asignaturas relacionadas con fenómenos físicos, termodinámicos y, a los profesionistas que tengan el interés de conocer la ventilación de una mina.

28.2 Clima y confort humano

Los seres vivos en general, se adaptan a una gran diversidad de condiciones climáticas, no obstante, el ser humano es quien modifica, dichas condiciones para incrementar su confort en cualquier situación para mejorar su rendimiento laboral.

El equilibrio térmico de las personas con el entorno, basado en la Ley Cero de la Termodinámica, requiere tanto de mecanismos de autorregulación tales como: el metabolismo, el flujo sanguíneo y la evaporación a través de los poros y los pulmones, así como de la vestimenta que utilizamos, ésta representa un factor de aislamiento térmico medido con las unidades denominadas [clo]. Por ejemplo, cuando se tiene Cero [clo], se sabe que el ser humano no lleva vestimenta alguna que le proteja del calor, por lo cual no estaría aislando su cuerpo de éste. En el caso de 0.1 a 0.5 [clo], equivale a un atuendo muy ligero como por ejemplo el de playa; mientras que 1 [clo] ya es una cobertura total de calle y hasta 2 o 2.5 [clo] para épocas de invierno.

Los factores externos que repercuten en el confort humano son: la temperatura del aire, la humedad y la velocidad del viento en que esté inmerso. Existe un concepto conocido como **temperatura efectiva,** que permite conocer la temperatura que realmente está sintiendo el ser humano en función de la humedad y el viento circulante (también conocido como **enfriamiento eólico**). No es lo mismo 40 [°C] en Villahermosa, Tabasco, México, que esos mismos 40 [°C] en Angola, África.

De ahí que Olgyay y Givoni (Hernández, 2014) entre otros, desarrollaron diagramas bioclimáticos que, determinan las características de un ambiente en espacios abiertos y con diferentes valores de humedad relativa, temperatura de bulbo seco y húmedo, presiones de vapor, por citar alguno de ellos (Fig. 28.2).

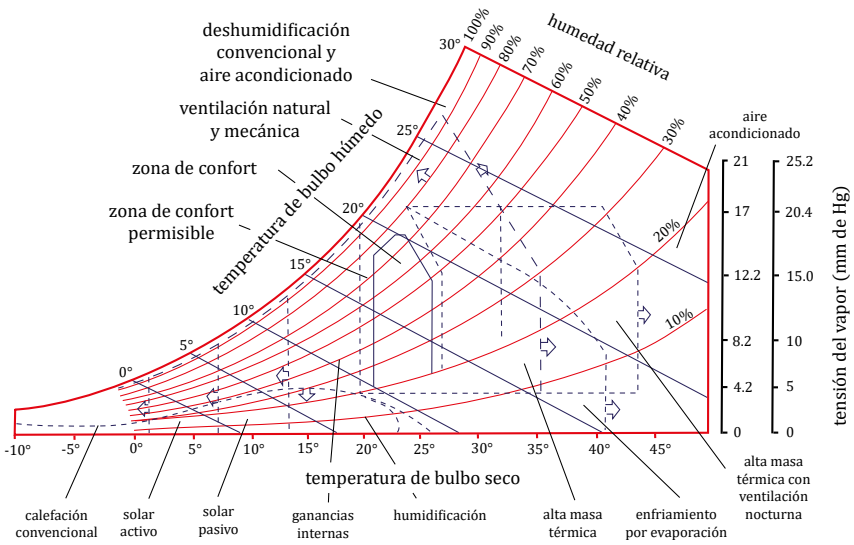


Figura 28.2. Diagrama de Givoni, basado en una carta psicrométrica (Hernández, 2014).

En la industria minera mexicana, han sido utilizados protocolos de vestimenta que limitan la posibilidad de bienestar. La necesidad de protección de una persona con overoles, botas, casco, guantes, entre otros, representa un reto para la ingeniería de ventilación, que ya está siendo analizado por empresas proveedoras como MSA, autodenominada *The Safety Company*, cuyos cascos (Fig. 28.3) integran ventilas para el desalojo del aire caliente de la cabeza.

Figura 28.3. Casco V-Gard 500® de MSA en estilo ventilado.

28.3 Psicrometría del aire

Las condiciones del aire en cada ubicación de la mina son cambiantes día a día, mes a mes y también a cada hora. Para identificar las condiciones del aire en un punto de la mina, se requiere conocer por lo menos dos parámetros: la temperatura de bulbo húmedo y la temperatura de bulbo seco, con dichas variables, es posible obtener: la humedad, la densidad, el volumen específico o la entalpía, por citar los más utilizados en la ventilación. Cuando se analizan las diversas propiedades termodinámicas que tiene el aire húmedo y el efecto que genera la humedad atmosférica en los materiales, así como del efecto en el confort humano, se está hablando de **psicometría**, siendo ésta una rama de las ciencias utilizada para beneficio del confort humano.

Un ingeniero de ventilación debe conocer y utilizar diversos instrumentos de medición que le permitan evaluar continuamente las condiciones del aire en toda la mina. Algunos de los más relevantes son: los termómetros de bulbo seco y bulbo húmedo (también conocidos en su conjunto como psicrómetro), el higrómetro se utiliza para medir el grado de humedad del aire, el anemómetro para medir la velocidad y el caudal, el tubo Pitot para medir la presión y establecer la velocidad del flujo bajo cierta condición de presión, así como, los manómetros y barómetros que también están relacionados con la medición de la presión en un sitio.

Actualmente existen instrumentos que, con el apoyo de la electrónica, resultan más sencillos de operar y con mayores funciones integradas en uno solo aparato de medición (Fig. 28.4).

Figura 28.4. Ejemplo de instrumento de medición integrado (Kestrel Meters, 2021).

Junto con los instrumentos de medición, la **carta psicrométrica** (Fig. 28.5), permite reconocer los indicadores que determinan los atributos de una mezcla de aire y vapor de agua en una ubicación determinada de la mina.

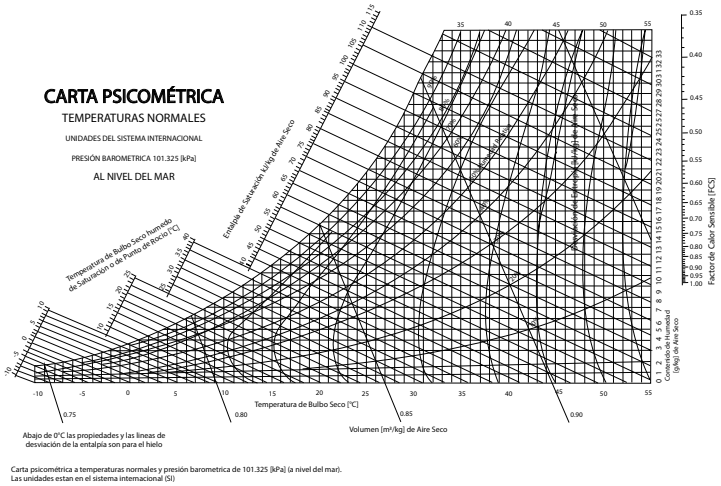


Figura 28.5. Ejemplo de una carta psicrométrica.

28.4 Ventilación Natural y Ventilación Mecánica

En general, en México, desde el inicio de la minería hasta la década de los años 50 del siglo pasado, se explotaron minas bien ventiladas ubicadas en las grandes serranías, en donde predominan vetas polimetálicas. Ejemplos como Pachuca, Zacatecas, Parral, Taxco y Durango, son zonas donde diversas empresas nacionales y extranjeras han estado involucradas en la explotación de minerales metálicos y no metálicos. En el caso de una empresa mexicana, Peñoles, SEAB, S.A. de C.V., ha explotado gran variedad de recursos minerales en minas de la región norte de México, como, por ejemplo, la Sierra de Peñoles, municipio de San Pedro el Gallo, Durango (Fig. 28.6). La mina de Ojuela, es una de las minas más representativas de México, que desde el año 1598 ha sido explotada por diversas compañías, siendo adquirida por la industria Peñoles a finales del siglo XIX; en la actualidad, sigue en explotación.

Figura 28.6. Mina de Ojuela en Durango, (archivo histórico de Industrias Peñoles).

La diferencia de alturas entre las obras de acceso y escape del aire provoca un **efecto sifón** a través del cual el aire fluye de una a otra ubicación, removiendo con ello las impurezas, el calor y el exceso de humedad que pudieran presentarse. Aquí conviene resaltar que, a mayor humedad, mayor sensación de temperatura. Volviendo a las unidades mineras, se presentan inclusive interesantes fenómenos como el hecho de que la ventilación se invierte durante las noches por la diferencia de temperaturas.

Por ello, en ocasiones, el ingeniero de ventilación poco a poco se va convirtiendo en una especie de meteorólogo que gusta de analizar las épocas del año, el flujo de los vientos o la fluctuación en las temperaturas durante el día y la noche.

El uso de aire comprimido y de electricidad reemplazaron a los equipos propulsados por motores a diésel, que por una parte vinieron a revolucionar a la industria en aspectos de movilidad y productividad, pero por otra parte plantearon nuevos retos para la ventilación.

Los motores a diésel emiten gases contaminantes como el CO_2, CO, NO, NO_2, SO_2, y partículas finas como el hollín (Fig. 28.7 y 28.8), por lo que es relevante remplazarlos por equipos eléctricos que reducirán significativamente las fuentes de dichos contaminantes.

Figura 28.7. Camión de carga de bajo perfil.

Figura 28.8. Camión de carga saliendo de la mina.

28.5 Normas oficiales y parámetros de cumplimiento

En la industria minera mexicana, existen Normas Oficiales que deben cumplirse tanto en trabajos de exploración como de explotación. Iniciando con las dos más específicas para el sector: 1) la NOM-023-STPS-2012-Minas subterráneas y a cielo abierto y 2) la NOM-032-STPS-2008-Seguridad para minas de Carbón. Seguidas por aquéllas que complementan los requisitos a cumplir en la industria minera: 3) NOM-010-STPS-2014-Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral, 4) NOM-015-STPS-2001-Condiciones térmicas, y 5) NOM-017-STPS-2008-Equipo de protección personal.

En el caso de la ventilación natural, el sistema termodinámico aprovecha las diferencias de presión y los incrementos o disminución de calor, para realizar un trabajo que finalmente mueve o desplaza el aire, diluyendo con ello los agentes contaminantes.

En un diagrama Presión-Volumen (P-V), se puede apreciar la presión y el flujo o caudal en una sencilla mina de 4 puntos, en donde el punto número 1 se encuentra a la entrada de un tiro, el punto 2 en el fondo de éste, el 3 en el fondo del segundo tiro (de salida) y el punto 4 a la salida de este último (Fig. 28.9).

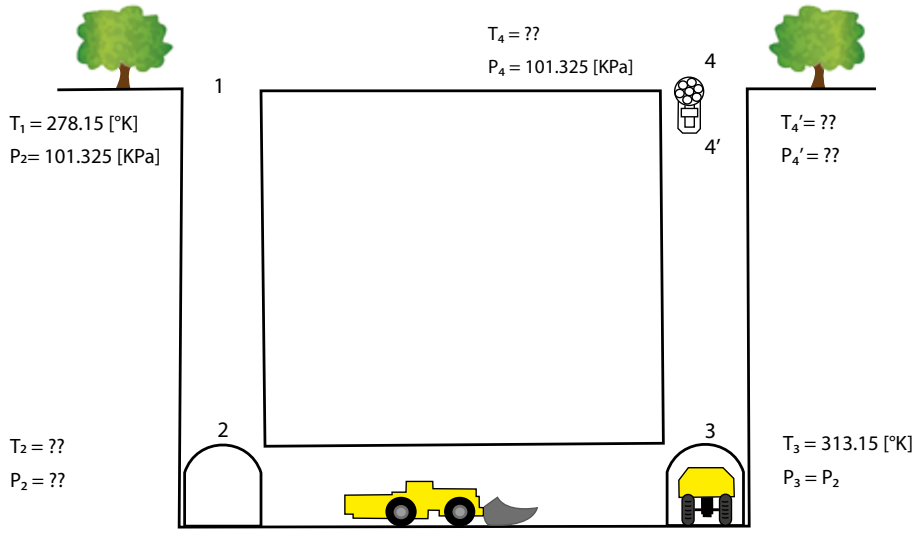


Figura 28.9. Caso hipotético para iniciar el estudio de la ventilación en una mina (Jaramillo, 2019).

En 1980, el profesor Christopher J. Hall, precursor de la aplicación de la termodinámica a la ventilación de minas, escribió el libro *Mine Ventilation Engineering* (Hall, 1980) en donde presenta sencillos ejercicios para iniciarse en la comprensión del comportamiento del aire en la mina.

En la figura 28.9 se presenta uno de los casos hipotéticos del libro de Hall (1980), y más adelante, en la figura 28.10 se representa su diagrama P-V.

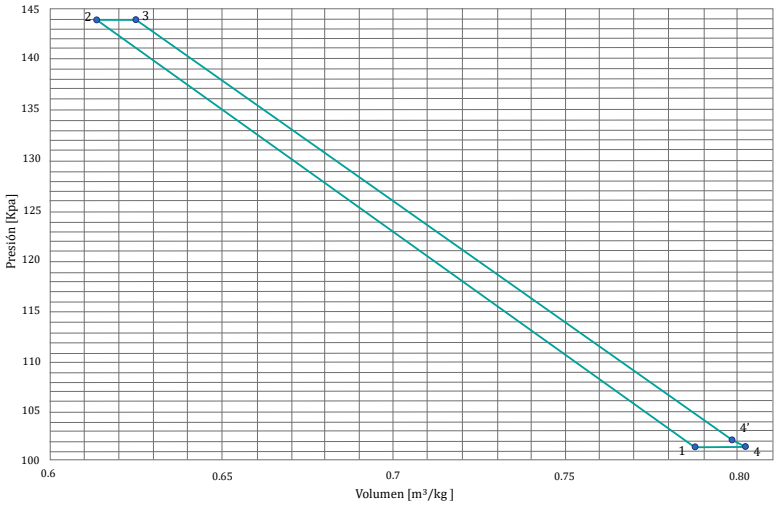


Figura 28.10. Diagrama Presión-Volumen específico de la figura 28.9 (Jaramillo, 2019).

El trabajo de ventilación natural se presenta cuando la presión y el volumen en el punto 4' son menores a los del punto 4, y equivale al área encerrada en la curva 1-2-3-4.

El trabajo por ventilación natural, en este caso, es de 552.75 [J/kg], medición que equivale a 70 kW [69.13kW] aproximadamente (Tabla 28.1).

Punto	Temperatura [K]	Presión [Kpa]	Volumen [m³/Kg]
1	278.15	101.325	0.78785
2	307.44	143.844	0.61340
3	313.15	143.844	0.62480
4´	283.86	102.008	0.79865
4	283.32	101.325	0.80245

Pregunta	Respuesta [J/Kg]	Respuesta [KJ/Kg]
Trabajo del anemómetro (4´-4)	544.60	0.54460
Trabajo del Ciclo completo	552.75	0.55275
Eficiencia de adición de calor (2-3)	5735.695	5.735695
Potencia por flujo de 100 m³/s	69126.78 W	69.13 KW

Tabla 28.1. Respuesta a los planteamientos de las figuras 28.9 y 28.10.

Cuando el trabajo en el punto 4 resulta negativo, es decir, que el sistema no entrega ningún trabajo, sucede que el aire no es desplazado y necesita de la ayuda de un ventilador mecánico. En la tabla 28.2 y en las figuras 28.11 y 28.12, se muestra lo anterior, en sentido inverso a como se presentó el caso de la ventilación natural.

Punto	Temperatura [K]	Presión [Kpa]	Volumen [m³/Kg]
1	278.150	101.325	0.78785
2	307.438	143.844	0.61341
3	307.438	142.844	0.61770
4´	278.150	100.607	0.79347
4	278.720	101.325	0.78945

Pregunta	Respuesta
Trabajo [Ejercicio 1]	0.5446 [KJ/Kg]
Pérdida de trabajo (2-3)	0.616 [KJ/Kg]
Trabajo de ventilación natural (4´-4)	0.568 [KJ/Kg]

Tabla 28.2. Resultados cuando el trabajo es negativo.

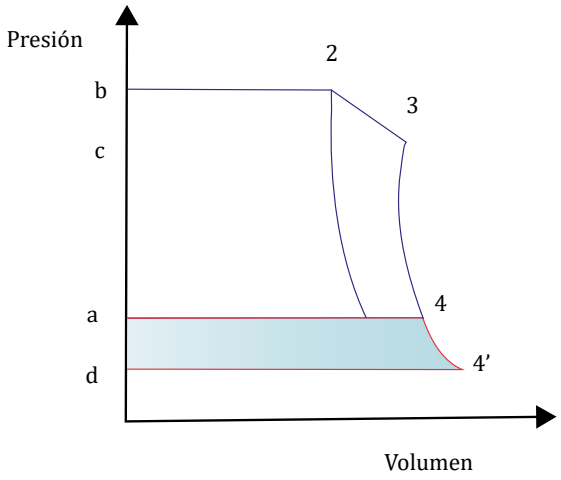


Figura 28.11. Diagrama P-V con trabajo [W] el ventilador (área achurada), (Jaramillo, 2019).

También es observable en la Fig. 28.11 que el ejercicio presenta una rugosidad entre los puntos 2 y 3, lo que provoca una caída de presión del aire, y no alcanza a salir, a pesar de la ventilación natural (Fig. 28.12).

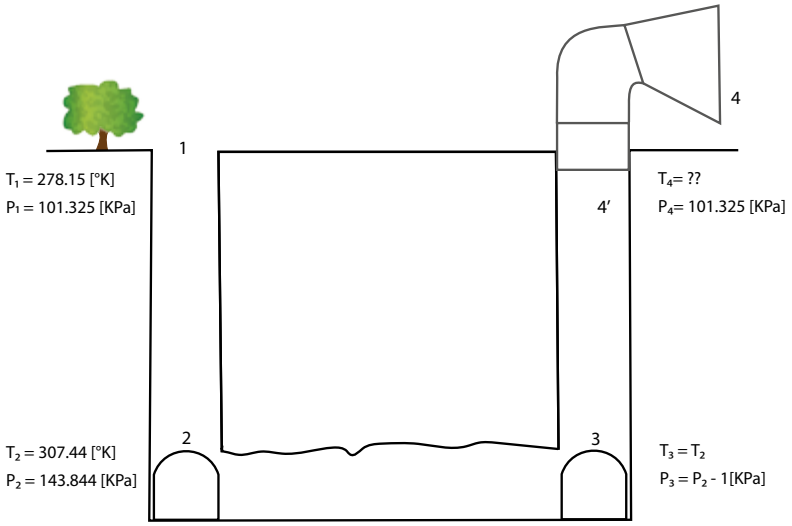


Figura 28.12. Diagrama de la mina con rugosidad y ventilador (Jaramillo, 2019).

En este caso, la pérdida de trabajo entre 2-3, equivale a 0.616 [kJ/kg] (-0.0616 [kJ/kg]), supera al trabajo de ventilación natural 0.568 [kJ/kg]; Es necesario, entonces, la instalación de un ventilador-extractor (Fig. 28.12).

28.6 Conclusiones

Los sistemas modernos de ventilación en una mina han evolucionado significativamente puesto que:

a) Los yacimientos no están ubicados en las serranías, necesariamente.

b) Las explotaciones mineras se han profundizado y presentan mayores temperaturas.

c) En general, los yacimientos generan mayor producción.

d) La introducción de equipos diésel plantea un gran reto para los ingenieros de ventilación.

Así mismo, el costo de la electricidad es elevado y conviene seriamente cuestionarse si el consumo eléctrico de los ventiladores justifica aquellos casos en los que la calidad del aire deja mucho que desear y no se tienen las condiciones ambientales adecuadas.

La adquisición de modernos ventiladores (Fig. 28.13), el desarrollo de obras emergentes, el uso de licencias de software de ventilación, la previsión de las condiciones termodinámicas y la modelación, entre otros parámetros, deben de considerarse para dar la mejor solución a los problemas de ventilación en una mina.

Figura 28.13. Interior de un ventilador de mina moderna.

La previsión en todo trabajo juega un papel relevante, por lo cual es necesario considerar los elementos que propicien un trabajo más seguro, con un ambiente agradable y provisto de la mayor cantidad y calidad de ventilación.

Por todo lo anterior, es altamente recomendable el entendimiento de la ventilación a través de los principios y leyes de la termodinámica.

28.7 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y subraye la respuesta correcta.

1. ¿Con que deben cumplir los procesos de ventilación, además de mantener las condiciones adecuadas de limpieza del aire, temperatura y confort?

   a) La constitución y leyes.

   b) Las normas mexicanas aplicadas a la industria minera.

   c) Los manuales de procedimientos.

   d) Los reglamentos.

2. ¿Cuáles son las variables de control más relevantes en la ventilación de minas?

   a) La temperatura y el grado de congelación del aire.

   b) Los volúmenes y masa de aire.

   c) La presión y el caudal o flujo volumétrico.

   d) La precipitación pluvial y la presión atmosférica.

3. ¿Desde cuándo existen representaciones gráficas en la ventilación de minas subterráneas?

   a) La época de la colonia.

   b) Los textos del Palacio de Minería.

   c) El libro de texto de Georg Bauer, cuyo pseudónimo era Georgius Agricola, publicado en 1556.

   d) Los códices de la época prehispánica.

4. ¿Por qué afirmamos que las grandes minas mexicanas del pasado tuvieron la ventaja de estar bien ventiladas?

   a) Utilizaban ventiladores mecánicos.

   b) Contaban con grandes expertos en ventilación.

   c) No necesitaban estar ventiladas.

   d) Se encontraban en las serranías, lo que favorecían la ventilación natural.

5. ¿El estudio de qué eventos estableció los antecedentes para resolver los problemas de ventilación?

   a) Los vertederos y en los canales de conducción del agua.

   b) Las corrientes de aire y condiciones atmosféricas.

   c) Los métodos modernos de la minería.

   d) La aparición de los grandes ventiladores mecánicos.

6. ¿Cuáles son las dos variables que reflejan la caída de presión del movimiento del aire a través de los túneles?

   a) El volumen y la presión.

   b) La fricción y el choque.

   c) La temperatura y la humedad relativa.

   d) La velocidad y la aceleración.

7. ¿Cómo son los sistemas de ventilación en las minas?

   a) Estáticos, una vez diseñados ya no cambian.

   b) Dinámicos, cambian día a día conforme avanzan las obras mineras.

   c) Mixtos.

   d) Ninguna de las anteriores.

8. ¿Qué asignatura o asignaturas anteceden a los estudios sobre ventilación?

   a) Fundamentos de Termodinámica y Electromagnetismo.

   b) Mecánica de Fluidos.

   c) Las dos anteriores.

   d) Ninguna de las anteriores.

9. ¿Con que Leyes de la Termodinámica están ligados el clima y el confort humano?

   a) La Primera Ley de la Termodinámica.

   b) La Ley Cero de la Termodinámica.

   c) La Segunda Ley de la Termodinámica.

   d) Ninguna de las anteriores.

10. ¿Por qué es importante el diseño de la vestimenta en la industria minera?
    a) No tiene nada que ver con la ventilación.
    b) Pueden contrarrestar la posibilidad de alcanzar el confort.
    c) Más bien es materia de seguridad e higiene.
    d) En ese sentido, no hay nada que pueda hacerse.

Preguntas de respuesta breve

Instrucciones.- Lee atentamente cada una de las cuestiones siguientes y contesta brevemente sobre la línea.

1. De acuerdo con la psicrometría del aire, indique los dos tipos de temperaturas que se miden para conocer sus condiciones: _____ y _____.
2. Mencione al menos tres instrumentos de medición que el Ingeniero de ventilación requiere utilizar: _____, _____ y _____.
3. Escriba las dos grandes familias de ventilación que pueden existir hoy en día, una de ellas es muy económica y la otra no tanto: _____ y _____.
4. ¿Qué tipo de motores revolucionaron la industria minera, pero dificultaron enormemente los sistemas de ventilación? _____.
5. La minería en México cuenta con Normas Oficiales que rigen los parámetros de cumplimiento de la operación, incluyendo la ventilación. ¿Cuáles son algunas de ellas?

   i. _____, ii. _____, iii. _____,

   iv. _____, v. _____
6. Estos diagramas permiten identificar las condiciones de operación en distintas ubicaciones de la mina: _____.
7. El área encerrada en la curva presión-volumen específico, equivale al _____ generado por el sistema de ventilación natural, y se mide en [J/kg] o en [kW].
8. Cuando el resultado de la pregunta anterior es negativo, ello implica la necesidad de colocar: _____.
9. La presión del aire en una mina tiene dos grandes factores en contra que provocan una caída de presión: la _____ y el _____.
10. Un factor que juega un papel relevante en el diseño y operación de los sistemas de ventilación es la: _____, lo anterior se debe a que:

    _____

    _____.

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1. b)	5. a)	9. b)
2. c)	6. b)	10. b)
3. c)	7. b)	
4. c)	8. c)	

28.8 Referencias Bibliográficas

1. Atkinson, R. (2021). *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. Obtenido de: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Atkinson_resistance&oldid=1002605683
2. Chézy, A. (2020). *Wikipedia, La enciclopedia libre*. Obtenido de: https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Antoine_de_Ch%C3%A9zy&oldid=130337866
3. Darcy-Weisbach. (2021). *Wikipedia, La enciclopedia libre*. Obtenido de: https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Ecuaci%C3%B3n_de_Darcy-Weisbach&oldid=133298592
4. Givoni, B. (2021). *Wikipedia, La enciclopedia libre*. Obtenido de: https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Baruch_Givoni&oldid=135335352
5. Hall, C. J. (1980). *Mine Ventilation Engineering*. New York: Society of Mining Engineers.
6. Hernández, P. J. (2014). *Arquitectura, Confort Diseño bioclimático*. Obtenido de: https://pedrojhernandez.com/2014/03/03/diagrama-bioclimatico-de-givoni-2/
7. Hernández, P. J. (2014). *Arquitectura, Confort Diseño bioclimático*. Obtenido de: https://pedrojhernandez.com/2014/03/03/diagrama-bioclimatico-de-olgyay/
8. Industrias Peñoles. (2021). *Peñoles*. Obtenido de: https://www.penoles.com.mx/nuestro-grupo/acerca-de-penoles/nuestra-historia.html
9. Jaramillo, G. N. (2019). Diagramas de H.J. Hall, adaptados por el prestador de Servicio Social. Ciudad de México, Coyoacán, México: Inédito.
10. Kestrel Meters. (2021). *KestrelMeters.com*. Obtenido de: https://mx-kestrelmeters.glopalstore.com/products/kestrel-5500-weather-meter?utm_campaign=pr_r&utm_source=https://kestrelmeters.com&utm_medium=wi_proxy&utm_content=en_US&utm_term=a
11. Metallica, D. R. (2021). *Wikipedia, La enciclopedia libre*. Obtenido de: https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=De_re_metallica&oldid=134156978
12. Moody, L. F. (2021). *Wikipedia, La enciclopedia libre*. Obtenido de: https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Lewis_Ferry_Moody&oldid=136018617
13. Olgyay, V. (2021). *Wikipedia, La enciclopedia libre*. Obtenido de: https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Viktor_Olgyay&oldid=136987637
14. Psicrometría. (2021). *Wikipedia, La enciclopedia libre*. Obtenido de: https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Psicrometr%C3%ADa&oldid=134562607
15. Ramani, D. R. (2018). Profesor emérito de la Universidad del estado de Pensilvania. (G. R. Figueroa, Entrevistador)
16. Reynolds, O. (2021). *Wikipedia, La enciclopedia libre*. Obtenido de: https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Osborne_Reynolds&oldid=134969632
17. Stokes, G. G. (2021). *Wikipedia, La enciclopedia libre*. Obtenido de: https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=George_Gabriel_Stokes&oldid=133891083
18. Pennsylvania State University. (2021). *College of Earth and Mineral Sciences*. Obtenido de: Department of Energy and Mineral Engineering: https://www.eme.psu.edu/directory/raja-ramani

Capítulo 29

La Termodinámica en la Recuperación Mejorada del Petróleo.

El Balance de Energía para el Método de la Combustión *in-situ*.

Carlos Gilberto Aguilar Madera
Víctor Matías Pérez
José Valente Flores Cano
Jorge Alberto Briones Carrillo
Lázaro Molina Espinosa

Sumario

29.1 Introducción
29.2 Ecuaciones fundamentales
29.3 Caso de aplicación. Simulación de tubo de combustión
29.4 Conclusiones
29.5 Autoevaluación
29.6 Referencias

29.1 Introducción

Para entender el aprovechamiento de hidrocarburos en un yacimiento petrolero la termodinámica juega un papel muy importante. El yacimiento en sí puede verse como un sistema termodinámico aislado, cerrado o abierto, el cual puede interactuar con los alrededores a través de las fronteras (límites del yacimiento) y los pozos perforados terminados en él. El yacimiento representa un sistema en la mega-escala al cual pueden aplicarse las leyes termodinámicas con el fin de evaluar variables primarias termodinámicas como la presión y temperatura, o secundarias como flujos de fluidos y contenido de materiales (densidad, saturación de fluidos, concentración de sustancias). También, es común realizar cálculos ingenieriles en yacimientos petroleros desde la escala de Darcy (escala de núcleos) y/o la escala de poro.

La mayoría de los yacimientos petroleros se consideran isotérmicos a menos que entre al sistema una cantidad importante de fluido con una temperatura diferente, u ocurra algo en su interior que ocasione cambios de temperatura (por ejemplo, la combustión de una fracción del petróleo). La termodinámica también es importante cuando se trata de entender el comportamiento volumétrico de los fluidos y la roca en el yacimiento, y la formación de sustancias no originales en el yacimiento y/o pozo (precipitación de asfaltenos, formación de hidratos de metano, condensación, liberación de gas, etc.). De esto se desprende un área importante en la Ingeniería Petrolera como es el análisis de las propiedades PVT.

A los pozos que por su propia energía presentan flujo de hidrocarburos hasta la superficie se les conoce como pozos fluyentes. Tal energía proviene de alguno de los mecanismos de producción como son: expansión de roca-fluidos, empuje por gas en solución o disuelto, expansión de casquete de gas, drene gravitacional, recarga por acuífero o empuje hidráulico. Los mecanismos antes mencionados forman parte de la llamada recuperación primaria.

Cuando el abatimiento de la energía del yacimiento es lo suficientemente intensa se suelen emplear métodos de recuperación secundaria con el objetivo de extraer el aceite remanente. La recuperación secundaria es energía adicional para extraer el hidrocarburo sin alterar las propiedades del sistema roca-fluidos. Dentro de estos métodos se encuentra: el mantenimiento de la presión en el yacimiento por inyección de agua o gas, y también, la inyección de agua o gas con fines de desplazamiento. Cuando se recurre a la aplicación de energía adicional para extraer hidrocarburo mediante la modificación de las propiedades del sistema roca-fluidos se tiene un método de recuperación mejorada. Los métodos de recuperación mejorada son: 1) Inyección de gas no hidrocarburo que puede ser miscible o inmiscible; 2) Inyección de agentes químicos como polímeros, tensoactivos y/o álcalis; 3) Inyección de agua mejorada (*smart water*); 4) Inyección de agentes biológicos y 5) Aplicación de energía térmica como la inyección de agua caliente, inyección de vapor y por supuesto, la *combustión in-situ*. La Figura 29.1 presenta un panorama general de los distintos métodos de recuperación de petróleo.

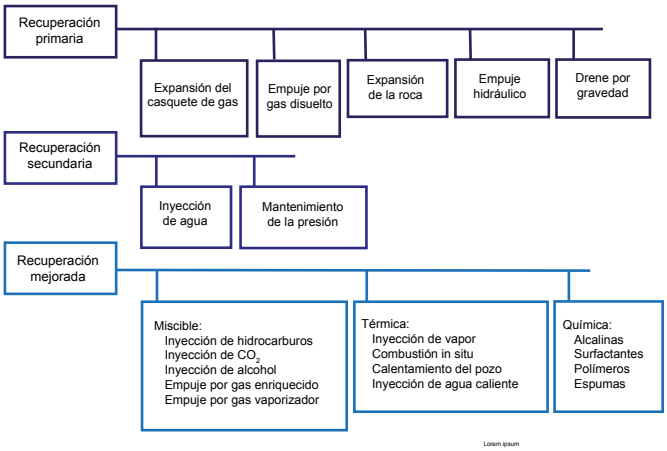


Figura 29.1. Clasificación de métodos de recuperación de petróleo. Modificado de Chen (2007)

29.2 Ecuaciones fundamentales

Para modelar algunos de los procesos de recuperación presentados en la Figura 29.1, se necesita definir el conjunto de ecuaciones gobernantes, contar con información de las propiedades físicas de los materiales, y seleccionar la estrategia de solución ya sea por métodos numéricos, analíticos, o una combinación de ellos. Se pueden mencionar las siguientes ecuaciones básicas para modelar algún proceso de recuperación.

Ecuación de balance de energía

Bajo la suposición de equilibrio local térmico, la ecuación de balance de energía está dada por la expresión siguiente:

$$\frac{\partial\left[\phi S_o\rho_o U_o + \phi S_g\rho_g U_g + \phi S_w\rho_w U_w + (1-\phi)\rho_s U_s\right]}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\phi S_o h_o\rho_o u_o + \phi S_g h_g\rho_g u_g + \phi S_w h_w\rho_w u_w\right) = \nabla\cdot\left(k_{eff}\cdot\nabla T\right) + q_o^T + q_g^T + q_w^T + q_s^T \quad (1)$$

Donde U es la energía específica interna, h es la entalpía específica, k_{eff} es el tensor térmico efectivo, y T es la temperatura. El calor fuente/sumidero q_α^T es asociado a la fase α. El subíndice s se refiere a la fase sólida. La Ecuación (1) es el resultado de aplicar la primera Ley de la Termodinámica en un volumen finito que puede contener la fase sólida (el grano) y todas las fases móviles. Además, la Ecuación (1) descarta la contribución de la energía potencial y cinética, aunque los efectos gravitacionales se toman en cuenta más adelante en la Ley de Darcy para cada fase móvil.

La Ecuación (1) contiene la suposición de equilibrio local térmico, y por lo tanto una única temperatura se calcula en el yacimiento. Cuando la suposición de equilibrio térmico no es aceptable, entonces se tienen que plantear los balances de energía para cada fase individual. Para un yacimiento petrolero, esto puede significar que se tengan 4 balances de energía acoplados:

$$\frac{\partial[(1-\phi)\rho_s U_s]}{\partial t} = \nabla\cdot(k_s\cdot\nabla T_s) + q_s^T$$ Para el sólido

$$\frac{\partial\left(\phi S_g\rho_g U_g\right)}{\partial t} + \nabla\cdot\left(\phi S_g h_g\rho_g u_g\right) = \nabla\cdot\left(k_g\cdot\nabla T_g\right) + q_g^T$$ Para el gas

$$\frac{\partial(\phi S_o\rho_o U_o)}{\partial t} + \nabla\cdot(\phi S_o h_o\rho_o u_o) = \nabla\cdot(k_o\cdot\nabla T_o) + q_o^T$$ Para el aceite

$$\frac{\partial(\phi S_w\rho_w U_w)}{\partial t} + \nabla\cdot(\phi S_w h_w\rho_w u_w) = \nabla\cdot(k_w\cdot\nabla T_w) + q_w^T$$ Para el agua

En estas ecuaciones k_p es la conductividad térmica de la fase p, y T_p representa su temperatura.

Ecuaciones de balance de masa

Ecuaciones de fase

En forma diferencial la ecuación de balance de masa puede ser escrita para cada fase o componente químico. Para fases, las ecuaciones de balance de masa son:

<u>Para la fase aceite</u>

$$\frac{\partial(\phi S_o \rho_o)}{\partial t} + \nabla \cdot (u_o \rho_o) = m_o \tag{2}$$

Donde ϕ es la porosidad, S_o la saturación de aceite, ρ_o la densidad de masa de aceite, t el tiempo, u_o la velocidad a escala de Darcy del aceite, y m_o representa la fuente másica de aceite o sumidero debido al pozo productor o inyector.

Para la fase gas

$$\frac{\partial(\phi S_g \rho_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (u_g \rho_g) = m_g \tag{3}$$

En este caso S_g es la saturación de gas, ρ_g la densidad másica del gas, u_g es la velocidad a escala de Darcy del gas, y m_g representa la fuente o sumidero másico de gas debido a un pozo productor o inyector.

Para la fase acuosa

$$\frac{\partial(\phi S_w \rho_w)}{\partial t} + \nabla \cdot (u_w \rho_w) = m_w \tag{4}$$

Aquí S_w es la saturación de agua, ρ_w la densidad másica de agua, u_w la velocidad a escala de Darcy del agua, y m_w representa la fuente o sumidero másico de agua debido a un pozo productor o inyector.

Ecuaciones de componentes químicos

En términos de la fracción masa ω, el balance de masa para un componente genérico i (o pseudo-componente) dentro de una fase móvil, por ejemplo, la fase aceite (Fadaei, 2009) es:

$$\frac{\partial(\phi S_o \rho_o \omega_{io})}{\partial t} + \nabla \cdot (u_o \rho_o \omega_{io}) = \nabla \cdot (\phi S_o \rho_o D_{io} \cdot \nabla \omega_{io}) + r_{io} + m_{io} \tag{5}$$

Esta ecuación puede ser extendida directamente para fases agua y gas si los componentes i están distribuidos:

Dentro de la fase gas

$$\frac{\partial(\phi S_g \rho_g \omega_{ig})}{\partial t} + \nabla \cdot (u_g \rho_g \omega_{ig}) = \nabla \cdot (\phi S_g \rho_g D_{ig} \cdot \nabla \omega_{ig}) + r_{ig} + m_{ig} \tag{6}$$

Dentro de la fase acuosa

$$\frac{\partial(\phi S_w \rho_w \omega_{iw})}{\partial t} + \nabla \cdot (u_w \rho_w \omega_{iw}) = \nabla \cdot (\phi S_w \rho_w D_{iw} \cdot \nabla \omega_{iw}) + r_{iw} + m_{iw} \tag{7}$$

En las Ecuaciones (5) a (7) ω_{ip} es la fracción masa de componentes i dentro de la fase p, D_{ip} es el tensor de dispersión de masa para componentes i dentro de la fase p, r_{ip} son las velocidades de reacción de masa neta para aquellas reacciones químicas en la fase p donde participan el componente i, y m_{ip} son la

fuente o sumidero másico del componente i dentro de la fase p debido a pozos productores o de inyección. Otra manera para escribir el balance de masa de los componentes es en términos de la fracción molar.

Ecuación de conservación de momento lineal

Para líquidos y gases con velocidad de flujo baja, se usa la ecuación de Darcy en forma diferencial como la ecuación de balance de momento. Estas son:

Para la fase aceite

$$u_o = -\frac{Kk_{ro}}{\mu_o} \cdot (\nabla P_o - \rho_o g) \tag{8}$$

Para la fase gas

$$u_g = -\frac{Kk_{rg}}{\mu_g} \cdot \left(\nabla P_g - \rho_g g\right) \tag{9}$$

Para la fase acuosa

$$u_w = -\frac{Kk_{rw}}{\mu_w} \cdot (\nabla P_w - \rho_w g) \tag{10}$$

Donde μ_p es la viscosidad de la fase p, mientras que k_{rp} es la permeabilidad relativa, P_p es la presión, K es el tensor de permeabilidad absoluta y g es el vector de aceleración gravitacional.

Para velocidades de flujo altas, como las encontradas en yacimientos de alta presión y/o de gas, se utiliza la formulación de Forchheimer (Whitaker, 1996):

$$u_g = -\frac{Kk_{rg}}{\mu_g} \cdot \left(\nabla P_g - \rho_g g\right) - F \cdot u_g \tag{11}$$

donde F representa el tensor de corrección de Forchheimer.

Ecuaciones complementarias

Además de las ecuaciones de masa, momento lineal y energía, es necesaria información complementaria para completar el conjunto de ecuaciones y variables desconocidas. A partir del balance de volumen dentro del medio poroso, las saturaciones para cada fase están restringidas para satisfacer:

$$S_o + S_g + S_w = 1 \tag{12}$$

Para un sistema petrolero de tres fases, la presión en cada fase puede ser interrelacionada con las restantes a través de la presión capilar:

$$P_{c,ow} = P_o - P_w = \frac{2\sigma_{ow}\Theta_c}{r} \tag{13}$$

$$P_{c,go} = P_g - P_o = \frac{2\sigma_{go}\Theta_c}{r} \tag{14}$$

Aquí $P_{c,ow}$ y $P_{c,go}$ son las presiones capilares aceite-agua y aceite-gas, respectivamente. Mientras que Θ_c es el ángulo de contacto correspondiente y r es el radio del poro. Generalmente se ha aceptado que la presión capilar aceite-agua es función de la saturación de agua, es decir:

$$P_{c,ow} = f(S_w) \tag{15}$$

y,

$$P_{c,go} = g(S_L) \tag{16}$$

Donde S_L es la saturación del líquido dado por:

$$S_L = 1 - S_g \tag{17}$$

En ingeniería petrolera, el comportamiento volumétrico del fluido en el yacimiento se representa a través del factor de volumen de formación B. Para la fase aceite esta se define como:

$$B_o = \frac{V_o}{V_o^{sc}} = \frac{Volumen\ de\ aceite\ a\ P\ y\ T}{Volumen\ de\ aceite\ en\ tanque\ de\ almacenamiento\ (condición\ estándar)} \tag{18}$$

Mientras que para la fase gas se tiene que:

$$B_g = \frac{V_g}{V_g^{sc}} = \frac{Volumen\ de\ gas\ a\ P\ y\ T}{Volumen\ de\ gas\ a\ condición\ estándar} \tag{19}$$

y para la fase acuosa:

$$B_w = \frac{V_w}{V_w^{sc}} = \frac{Volumen\ de\ agua\ a\ P\ y\ T}{Volumen\ de\ agua\ a\ condición\ estándar} \tag{20}$$

A medida que la presión disminuye en el yacimiento, el aceite puede alcanzar la presión de punto de burbuja y éste comienza a liberar gas. El gas liberado es cuantificado a través de la relación de solubilidad definida como:

$$R_s = \frac{Volumen\ de\ gas\ liberado\ medido\ a\ condiciones\ estandar}{Volumen\ de\ aceite\ a\ condiciones\ estándar} \tag{21}$$

Se destaca que los parámetros definidos en las Ecuaciones (18) a (21) tienen diferente comportamiento dependiendo de si fueron medidos a temperatura y volumen variables o constantes. Cuando la temperatura y el volumen permanecen constantes, el proceso es llamado *liberación diferencial*, mientras que el caso opuesto es denominado como *liberación flash*. Las condiciones para la liberación diferencial son encontradas, estrictamente, únicamente en yacimientos volumétricos. En tanto que, mientras el hidrocarburo viaja a través del pozo, tuberías y equipo superficial, éste sufre cambios significativos de volumen, presión y temperatura, y por lo tanto se encuentra bajo condiciones de liberación flash.

La energía interna y la entalpía se relacionan a través de la siguiente ecuación:

$$U_\alpha = h_\alpha - \frac{P_\alpha}{\rho_\alpha}, \qquad \alpha = o, g, w \tag{22}$$

y la entalpía se calcula como:

$$h_\alpha = c_{p\alpha}(T - T^{ref}) + h_\alpha^{ref}, \qquad \alpha = o, g, w \tag{23}$$

Aquí el superíndice ref representa datos de referencia, y $c_{p\alpha}$ es la capacidad térmica específica a presión constante de la fase α.

29.3 Caso de aplicación. Simulación de tubo de combustión

Se presenta en esta sección la simulación numérica de la combustión *in-situ* a escala de laboratorio. Este procedimiento involucra la inyección de aire en un tubo de combustión. Comúnmente, dentro del tubo se coloca una mezcla de aceite, agua, y arena con el objetivo de simular las condiciones que se encuentran en un yacimiento (ver Figura 29.2). La combustión *in-situ* es un método de recuperación de petróleo avanzado que, aunque complicado técnicamente, usualmente tiene altas tasas de producción con el inconveniente de poseer altos costos de operación (Cazarez-Candia y Cruz-Hernández, 2012). Desde el punto de vista de modelado matemático, la coexistencia de varios fenómenos físicos y químicos, por ejemplo, las reacciones químicas exotérmicas, intercambio interfacial de masa, comportamiento no-isotérmico de propiedades físicas, destilación de componentes volátiles, entre otros, complican la definición de un conjunto completo de ecuaciones gobernantes para realizar cálculos ingenieriles en proyectos de inyección de aire. En esta sección se presenta un modelo matemático suficientemente simple con las siguientes características:

- Hay tres fases móviles en el sistema: aceite, agua y gas, y dos fases inmóviles: la roca y el coque.
- La fase aceite se compone de un solo pseudo-componente, el cual a su vez puede producir coque.
- La fase gas contiene oxígeno y un pseudo-componente que incluye los gases producidos en la combustión.
- La fase acuosa contiene solo agua, y el agua producida en la reacción de combustión condensa directamente en dicha fase acuosa.
- Las tasas de reacciones químicas son del tipo Arrhenius.
- Se asume que las propiedades de los fluidos, roca, y roca-fluido, son constantes, debido a que existe mucha incertidumbre con respecto al comportamiento con la temperatura.
- El calor principal generado se debe a la combustión del coque.
- Se descartan los efectos gravitacionales y capilares.

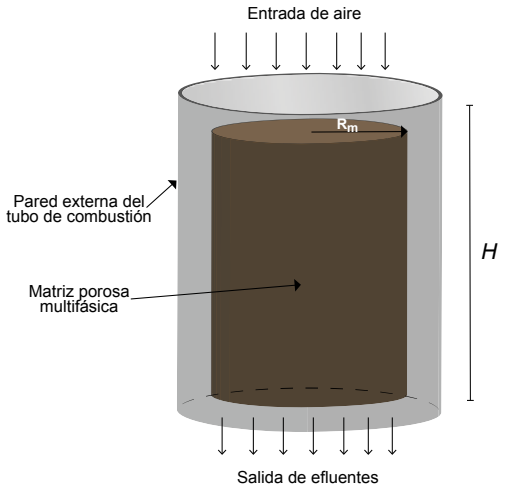


Figura 29.2. Ilustración simple de un tubo de combustión.

Con estas premisas, la distribución de componentes entre las distintas fases se ilustra mejor en la Tabla 29.1:

Componentes, símbolo	Fase			
	Acuosa	Aceite	Gas	Coque
Oxígeno, O_2			X	
Gas inerte, *IG*			X	
Coque, *coke*				X
Aceite, *oil*		X		
Agua, H_2O	X			

Tabla 29.1. Distribución de componentes químicos en las fases para la simulación de combustión de petróleo.

29.3.1 Ecuaciones gobernantes

Modelo cinético

Las reacciones químicas que toman lugar adentro del tubo de combustión son:

Generación de coque

$$oil \rightarrow \eta_{coke/oil} coke \tag{24}$$

Combustión de coque

$$coke + \eta_{O_2/coke} O_2 \rightarrow \eta_{IG/coke} IG + \eta_{H_2O/coke} H_2O \tag{25}$$

aquí $\eta_{\frac{i}{j}}$ representan los coeficientes estequiométricos entre los componentes i y j.

Como se mencionó anteriormente, las velocidades de reacción química se modelan con expresiones tipo Arrhenius. Para la generación de coque se tiene que:

$$r_1\left[\frac{kg\ de\ aceite}{m^3 \times s}\right] = A_1 exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)(\phi S_o \rho_o) \tag{26}$$

Mientras que la expresión matemática para la combustión de coque es:

$$r_2\left[\frac{kg\ de\ coque}{m^3 \times s}\right] = A_2 exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) P_{O_2} C_{coke} \tag{27}$$

donde A_i es el factor pre-exponencial y E_i es la energía de activación. P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno y C_{coke} es la concentración de coque.

Balances de masa

Para la fase aceite, el balance de masa es,

$$\frac{\partial(\phi S_o \rho_o)}{\partial t} + \nabla \cdot (u_o \rho_o) = -r_1 \tag{28}$$

donde $-r_1$ representa la tasa de consumo de aceite.

Mientras que, el balance de masa de la fase gaseosa es,

$$\frac{\partial(\phi S_g \rho_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (u_g \rho_g) = \left(\eta_{IG/coke}\frac{M_{IG}}{M_{coke}} - \eta_{O_2/coke}\frac{M_{O_2}}{M_{coke}}\right) r_2 \tag{29}$$

donde M_i son las masas molares de los componentes químicos.

El balance de masa de la fase acuosa es:

$$\frac{\partial(\phi S_w \rho_w)}{\partial t} + \nabla \cdot (u_w \rho_w) = \eta_{H_2O/coke}\frac{M_{H_2O}}{M_{coke}} r_2 \tag{30}$$

Ahora, para los componentes individuales los balances son los siguientes.

Para el oxígeno:

$$\frac{\partial(\phi S_g \rho_g \omega_{O_2 g})}{\partial t} + \nabla \cdot (u_g \rho_g \omega_{O_2 g}) = -\eta_{O_2/coke}\frac{M_{O_2}}{M_{coke}} r_2 \tag{31}$$

Aquí se ha descartado el transporte por mecanismos dispersivos. La fracción masa del componente *gas inerte* puede calcularse simplemente como:

$$\omega_{IGg} = 1 - \omega_{O_2 g} \tag{32}$$

Finalmente, el balance de masa del coque está dado por,

$$\frac{dC_{coke}}{dt} = \eta_{coke/oil} \frac{M_{coke}}{M_{oil}} r_1 - r_2 \tag{33}$$

Esta ecuación se puede escribir en términos de la concentración adimensional de coque de la siguiente manera:

$$\rho_s \frac{d\hat{C}_{coke}}{dt} = \eta_{coke/oil} \frac{M_{coke}}{M_{oil}} r_1 - r_2 \tag{34}$$

donde,

$$\hat{C}_{coke} = \frac{C_{coke}}{\rho_s} \tag{35}$$

Balance de momento lineal

Las ecuaciones de balance de momento lineal parten de las descritas en secciones anteriores. Para la fase acuosa, el balance se rige por la Ley de Darcy:

$$u_o = -\frac{Kk_{ro}}{\mu_o} \cdot \nabla P_w \tag{36}$$

Mientras que para la fase gas se tiene que:

$$u_g = -\frac{Kk_{rg}}{\mu_g} \cdot \nabla P_w \tag{37}$$

y para la fase acuosa la ecuación gobernante es:

$$u_w = -\frac{Kk_{rw}}{\mu_w} \cdot \nabla P_w \tag{38}$$

En estas ecuaciones se ha utilizado la presión de la fase acuosa como la presión representativa del sistema poroso, mientras que las fuerzas gravitacionales han sido descartadas.

Balance de energía

La ecuación de energía está dada por la siguiente expresión matemática:

$$\frac{\partial\left[\phi S_o\rho_o U_o + \phi S_g\rho_g U_g + \phi S_w\rho_w U_w + (1-\phi)\rho_s U_s\right]}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\phi S_o h_o\rho_o u_o + \phi S_g h_g\rho_g u_g + \phi S_w h_w\rho_w u_w\right) = \nabla\cdot\left(k_{eff}\cdot\nabla T\right) + q_s^T \tag{39}$$

Aquí se consideró que la combustión de coque tiene lugar exclusivamente en la fase sólida de la roca, q_s^T.

Basado en las definiciones de energía interna y entalpía específicas,

$$U_\alpha = h_\alpha - \frac{P_\alpha}{\rho_\alpha}, \qquad \alpha = o, g, w \tag{40}$$

$$h_\alpha = c_{p\alpha}(T - T^{ref}) + h_\alpha^{ref}, \qquad \alpha = o, g, w \tag{41}$$

la ecuación de energía (39) puede reescribirse como:

$$\frac{\partial\left(\phi\rho c_p T\right)}{\partial t} - \frac{\partial P_w}{\partial t} + \nabla\cdot\left[\phi\left(S_o\rho_o c_{po}u_o + S_g\rho_g c_{pg}u_g + S_w\rho_w c_{pw}u_w\right)T\right] = \nabla\cdot\left(k_{eff}\cdot\nabla T\right) + q_s^T \tag{42}$$

donde la capacidad calorífica de la mezcla, ρc_p, está dada por

$$\rho c_p = S_o\rho_o c_{po} + S_g\rho_g c_{pg} + S_w\rho_w c_{pw} + \frac{(1-\phi)\rho_s c_{ps}}{\phi} \tag{43}$$

Además, se ha asumido que la entalpía de referencia h_α^{ref} desaparece cuando $T^{ref} = 0$.

Solución numérica en Comsol Multiphysics

Con el fin de adaptar el conjunto completo de ecuaciones diferenciales en la manera en que Comsol pueda recibirlas, es necesario reescribir el balance de masa del aceite, Ecuación (28), como sigue, incluyendo los términos de reacción y descartando la presión capilar y la aceleración gravitacional:

$$\phi\rho_o\frac{\partial S_o}{\partial t} + \phi\rho_o S_o\left(c_o - c_\phi\right)P^{ref}\frac{\partial\hat{P}_w}{\partial t} - \nabla\cdot\left(\frac{Kk_{ro}\rho_o P^{ref}}{\mu_o}\cdot\nabla\hat{P}_w\right) = -r_1 \tag{44}$$

Aquí, se ha introducido la presión adimensional de la fase acuosa $\hat{P}_w = \frac{P_w}{P^{ref}}$. Ahora, de igual forma reescribiendo el balance de masa de la fase gaseosa, Ecuación (29):

$$\phi\rho_g \frac{\partial S_g}{\partial t} + \phi\rho_g S_g (c_g - c_\phi) P^{ref} \frac{\partial \hat{P}_w}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{K k_{rg} \rho_g P^{ref}}{\mu_g} \cdot \nabla \hat{P}_w \right) = \left(\eta_{IG/coke} \frac{M_{IG}}{M_{coke}} - \eta_{O_2/coke} \frac{M_{O_2}}{M_{coke}} \right) r_2 \tag{45}$$

De la misma forma, las fuerzas gravitacionales y capilares se han descartado, mientras que los términos reactivos han sido explícitamente añadidos. Bajo la misma línea, la ecuación del balance de masa de la fase acuosa, Ecuación (30) se reescribe como:

$$-\phi\rho_w \frac{\partial S_o}{\partial t} - \phi\rho_w \frac{\partial S_g}{\partial t} + \phi\rho_w S_w (c_w - c_\phi) P^{ref} \frac{\partial \hat{P}_w}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{K k_{rw} \rho_w P^{ref}}{\mu_w} \cdot \nabla \hat{P}_w \right) = \eta_{H_2O/coke} \frac{M_{H_2O}}{M_{coke}} r_2 \tag{46}$$

Mientras tanto, la derivada temporal del balance de masa del oxígeno (31) se escribe como:

$$\frac{\partial (\phi S_g \rho_g \omega_{O_2 g})}{\partial t} = \phi S_g \rho_g \frac{\partial \omega_{O_2 g}}{\partial t} + \omega_{O_2 g} \frac{\partial (\phi S_g \rho_g)}{\partial t} \tag{47}$$

Pero, como el último término de esta ecuación es la suma de las derivadas temporales de la Ecuación (45), entonces se tiene que:

$$\frac{\partial (\phi S_g \rho_g \omega_{O_2 g})}{\partial t} = \phi\rho_g \omega_{O_2 g} \frac{\partial S_g}{\partial t} + \phi\rho_g \omega_{O_2 g} S_g (c_g - c_\phi) P^{ref} \frac{\partial \hat{P}_w}{\partial t} + \phi S_g \rho_g \frac{\partial \omega_{O_2 g}}{\partial t} \tag{48}$$

De la misma forma, el término convectivo en el balance de masa de oxígeno, Ecuación (31), es similar al término convectivo de la Ecuación (45), pero solo incluyendo la fracción masa de oxígeno $\omega_{O_2 g}$, y por lo tanto el balance de oxígeno puede reescribirse como:

$$\phi\rho_g \omega_{O_2 g} \frac{\partial S_g}{\partial t} + \phi\rho_g \omega_{O_2 g} S_g (c_g - c_\phi) P^{ref} \frac{\partial \hat{P}_w}{\partial t} + \phi S_g \rho_g \frac{\partial \omega_{O_2 g}}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{K k_{rg} \rho_g \omega_{O_2 g} P^{ref}}{\mu_g} \cdot \nabla \hat{P}_w \right) = -\eta_{O_2/coke} \frac{M_{O_2}}{M_{coke}} r_2 \tag{49}$$

Ahora atendiendo la derivada temporal de la ecuación de energía (42), se tiene que:

$$\frac{\partial (\phi\rho c_p T)}{\partial t} = \rho c_p T \frac{\partial \phi}{\partial t} + \phi \left[\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + T \frac{\partial (\rho c_p)}{\partial t} \right] \tag{50}$$

y,

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial \phi}{\partial P_w}\frac{\partial P_w}{\partial t} = -\phi c_\phi \frac{\partial P_w}{\partial t} \tag{51}$$

Utilizando la definición de compresibilidad de la roca $c_\phi = -\frac{1}{\phi}\frac{\partial \phi}{\partial P_o}$. De la definición de ρc_p, Ecuación (43), se tiene que:

$$\frac{\partial(\rho c_p)}{\partial t} = c_{po}\frac{\partial(S_o\rho_o)}{\partial t} + c_{pg}\frac{\partial(S_g\rho_g)}{\partial t} + c_{pw}\frac{\partial(S_w\rho_w)}{\partial t} + \frac{c_\phi \rho_s c_{ps}}{\phi}\frac{\partial P_w}{\partial t} \tag{52}$$

donde una vez más, se ha utilizado la definición de compresibilidad de la roca. A su vez, la primera derivada temporal del lado derecho de la Ecuación (52) puede desplegarse como:

$$\frac{\partial(S_o\rho_o)}{\partial t} = S_o\rho_o c_o\frac{\partial P_w}{\partial t} + \rho_o\frac{\partial S_o}{\partial t} \tag{53}$$

Análogamente, aquí se utilizó la definición de la compresibilidad del aceite. Las ecuaciones correspondientes para las fases acuosa y gaseosa son:

$$\frac{\partial(S_g\rho_g)}{\partial t} = S_g\rho_g c_g\frac{\partial P_w}{\partial t} + \rho_g\frac{\partial S_g}{\partial t} \tag{54}$$

$$\frac{\partial(S_w\rho_g)}{\partial t} = S_w\rho_w c_w\frac{\partial P_w}{\partial t} + \rho_w\left(-\frac{\partial S_o}{\partial t} - \frac{\partial S_g}{\partial t}\right) \tag{55}$$

En la última ecuación la saturación de agua se sustituyó por la relación $S_w = 1 - S_o - S_g$.

La sustitución apropiada de las Ecuaciones (51) a (55) en (50) produce

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\phi\rho c_p T)}{\partial t} = {} & \phi T(c_{po}\rho_o - c_{pw}\rho_w)\frac{\partial S_o}{\partial t} + \phi T(c_{pg}\rho_g - c_{pw}\rho_w)\frac{\partial S_g}{\partial t} \\ & + \phi T\left(\frac{c_\phi\rho_s c_{ps}}{\phi} - \rho c_p c_\phi + c_{po}S_o\rho_o c_o + c_{pg}S_g\rho_g c_g\right. \\ & \left. + c_{pw}S_w\rho_w c_w\right)\frac{\partial P_w}{\partial t} + \phi\rho c_p\frac{\partial T}{\partial t}\end{aligned} \tag{56}$$

Ahora, considerando el término convectivo de la ecuación de energía, Ecuación (42), éste es escrito en términos de la presión del agua después de la sustitución de los balances de momento lineal, Ecuaciones (36) a (38), para obtener:

$$\begin{aligned}&[\phi(S_o\rho_o c_{po}u_o + S_g\rho_g c_{pg}u_g + S_w\rho_w c_{pw}u_w)T] \\ &\quad = -\nabla\cdot\left(\phi S_o\rho_o c_{po}T\frac{Kk_{ro}}{\mu_o}\cdot\nabla P_w\right) - \nabla \\ &\quad \cdot\left(\phi S_g\rho_g c_{pg}T\frac{Kk_{rg}}{\mu_g}\cdot\nabla P_w\right) - \nabla\cdot\left(\phi S_w\rho_w c_{pw}T\frac{Kk_{rw}}{\mu_w}\cdot\nabla P_w\right)\end{aligned} \tag{57}$$

Finalmente, usando las Ecuaciones (56) y (57) en (42) genera la siguiente formulación de la ecuación de energía:

$$\begin{aligned}
&\phi\hat{T}T^{ref}\left(c_{po}\rho_o - c_{pw}\rho_w\right)\frac{\partial S_o}{\partial t} + \phi\hat{T}T^{ref}\left(c_{pg}\rho_g - c_{pw}\rho_w\right)\frac{\partial S_g}{\partial t} \\
&\quad + \phi\hat{T}T^{ref}P^{ref}\left(\frac{c_\phi\rho_s c_{ps}}{\phi} - \rho c_p c_\phi + c_{po}S_o\rho_o c_o + c_{pg}S_g\rho_g c_g\right. \\
&\quad \left. + c_{pw}S_w\rho_w c_w - \frac{1}{\phi\hat{T}T^{ref}}\right)\frac{\partial \hat{P}_w}{\partial t} + \phi\rho c_p T^{ref}\frac{\partial \hat{T}}{\partial t} \\
&\quad = \nabla \\
&\quad \cdot\left[\phi\hat{T}T^{ref}P^{ref}\left(S_o\rho_o c_{po}\frac{k_{ro}}{\mu_o} + S_g\rho_g c_{pg}\frac{k_{rg}}{\mu_g} + S_w\rho_w c_{pw}\frac{k_{rw}}{\mu_w}\right)K\right. \\
&\quad \left. \cdot\nabla\hat{P}_w + T^{ref}k_{eff}\cdot\nabla\hat{T}\right] + q_s^T
\end{aligned} \tag{58}$$

En esta ecuación se utilizó la siguiente definición de temperatura adimensional:

$$\hat{T} = \frac{T}{T^{ref}} \tag{59}$$

Todo este conjunto de ecuaciones diferenciales finalmente puede reunirse de forma vectorial, facilitando así su implementación en Comsol Multiphysics. Dicha ecuación vectorial es la siguiente:

$$D\cdot\frac{\partial y}{\partial t} - \nabla\cdot(C\cdot\nabla y) = f \tag{60}$$

Donde:

$$y = \left[S_o\ S_g\ \hat{P}_w\ \omega_{O_2g}\ \hat{T}\ \hat{C}_{coke}\right] \tag{61}$$

$$\begin{aligned}
D = [&\phi\rho_o\ 0\ \ 0\ \phi\rho_g\ \ -\phi\rho_w \\
&-\phi\rho_w\ \ 0\ \phi\rho_g\omega_{O_2g}\ \ \phi\hat{T}T^{ref}\left(c_{po}\rho_o\right. \\
&\left.-c_{pw}\rho_w\right)\ \phi\hat{T}T^{ref}\left(c_{pg}\rho_g\right. \\
&\left.-c_{pw}\rho_w\right)\ \ 0\ 0\qquad\qquad \phi\rho_o S_o\left(c_o\right. \\
&\left.-c_\phi\right)P^{ref}\ 0\ 0\ 0\ \phi\rho_g S_g\left(c_g - c_\phi\right)P^{ref}\ 0\ 0\ 0\ \phi\rho_w S_w\left(c_w\right. \\
&\left.-c_\phi\right)P^{ref}\ 0\ 0\ 0\ \phi\rho_g\omega_{O_2g}S_g\left(c_g\right. \\
&\left.-c_\phi\right)P^{ref}\ \phi S_g\rho_g\ 0\ 0\ \phi\hat{T}T^{ref}P^{ref}\left(\frac{c_\phi\rho_s c_{ps}}{\phi} - \rho c_p c_\phi\right. \\
&\left.+\rho c_{p,mixed} - \frac{1}{\phi\hat{T}T^{ref}}\right)\ 0\ \phi\rho c_p T^{ref}\ 0\ 0\ 0\ 0\ \rho_s\ ]
\end{aligned} \tag{62}$$

$$C = \begin{bmatrix} 0\ 0\ \frac{Kk_{ro}\rho_o P^{ref}}{\mu_o}\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ \frac{Kk_{rg}\rho_g P^{ref}}{\mu_g}\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ \frac{Kk_{rw}\rho_w P^{ref}}{\mu_w} \\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ \frac{Kk_{rg}\rho_g \omega_{O_2 g} P^{ref}}{\mu_g}\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ \phi\hat{T}T^{ref}P^{ref} \\ \left(S_o\rho_o c_{po}\frac{k_{ro}}{\mu_o} + S_g\rho_g c_{pg}\frac{k_{rg}}{\mu_g} + S_w\rho_w c_{pw}\frac{k_{rw}}{\mu_w}\right) K\ 0\ T^{ref} k_{eff}\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0 \end{bmatrix} \quad (63)$$

$$f = \left[-r_1\left(\eta_{IG/coke}\frac{M_{IG}}{M_{coke}} - \eta_{O_2/coke}\frac{M_{O_2}}{M_{coke}}\right) r_2\ \eta_{H_2O/coke}\frac{M_{H_2O}}{M_{coke}} r_2 - \eta_{O_2/coke}\frac{M_{O_2}}{M_{coke}} r_2\ q_s^T\ \eta_{coke/oil}\frac{M_{coke}}{M_{oil}} r_1 - r_2\right] \quad (64)$$

y con

$$\rho c_{p,mixed} = c_{po}S_o\rho_o c_o + c_{pg}S_g\rho_g c_g + c_{pw}S_w\rho_w c_w \quad (65)$$

Datos complementarios

El tensor térmico efectivo se calcula como un promedio ponderado con el volumen a partir de las propiedades individuales de cada fase como sigue:

$$k_{eff} = \left[\phi\left(S_o k_o + S_g k_g + S_w k_w\right) + (1-\phi)k_s\right]I \quad (66)$$

En esta expresión se han descartado los efectos hidrodinámicos y de anisotropía.

El calor liberado por la combustión de coque se calcula como:

$$q_s^T = -\Delta H r_2 \quad (67)$$

Mientras que la presión parcial de oxígeno se calcula como:

$$P_{O_2} = y_{O_2} P_w \quad (68)$$

donde la fracción molar de oxígeno se estima a partir de la siguiente ecuación:

$$y_{O_2} = \frac{\frac{\omega_{O_2 g}}{M_{O_2}}}{\frac{\omega_{O_2 g}}{M_{O_2}} + \frac{1-\omega_{O_2 g}}{M_{IG}}} \quad (69)$$

Esta ecuación puede emplearse para estimar la fracción másica de oxígeno en el aire inyectado:

$$\omega_{O_2 g,in} = \frac{y_{O_2,in} M_{O_2}}{(1 - y_{O_2,in}) M_{IG} + y_{O_2,in} M_{O_2}} \tag{70}$$

El subíndice in se refiere a condiciones en la corriente inyectada.

Los coeficientes estequiométricos deben, a su vez, satisfacer los balances de masa en las expresiones de las reacciones químicas (24) y (25). Es decir, el coeficiente $\eta_{coke/oil}$ está restringido a satisfacer:

$$\eta_{coke/oil} = \frac{M_{oil}}{M_{coke}} \tag{71}$$

Mientras que el coeficiente estequiométrico para el componente agua en la reacción de combustión de coque se limita a:

$$\eta_{H_2O/coke} = \frac{M_{coke} + \eta_{O_2/coke} M_{O_2} - \eta_{IG/coke} M_{IG}}{M_{H_2O}}, \quad \eta_{H_2O/coke} \geq 0 \tag{72}$$

Resultados

Para validar el modelo teórico-computacional descrito arriba, se han comparado los perfiles de temperatura que calcula Comsol dentro del tubo de combustión con los datos experimentales de Mamora (1993). Tales experimentos se realizaron en un tubo de combustión de aproximadamente 1 [m] de longitud y 7.5 [cm] de diámetro, utilizando un aceite de 10.2 [°API]. Los diversos valores que se utilizaron en la simulación numérica, relacionados con parámetros y propiedades físicas, se resumen en la Tabla 29.2.

VARIABLE	VALOR - UNIDAD	DESCRIPCIÓN
API	10.7	Gravedad inicial del aceite
ρ_w	1000 kg/m^3	Densidad del agua
ρ_s	2500 kg/m^3	Densidad del sólido
ϕ^0	0.31	Porosidad inicial
H	100 cm	Altura del tubo de combustión
K	1 D	Permeabilidad absoluta
D_{gO_2}	1 × 10^{-6}	Difusividad molecular del oxígeno
$\omega_{sCoque0}$	0	Fracción másica inicial de coque
$y_{O_2 0}$	0	Fracción mol inicial de oxígeno
s_{o0}	0.29	Saturación inicial de aceite
s_{w0}	0.27	Saturación inicial de agua
T_0	50 °C	Temperatura inicial
P_{out}	114 psi	Presión de producción
P_0	114 psi	Presión inicial
$q_{g,iny}$	0.13 kg/(m^2 s)	Flux de aire inyectado
$y_{O_2,in}$	0.21	Fracción mol de oxígeno en el aire inyectado
T_{in}	170 °C	Temperatura del aire inyectado
$c_{p,o}$	1850 J/(kg K)	Capacidad calorífica del aceite
$c_{p,g}$	1012 J/(kg K)	Capacidad calorífica del gas
$c_{p,w}$	4181 J/(kg K)	Capacidad calorífica del agua
$c_{p,s}$	1000 J/(kg K)	Capacidad calorífica del sólido
R	8.314 J/(mol K)	Constante de los gases ideales
k_s	1 W/(m K)	Conductividad térmica del sólido
k_g	0.024 W/(m K)	Conductividad térmica del gas
k_o	0.13 W/(m K)	Conductividad térmica del aceite
k_w	0.58 W/(m K)	Conductividad térmica del agua
$\eta_{Coque/Aceite}$	51.5267	Coeficiente estequiométrico coque-aceite
$\eta_{O_2/Coque}$	1.22	Coeficiente estequiométrico oxígeno-coque
$\eta_{IG/Coque}$	1	Coeficiente estequiométrico gas inerte-coque
$\eta_{H_2O/Coque}$	1.2078	Coeficiente estequiométrico agua-coque
M_{Aceite}	0.675 kg/mol	Masa molar del componente *Aceite*
M_{Coque}	0.0131 kg/mol	Masa molar del componente *Coque*
M_{O_2}	0.032 kg/mol	Masa molar del oxígeno
M_{IG}	0.0304 kg/mol	Masa del componente *Gas Inerte*
$M_{H_2 0}$	0.018 kg/mol	Masa molar del agua
$E_{craqueo}$	76000 J/mol	Energía de activación en la reacción de pirólisis
$a_{craqueo}$	5.5258 × 10^3 1/s	Factor pre-exponencial en la reacción de pirólisis
$E_{combustión}$	45000 J/mol	Energía de activación en la reacción de combustión
$\frac{a_{combustión} 8\pi/3}{d_s\left(2.5^3 - 4\pi\right)}$	2.3548 × 10^3 m^3/(kg s)	Factor pre-exponencial en la reacción de combustión
s_{wc}	0	Saturación residual de agua
g	9.81 m/s^2	Aceleración de la gravedad
$-\Delta H_{craqueo}$	1985 J/(kg *Aceite)*	Calor de reacción en la reacción de pirólisis
$-\Delta H_{combustión}$	8 × 10^5 J/(kg *Coque)*	Calor de reacción en la reacción de combustión
c_R	1 × 10^{-7} 1/Pa	Compresibilidad de la roca
c_o	0 1/Pa	Compresibilidad del aceite
c_w	0 1/Pa	Compresibilidad del agua
c_g	1 J/(Pa m^3)	Compresibilidad del gas

Tabla 29.2. Parámetros utilizados para la solución numérica del modelo matemático en Comsol Multiphysics.

La Figura 29.3. presenta la comparación de los perfiles de temperatura dentro del tubo de combustión para diferentes tiempos. Nótese que a tiempos cortos el modelo predice un atraso en el frente de combustión, pero eventualmente se tiene una posición parecida a $t = 7.5$ [h]. El frente de combustión simulado es más amplio en comparación con la curva experimental.

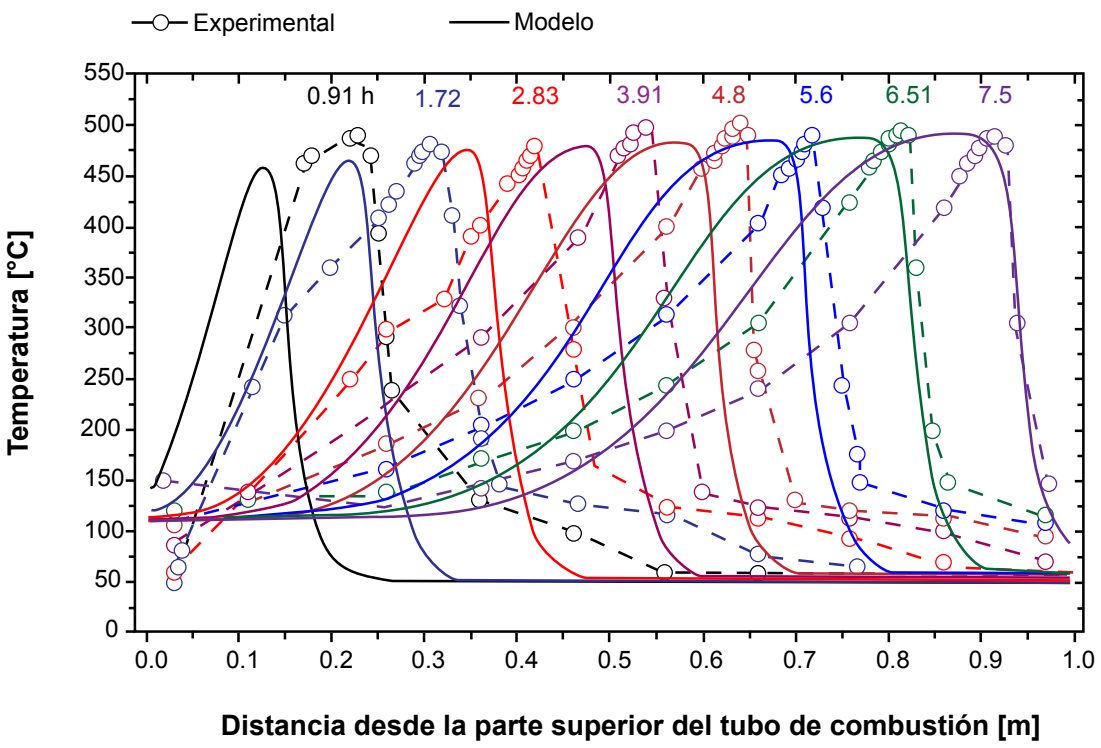


Figura 29.3. Comparación de los perfiles de temperatura entre los resultados del modelo de Comsol y los datos experimentales de Mamora (1993).

Cabe mencionar que la simulación del método de inyección de aire es muy retadora, debido a la cantidad de ecuaciones diferenciales parciales a resolver simultáneamente, y al gran número de incógnitas que se tienen (propiedades físicas y constantes relacionadas con las cinéticas de reacción). A pesar de las debilidades de las predicciones numéricas, el modelo numérico desarrollado puede servir para estimar otras cantidades de interés ingenieril, las cuales difícilmente se pueden evaluar de manera experimental. Por ejemplo, la Figura 29.4 presenta los perfiles de saturación de fluidos que se tienen a diferentes tiempos dentro del tubo de combustión. Obsérvese que lo que predomina dentro de los poros es principalmente gas, ya que ocupa desde el 55% hasta 95% del volumen de poro. Es notoria la presencia del banco de agua que se forma delante del frente de combustión. Lo cual se debe a la generación de vapor de agua por las reacciones de combustión, y la posterior condensación en zonas más frías dentro del tubo. Los perfiles de la saturación de aceite muestran un barrido completo del aceite, puesto que detrás del frente de combustión la saturación es prácticamente cero, y adelante se tiene un perfil constante (prácticamente la saturación original). Todo esto indica que el aceite se desplaza siguiendo un flujo tipo tapón dentro del tubo.

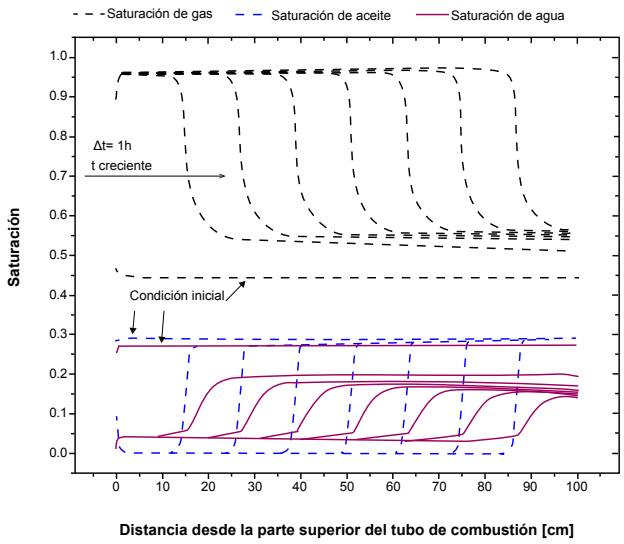


Figura 29.4. Perfiles de saturación en función del tiempo.

Por último, la Figura 29.5 muestra las tasas de consumo de oxígeno y la velocidad de generación de coque, el combustible que ayuda a sostener la combustión. La relación aire/combustible, necesaria para el diseño de proyectos comerciales de inyección de aire, puede inferirse a través de la relación de consumo de oxígeno/generación de coque. Si bien la simulación numérica es una herramienta predictiva bajo ciertos alcances, sus resultados pueden servir como estimaciones iniciales, y eventualmente se necesitarían pruebas complementarias a escala piloto con la finalidad de evaluar la factibilidad técnica y económica de un proyecto real. Si se calcula la relación consumo de oxígeno/generación de coque con los resultados de la Figura 29.5, se concluirá una relación casi constante a través del tiempo. Es fácil imaginar que el frente de combustión está justo en los picos de máximo consumo de oxígeno. Nótese que coincide posicionalmente la generación de coque con el consumo de oxígeno, lo cual indica que, a medida que el coque se genera, éste es prácticamente consumido cuando pasa el frente de combustión. Obsérvese que detrás del frente de combustión no hay generación de coque, pero puede haber coque residual dentro de la matriz porosa.

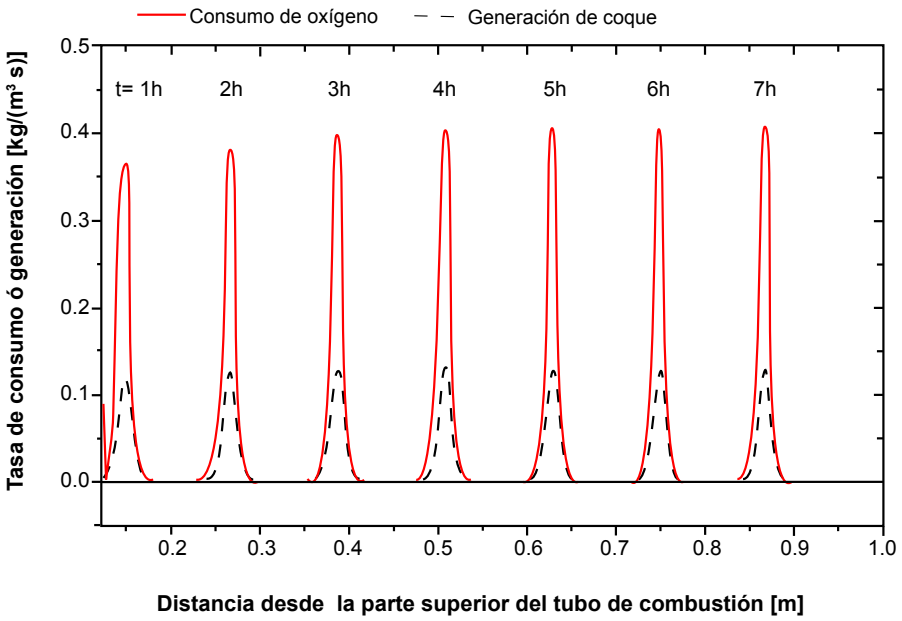


Figura 29.5. Perfiles de las velocidades de consumo de oxígeno y generación de coque en función del tiempo.

29.4 Conclusiones

En este capítulo se discutió la importancia que tiene la termodinámica con la explotación de yacimientos de petróleo. Además de mencionarse su utilidad para entender el comportamiento volumétrico de fluidos y roca, se profundizó principalmente en la aplicación del balance de energía para simular un método de recuperación avanzada de petróleo, como lo es el método de la combustión *in-situ*. Para este método de recuperación el balance de energía se tiene que plantear junto con los balances de masa de las fases y de los componentes químicos que se consideren, los balances de momento lineal de las fases, el esquema de reacciones químicas, y demás relaciones auxiliares que ayuden a cerrar el problema matemático. En conjunto, y considerando la distribución de componentes en las fases de acuerdo con la Tabla 33.1, se tienen seis ecuaciones diferenciales parciales que se tienen que resolver simultáneamente, para lo cual el uso de métodos numéricos es la opción viable. Se presentó la secuencia necesaria para resolver numéricamente el modelo matemático de la combustión *in-situ* vía el software Comsol Multiphysics, el cual se basa en el método de elemento finito. La comparación con datos experimentales en un tubo de combustión sugiere que el modelo matemático presentado, junto con su solución numérica con el método de elemento finito, es capaz de predecir adecuadamente el fenómeno de la combustión *in-situ*, al menos a la escala de laboratorio.

29.5 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Cuáles son las unidades de cada término de la Ecuación (1) en el sistema internacional?
   a) [J/(m³ s)]
   b) [J/(kg s)]
   c) [J/s]
   d) [(m³ Pa)/(kg s)]

2. De la Ecuación (1), ¿qué representa el término $\nabla \cdot \left(k_{eff} \cdot \nabla T\right)$?
   a) Transporte de energía por convección.
   b) Transporte de energía por conducción.
   c) Generación de calor por la combustión.
   d) Representa la generación de entropía.

3. ¿De los siguientes términos, cual representa el transporte de energía en el yacimiento por el mecanismo de convección?
   a) $\frac{\partial\left[\phi S_o \rho_o U_o + \phi S_g \rho_g U_g + \phi S_w \rho_w U_w + (1-\phi)\rho_s U_s\right]}{\partial t}$
   b) $q_o^T + q_g^T$
   c) $q_w^T + q_s^T$
   d) $\nabla \cdot \left(\phi S_o h_o \rho_o u_o + \phi S_g h_g \rho_g u_g + \phi S_w h_w \rho_w u_w\right)$

4. Cuando el ángulo de contacto de una gota de agua que se encuentra adherida a una superficie sólida es mayor a 90° y esta gota está sumergida en aceite se dice que la superficie sólida es:

   a) Mojada por aceite.

   b) Tiene mojabilidad intermedia.

   c) Mojada por agua.

   d) No mojante.

5. La presión capilar entre un fluido no mojante y otro mojante es función de tensión interfacial, el radio de poro y…

   a) El ángulo de contacto.

   b) La densidad del mojante.

   c) El peso específico del no mojante.

   d) La altura del poro.

6. En un proceso de combustión *in-situ* la fase inmóvil es:

   a) El aceite.

   b) El agua.

   c) El gas.

   d) El coque.

7. ¿Cómo se le llama al proceso en el cual se agrega energía adicional en un yacimiento para extraer el hidrocarburo, sin alterar las propiedades del sistema roca-fluidos?

   a) Recuperación primaria.

   b) Recuperación secundaria.

   c) Recuperación terciaria.

   d) Recuperación mejorada.

8. ¿Cuál de las siguientes opciones es un proceso de recuperación mejorada?

   a) Inyección de agua congénita del mismo pozo.

   b) Inyección de gas metano del separador.

   c) Empuje por acuífero activo.

   d) Inyección de tensoactivos.

9. ¿Cómo es la saturación de aceite detrás del frente de combustión *in-situ*?
   a) Mayor que la inicial.
   b) Menor que la residual.
   c) Igual que la inicial.
   d) Igual que la irreductible.

10. En un proceso de combustión i*n-situ* la generación de coque y el consumo de oxígeno en el frente de combustión, es un indicativo de que el coque es:
   a) Consumido.
   b) Es dejado atrás.
   c) No presenta alteración.
   d) Extingue el frente de combustión.

11. En el esquema de las reacciones químicas, ¿cuál es el efecto de la energía de activación?
   a) Alta energía de activación indica que se requiere una temperatura baja para iniciar la reacción química.
   b) Alta energía de activación indica que se requiere una temperatura alta para iniciar la reacción química.
   c) Baja energía de activación indica que se requiere una temperatura alta para iniciar la reacción química.
   d) La energía de activación tiene poca influencia en la tasa de reacción química.

12. ¿Cómo afectan los factores pre-exponenciales en el esquema de reacciones químicas?
   a) Un valor alto del factor pre-exponencial disminuye la tasa de la reacción química involucrada.
   b) Este factor tiene poca influencia en la dinámica del método de inyección de aire.
   c) Un valor alto del factor pre-exponencial aumenta la tasa de la reacción química involucrada.
   d) Un valor bajo del factor pre-exponencial aumenta la tasa de la reacción química involucrada.

13. ¿Por qué el método de inyección de aire es uno de los métodos más costosos?
   a) Por el tipo de terminación de pozo que se requiere.
   b) Por el recubrimiento adiabático que deben de tener los pozos.
   c) Por los costos de separación en el petróleo contaminado que se produce.
   d) Por los altos costos de compresión del aire.

14. En el método de inyección de aire, ¿cuál es el principal combustible que mantiene el frente de combustión?

    a) El aceite.

    b) Los hidrocarburos que se destilan.

    c) Los componentes químicos ligeros.

    d) El coque.

15. Para el diseño de un proyecto a escala comercial, ¿cuál es el factor principal para determinar en el laboratorio?

    a) La relación aire/combustible.

    b) La presión de inyección.

    c) El flujo de aire.

    d) La permeabilidad al aire.

16. En el método de inyección de aire ocurre también el fenómeno de destilación, el cual significa que:

    a) Hay volatilización de componentes pesados del aceite en la zona caliente.

    b) Hay volatilización de componentes ligeros del aceite en la zona caliente, y posterior condensación en zonas más frías.

    c) Hay condensación de gases no hidrocarburos como vapor de agua, nitrógeno y oxígeno.

    d) La existencia de alcoholes con posterior distribución entre las fases aceite y gas.

17. ¿De qué depende que los hidrocarburos ligeros sean los que se volatilizan principalmente?

    a) Tienen valores de las constantes de equilibrio más grandes.

    b) Tienen pequeños valores de las constantes de equilibrio.

    c) La energía de activación presenta valores altos.

    d) Presentan una menor fugacidad en comparación con los hidrocarburos pesados.

18. ¿Cuál de los siguientes métodos se considera método térmico de recuperación de hidrocarburos?

    a) Inyección de microbios.

    b) Inyección de surfactantes.

    c) Reinyección de agua.

    d) Inyección de agua caliente.

19. El modelo matemático que se presenta en este capítulo es hasta cierto punto simple; no obstante, se puede modificar para hacerlo más riguroso con las siguientes consideraciones:
    a) Considerando que la tasa de reacción química no depende de la temperatura.
    b) Considerando que el coque es una fase móvil.
    c) Aumentando el número de factores estequiométricos en el esquema de reacciones químicas.
    d) Dividiendo la fase aceite en pseudo componentes: ligero, mediano y pesado.

20. ¿Por qué la sola inyección de aire sin promover la combustión no es un método eficaz para la recuperación adicional de hidrocarburos?
    a) El desplazamiento de un fluido por otro de muy baja viscosidad es poco eficaz, además de que se pueden originar problemas de digitación viscosa.
    b) El aire invariablemente se canaliza en el medio poroso.
    c) La presión en el frente desplazante es muy baja, y menor que la presión capilar.
    d) La permeabilidad relativa del gas que se forma es muy alta.

Preguntas abiertas

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. Explique por qué un método de recuperación primaria o secundaria no requiere la solución del balance de energía cuando se realiza simulación numérica.
2. Explique cómo cambia la complejidad de la simulación numérica de la combustión *in-situ*, si la fase aceite se compone desde metano hasta heptano. Explique la no viabilidad de tal formulación.
3. El principal objetivo de los métodos térmicos para recuperación adicional del petróleo es reducir la viscosidad del aceite para que pueda ser extraído con mayor facilidad. Para el caso del método de combustión *in-situ*, ¿cómo se genera calor dentro del yacimiento para reducir la viscosidad?
4. Un pozo productor está siendo estimulado por un proceso de recuperación mejorada y produce en la superficie 500 [STB/d]. ¿Cuál es el flujo de aceite en la entrada del pozo? Los datos son: factor de encogimiento es 1.17 [bbl/STB] y 1 [bbl] = 5.615 [ft^3].
5. Un pozo bajo saturado produce 1000 [STB/d] y su aceite posee una relación de solubilidad de 270 [scf/STB], ¿cuánto gas medido a condiciones estándar, libera este pozo?
6. Calcule el flujo volumétrico *in-situ*, en un pozo inyector de gas donde se canaliza un gasto en la superficie de 270,000 [scf/d] y a las condiciones del yacimiento el factor de encogimiento del gas es de 0.0095 [ft^3/scf] (1 d = 86,400 [s]).
7. Explique por qué, de acuerdo la Figura 29.5, las tasas de consumo de oxígeno y de generación de coque no son iguales.
8. Explique con sus palabras por qué se forma un banco de agua caliente adelante del frente de combustión.
9. ¿Por qué es necesario utilizar tubos de combustión con aislante térmico a nivel laboratorio?
10. Explique por qué el frente de combustión pudiera extinguirse.

4. Un pozo productor está siendo estimulado por un proceso de recuperación mejorada y produce en la superficie 500 [STB/d]. ¿Cuál es el flujo de aceite en la entrada del pozo? Los datos son: factor de encogimiento es 1.17 [bbl/STB] y 1 [bbl] = 5.615 [ft^3].
5. Un pozo bajo saturado produce 1000 [STB/d] y su aceite posee una relación de solubilidad de 270 [scf/STB], ¿cuánto gas medido a condiciones estándar, libera este pozo?
6. Calcule el flujo volumétrico *in-situ*, en un pozo inyector de gas donde se canaliza un gasto en la superficie de 270,000 [scf/d] y a las condiciones del yacimiento el factor de encogimiento del gas es de 0.0095 [ft^3/scf] (1 d = 86,400 [s]).
7. Explique por qué, de acuerdo la Figura 29.5, las tasas de consumo de oxígeno y de generación de coque no son iguales.
8. Explique con sus palabras por qué se forma un banco de agua caliente adelante del frente de combustión.
9. ¿Por qué es necesario utilizar tubos de combustión con aislante térmico a nivel laboratorio?
10. Explique por qué el frente de combustión pudiera extinguirse.

Respuestas a las preguntas de opción múltiple

1. a)	8. d)	15. a)
2. b)	9. b)	16. b)
3. d)	10. a)	17. a)
4. a)	11. b)	18. d)
5. a)	12. c)	19. d)
6. d)	13. d)	20. a)
7. a)	14. d)	

Respuestas a las preguntas abiertas

1. La gran suposición en tales métodos de recuperación es la condición isotérmica, por lo cual no se necesita calcular los cambios de temperatura a través del balance de energía.
2. Se requeriría resolver el balance de masa de cada componente químico, junto con la ecuación PVT correspondiente para determinar su distribución en las distintas fases. Eso elevaría enormemente el número de ecuaciones a resolver, junto con el tiempo de cómputo para la simulación numérica.
3. Mediante la combustión parcial de aceite.
4. 0.038 [ft^3/d].
5. 270,000 [scf/d].
6. 0.03 [ft^3/s].
7. Porque los factores estequiométricos en la reacción de consumo de coque no son unitarios.
8. Debido a que el agua evaporada en secciones previas se condensa en las zonas más frías delante del frente de combustión.

9. Eso evita la pérdida de calor en la dirección radial, permitiendo estudiar el fenómeno en la dirección axial del tubo solamente.

10. Hay diversos factores, entre los cuales se encuentran: poca alimentación de oxígeno al yacimiento, poca generación de coque debido a la calidad del aceite, pérdidas de calor excesivas hacia los alrededores del frente de combustión, baja movilidad de los fluidos en el yacimiento.

29.6 Referencias

1. Cazarez-Candia, O., Cruz-Hernández, J. (2012). Effect of pressure and air flow rate on *in-situ* combustion experiments of heavy oil, SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Mexico City.
2. Chen, Z. (2007*). Reservoir simulation. Mathematical technique in oil recovery*, SIAM, Philadelphia, USA.
3. Fadaei, H. (2009*). Etude de la récuperation de bruts lourds en réservoir carbonaté fracturé par le procédé de combustión in-situ*, Tesis de Doctorado, Université de Toulouse, Toulouse, France.
4. Mamora, D. (1993*). Kinetics of in-situ combustion*, Ph.D. Thesis, Stanford University, USA.
5. Whitaker, S. (1996*). The Forchheimer equation: a theoretical development*, Transport in Porous Media, 25(1), 27-61.

Capítulo 30

— Procesos de Combustión —

Brenda Anahí Segura Bailón
Dandy Calla Choque

Sumario

30.1 Introducción
30.2 Combustión y factores de combustión
30.3 Termodinámica de combustión
30.4 La combustión en Ciencias de la Tierra: análisis sobre casos de estudio
30.5 Autoevaluación
30.6 Referencias bibliográficas

30.1 Introducción

La combustión es un fenómeno químico, presente en la vida del hombre, desde su descubrimiento hace, aproximadamente,1.6 millones de años. A través del tiempo, ha formado parte de nuestra vida cotidiana; por ejemplo, trasladarse de un lugar a otro implica el uso de diversos medios de transporte que, para su funcionamiento, requieren una fuente de energía como la gasolina. Actividades comunes como cocinar y tomar un baño implican el consumo de gas LP por los calentadores o estufas; incluso, la obtención de energía en los sistemas biológicos también involucra procesos de combustión.

Asimismo, es fundamental en la industria de la transformación, enfocada en la obtención de energía calorífica, mecánica y eléctrica. Resulta indispensable para que múltiples procesos se lleven a cabo, desde la obtención de un gran número de compuestos químicos, hasta la eliminación de ciertos residuos industriales.

Su estudio está relacionado con diversas disciplinas como la Química, Termodinámica, la Cinética Química, las Ciencias de la Tierra, etc., por lo que no es posible visualizarla y abordarla en forma aislada. Es necesario un enfoque multidisciplinario.

En este capítulo haremos énfasis en el estudio de la combustión y su relación directa con la Termodinámica. Serán analizados aspectos fundamentales como las características, tipos y parámetros que permiten que los procesos de combustión ocurran. Para lograrlo, mostraremos diversos casos de estudio, así como una serie de ejercicios con el objetivo de reforzar lo aprendido.

30.2 Combustión y factores de combustión

Coloquialmente la combustión es conocida como el proceso en el cual se *quema* o *arde* algún material, con la presencia habitual de una llama. Sin embargo, desde el punto de vista químico, está asociada a una reacción de oxidación caracterizada por la liberación de energía (Moran y Shapiro, 2018). Para que una reacción de este tipo se lleve a cabo son necesarios tres factores: combustible, comburente u oxidante y energía de activación (E_a). Generalmente, estos elementos son representados en forma gráfica en el denominado **Triángulo del fuego** (Fig. 30.1).

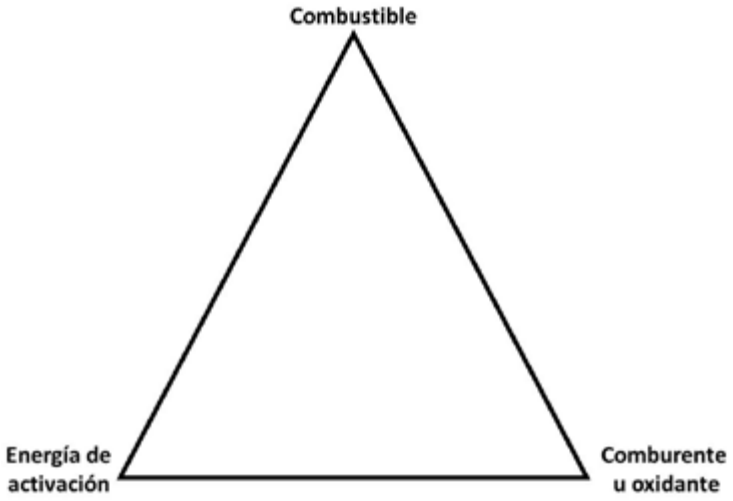


Figura 30.1. Representación gráfica de los factores en el proceso de combustión: Triángulo del fuego.

Para lograr un proceso de combustión exitoso, es requisito que la *temperatura* sea lo suficientemente elevada para que el combustible se queme, el *tiempo* idóneo para que se complete el proceso y tener una mezcla perfecta del combustible y comburente llamada turbulencia. Estos parámetros adicionales (temperatura, tiempo y turbulencia) son conocidos como **Las tres T de la combustión**.

Denominamos **combustible** a la sustancia en estado sólido, líquido o gaseoso que reacciona químicamente con el comburente u oxidante (generalmente oxígeno) liberando calor. La energía de activación es la mínima necesaria para que los reactivos formen a los productos, es decir, para que la reacción química ocurra; esta reacción se denomina **reacción de combustión** (ecuación 1).

$$\text{(1)} \qquad Combustible + Comburente\ u\ Oxidante \rightarrow Productos + Energía$$

Además de la clasificación por estado de agregación, los combustibles son catalogados como **naturales o primarios**, y **artificiales o secundarios** (Tabla 30.1).

Combustibles naturales o primarios	**Combustibles artificiales o secundarios**
Sólidos: carbón, madera, proteínas, carbohidratos, residuos agrícolas. *Líquidos:* petróleo *Gases:* gas natural (metano) y los gases derivados del petróleo.	*Sólidos:* coque, carbón vegetal *Líquidos:* alcoholes, destilados del petróleo (gasolinas y naftas). *Gases:* acetileno, propano, butano.

Tabla 30.1. Clasificación de los combustibles: naturales o primarios y artificiales o secundarios.

Una de las características más importantes de los combustibles es su composición. Los hidrocarburos, por ejemplo, están formados, principalmente, por carbono, hidrógeno, y en el caso de algunos carbones, con contenidos de azufre. Generalmente, el azufre es considerado una impureza porque representa ~5% en peso de la composición del carbón, provocando que éste no sea útil por su alto grado de contaminación (Felder y Rousseau, 2004). La composición, así como la temperatura, la presión, la presencia de catalizadores, etc., son fundamentales para que la combustión se lleve a cabo en forma total o parcial.

30.2.1 Tipos de combustión y sus características

Básicamente, el fenómeno de combustión se clasifica en dos categorías: **combustión completa** y **combustión incompleta o parcial**. La primera se efectúa cuando los componentes (C, H_2 y S) se oxidan en su totalidad generando como productos dióxido de carbono (CO_2), dióxido de azufre (SO_2) y vapor de agua (H_2O). Cuando sólo una fracción del combustible reacciona son generados otros productos secundarios; entonces, se dice que la reacción es incompleta.

En el siguiente ejemplo, se presenta el proceso de combustión completa e incompleta del metano (CH_4), el hidrocarburo más sencillo, que consta solo de un átomo de carbono y cuatro de hidrógeno en su composición.

Ejemplo 1. Combustión completa y combustión incompleta o parcial del metano (CH_4)

Combustión completa:

$$(2) \qquad CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Energía$$

Combustión parcial o incompleta:

$$(3) \qquad 2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2O + Energía$$

Cuando se lleva a cabo la combustión completa del CH_4 (ecuación 2), los productos generados son CO_2 y vapor de agua. Pero, cuando la reacción es parcial (ecuación 3), los productos son monóxido de carbono (CO) y vapor de agua.

En la primera reacción de combustión, por cada mol de hidrocarburo, se requieren dos moles de oxidante y si esta relación estequiométrica cambia, como sucede en la Ecuación 3, donde por cada mol de CH_4 se necesitan 3/2 moles de O_2, la reacción es posible, pero, en algún punto el oxidante se agotará haciendo que la reacción química se detenga. Es decir, ocurre una reacción incompleta, por lo que no se alcanzan los productos deseados.

30.2.2 Reacción de combustión

Llamamos **Reacción de combustión** a los cambios químicos entre dos especies A y B, en la que una de ellas, A (combustible), pierde electrones, es decir, se oxida mientras que la otra, B (comburente u oxidante), los gana (Ecuación 4 y 4.1). Estas son conocidas como **reacciones químicas de óxido-reducción** o simplemente Redox.

$$4) \quad A \rightarrow A^{n+} + ne^- \; reacción\ de\ oxidación$$

$$(4.1) \quad B + ne^- \rightarrow B^{n-} \; reacción\ de\ reducción$$

El intercambio que conlleva a la ganancia y pérdida de electrones impacta en el número de oxidación de las especies y, en este caso, en la formación de radicales, lo cual significa que la combustión se efectúa en una serie de etapas o fases:

Etapa 1: Iniciación. Los combustibles se descomponen con el suministro de energía al sistema, formando radicales.

Etapa 2: Propagación. El oxígeno reacciona con los radicales procedentes de la etapa uno, produciendo energía calórica. Comúnmente la reacción es violenta y masiva debido al número de radicales.

Etapa 3: Terminación. El combustible se habrá agotado en su totalidad (si la combustión es completa), provocando la oxidación de los radicales y la generación de los productos finales.

Las siguientes son las etapas en la reacción de combustión del metano (CH_4):

Ejemplo 2. Etapas de la reacción de combustión de CH_4 (Castells, 2012).

Iniciación

$$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 \cdot + H_2O$$

$$CH_3 \cdot + O_2 \rightarrow \cdot OH + HCHO$$

Propagación

$$HCHO + \cdot OH \rightarrow HCO + H_2O$$

$$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$$

$$HCHO + HO_2 \rightarrow \cdot OH + HCOOH$$

$$\cdot OH + HCOOH \rightarrow H_2O + CO$$

Terminación

$$CHO + O_2 + HO_2 \rightarrow CO_2 + 3\,OH\,\cdot$$

$$2HCHO + O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$$

Estas etapas o fases son conocidas como **mecanismo de reacción**, para cuyo establecimiento es imperativo conocer todas las especies involucradas en el proceso químico, así como las reacciones elementales que lo conforman, la estequiometría y, en la mayoría de los casos, el estudio cinético. Para determinar la cinética del proceso, se requiere, inicialmente, del análisis termodinámico, en virtud de que éste provee la información en el equilibrio sobre el estado inicial y final del proceso; es decir, permite predecir si se puede o no llevar a cabo. Para abordar el estudio de las reacciones de combustión, entonces, debemos analizar sus distintos parámetros desde el punto de vista termodinámico.

30.3 Termodinámica de combustión

En la sección anterior se enfatizó la composición de los combustibles, mencionamos que el oxígeno es el comburente por excelencia, sin embargo, en la naturaleza, el oxígeno se encuentra combinado con nitrógeno y trazas de otros gases como argón y dióxido de carbono. Como se estudió en capítulos anteriores, las propiedades de una sustancia pura se describen a través de la energía interna (*U*), entalpía (*H*), calor específico (c_p), etc., en este caso, al tratarse de una combinación de elementos o compuestos, importará cómo influye cada uno de ellos en un conjunto, es decir, en una mezcla.

30.3.1 Estequiometría en mezclas

Retomando la reacción de combustión completa para el CH_4 (Ecuación 5), se tiene:

$$(5)\ CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Energía$$

Si asumimos que el O_2 proviene del aire, como sucede en la mayoría de los procesos industriales, donde resulta más económico suministrar aire al proceso que oxígeno puro, la reacción se reescribe como (Ecuación 6):

$$(6)\ CH_4 + (O_2 + N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + N_2$$

Para fines ilustrativos consideraremos una composición molar de aire correspondiente a 79% N_2 y 21% O_2; notemos que la ecuación (6) incluye al N_2 como producto, bajo la suposición de que el nitrógeno procedente del aire es una especie inerte. Además, la reacción química no se encuentra balanceada, pues para lograrlo debemos de recurrir a la composición de la mezcla; es decir:

$$\frac{79\ molN_2}{21\ mol\ O_2} = 3.76\ \frac{mol\ N_2}{mol\ O_2}$$

Esta relación indica que por cada mol de O_2 hay 3.76 moles de N_2, valor incluido en la ecuación (6) y al balancearla, de acuerdo con en el **principio de equilibrio atómico**, comúnmente conocido como **balance por método de tanteo** resulta que:

$$(7)\ CH_4 + 2(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2(3.76)N_2$$

Es crucial establecer si el aire suministrado en el proceso contiene vapor de agua o no, es decir, si la composición se encuentra en base húmeda o en base seca (como en este ejemplo). En el primer caso, será necesario considerar la fracción de agua en la composición.

La ecuación (7) corresponde a una reacción de combustión para un solo componente, empero, los combustibles están constituidos por múltiples especies. En este caso se puede realizar el balance de reacción siguiendo el principio de equilibrio, o bien, analizar la reacción por separado, como se muestra en el siguiente ejemplo:

Ejemplo 3. Balance de la reacción de combustión de una mezcla CH_4-H_2.

La reacción de combustión completa de una mezcla que contiene 90% CH_4 y 10% de H_2 es:

$$(8)\ CH_4 + H_2 + 2(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2\ (3.76)N_2$$

Como esta reacción no está balanceada, simplemente hemos considerado la relación molar entre N_2 y O_2. Para realizar el balance por especie, el análisis debe ser hecho por separado; es decir:

Reacción para CH_4*:*

$$(8.1)\quad CH_4 + 2(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2\ (3.76)N_2$$

Reacción para H_2:

$$(8.2)\ H_2 + 0.5\ (O_2 + 3.76N_2) \rightarrow H_2O + 0.5\ (3.76N_2)$$

Una vez obtenidas ambas reacciones, se multiplica cada una con base en la relación molar del combustible. En este caso, 0.90 mol de CH_4 y 0.10 mol de H_2:

$$0.90\{CH_4 + 2(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2\ (3.76)N_2\}$$

$$0.10\{H_2 + 0.5\ (O_2 + 3.76N_2) \rightarrow H_2O + 0.5\ (3.76N_2)\}$$

Finalmente, se suman tanto reactivos como productos y se obtiene la reacción global balanceada:

$$(8.3)\ \ 0.90CH_4 + 0.10H_2 + 1.85(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 0.90CO_2 + 1.9H_2O + 6.95N_2$$

Este tipo de balance resulta útil cuando existe una amplia variedad de especies en el combustible.

Advertimos que en las reacciones correspondientes a las ecuaciones 7 y 8.3 los moles de aire son mayores que los de O_2. Desde el punto de vista ingenieril, cuando un reactivo es relativamente barato, como el aire, es suministrado en mayor cantidad para aumentar la conversión del reactivo más costoso y necesario en la reacción, como es el caso del oxígeno (O_2). Además, es posible conocer las cantidades alimentadas y requeridas de aire u oxígeno, por lo que serán establecidos tres nuevos términos: **aire teórico, aire en exceso y oxígeno teórico**.

El aire teórico es el mínimo requerido para proporcionar el l oxígeno suficiente (oxígeno teórico) para que se lleve a cabo la combustión, preferentemente completa. El aire en exceso es la cantidad de aire que alimenta al proceso y siempre es mayor que el aire teórico. Generalmente es expresado como porcentaje:

$$(9)\quad \%Aire\ en\ exceso = \frac{(moles\ aire)_{Alimentado} - (moles\ de\ aire)_{Teórico}}{(moles\ de\ aire)_{Teórico}} * 100$$

También es posible establecer la relación entre el aire y el combustible, teniendo en cuenta los moles y la masa molar promedio ($\bar{M}$) de ambas especies:

$$(10)\quad Relación\ aire - combustible = \frac{moles\ aire\ (\bar{M}aire)}{moles\ combustible\ (\bar{M}combustible)}$$

En el siguiente ejemplo es evaluada la cantidad de aire; de oxígeno teórico y de aire en exceso, así como la relación aire-combustible:

Ejemplo 4. Combustión completa de combustión del propano (C_3H_8)

El propano reacciona completamente con aire seco, suministrado con un 53% en exceso

$$(11)\quad C_3H_8 + (O_2 + 3.76N_2) \rightarrow CO_2 + H_2O + 3.76N_2$$

Debemos determinar:

a) La reacción química balanceada

b) El oxígeno y aire teóricos

c) Los moles de aire alimentados

d) La relación aire-combustible

Solución:

Como la reacción corresponde a la combustión completa del C_3H_8, mediante el principio de equilibrio atómico obtenemos:

$$(11.1)\quad C_3H_8 + 5(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 5(3.76)N_2$$

Es primordial que la reacción se encuentre balanceada correctamente porque será usada como la base de cálculos posteriores.

Conforme a la ecuación (11.1), establecidos que son necesarios 5 [mol] de O_2 por cada mol de C_3H_8. La cantidad de sustancia requerida corresponde al oxígeno teórico; es decir, esta cantidad es obtenida directamente de la relación estequiométrica.

De forma análoga, determinamos al aire teórico. En este caso, es pertinente sumar los moles de O_2 y de N_2:

$$Aire\ teórico = (5\ [mol]\ O_2) + (5 * 3.76\ [mol]\ N_2) = 23.8\ \ [mol]\ aire\ teórico$$

El problema indica que el aire fue alimentado en exceso (53%), tomando en cuenta la Ecuación (9). Al sustituir el porcentaje en exceso de aire y despejando de la expresión $(moles\ aire)_{Alimentado}$, resulta que:

$$(moles\ aire)_{Alimentado} = 1.53\ (moles\ de\ aire)_{Teórico}$$

Al sustituir el valor del cálculo del inciso b) en la expresión anterior, obtenemos:

$$(moles\ aire)_{Alimentado} = 1.53\ (23.8\ [mol]\ aire\ teórico)$$

$$(moles\ aire)_{Alimentado} = 36.4\ [mol]\ aire$$

Finalmente, la ecuación (10) determina la relación aire-combustible:

En este caso, $\bar{M}\ aire \approx 29\ [g/mol]$ y $\bar{M}_{C_3H_8} = 44\ [g/mol]$

$$Relación\ aire - combustible = \frac{23.8\ mol\ aire}{1\ mol\ C_3H_8}\frac{(29\ [g/mol])}{(44\ [g/mol])}$$

$$Relación\ aire - combustible = 15.68$$

30.3.2 Calor de formación y reacción

En los procesos de combustión, la energía liberada proviene de la reorganización de los enlaces químicos de las especies reactivas, para cumplimentar la formación de productos.

Para especies químicas en condiciones estándar (25 [°C] y 1 [atm]), esta energía se cuantificada por medio de la **entalpía estándar de formación,** $\Delta\hat{H}_f^\circ$. En la Tabla 30.2 encontraremos los valores de $\Delta\hat{H}_f^\circ$ para algunas de las sustancias involucradas en la combustión.

Especie	**Fórmula**	$\Delta\hat{H}_f^\circ$ $[kJ/mol]$	**Especie**	**Fórmula**	$\Delta\hat{H}_f^\circ$ $[kJ/mol]$
Dióxido de carbono	CO_2	-393.52	n-butano	$C_4H_{10(g)}$ $C_4H_{10(l)}$	-126.15 -147.6
Monóxido de carbono	CO	-110.53	Agua	$H_2O_{(l)}$ $H_2O_{(g)}$	-285.8 -241.8
Metano	$CH_{4(g)}$	-74.87	Monóxido de nitrógeno	NO	+90.29
Propano	$C_3H_{8(g)}$	-104.71	Dióxido de nitrógeno	NO_2	+33.10
n-heptano	$C_7H_{16(g)}$	-224.23	Hidrógeno	H	+217.99
Isooctano	$C_8H_{18(g)}$	-259.25	Nitrógeno	N	+472.29
Metanol	$CH_3OH_{(l)}$	-238.43	Carbono	$C_{(g)}$	+715.00
Etanol	$C_2H_6O_{(g)}$ $C_2H_6O_{(l)}$	-235.12 -277.02	Oxígeno	O	+249.19
Acetileno	C_2H_2	+226.73	Radical hidroxilo	·OH	+39.46
Etileno	C_2H_4	+52.28	Propileno	C_3H_6	+20.41
Etano	C_2H_6	-84.68			

Tabla 30.2. Entalpías de formación estándar de sustancias comunes en procesos de combustión (Adaptado de: McAllister et al., 2011; Brown et al., 2014).

Cuando los valores de la entalpía estándar de formación de reactivos y productos son conocidos, es posible determinar el **calor de reacción** o **entalpía de reacción**, $\Delta\widehat{H}_r^\circ$ como echaremos de ver en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 5. Entalpía de reacción en la combustión de n-butano (C_4H_{10})

El n-butano (C_4H_{10}) en fase gaseosa reacciona con $O_{2(g)}$ para producir $CO_{2(g)}$ y $H_2O_{(l)}$. $\Delta\widehat{H}_r^\circ$ puede ser calculado si se establecen las reacciones de formación y/o descomposición para cada una de las especies involucradas:

Descomposición de C_4H_{10}:

$$(12)\ C_4H_{10(g)} \rightarrow 4C_{(s)} + 5H_{2(g)}\ \Delta\widehat{H}_{f1}^\circ = -(-126.15\ [kJ/mol])$$

Formación de CO_2:

$$(13)\ \ 4C_{(s)} + 4O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)}\ \Delta\widehat{H}_{f2}^\circ = -393.52\ [kJ/mol]$$

Formación de $H_2O_{(l)}$:

$$(14)\ 5H_{2(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \rightarrow 5H_2O_{(l)}\ \Delta\widehat{H}_{f3}^\circ = -285.8\ [kJ/mol]$$

En cada reacción química está asociado un valor de ΔH_f° de acuerdo con lo reportado en la Tabla 30.2. Es relevante recordar que, por definición, los valores de $\Delta\widehat{H}_f^\circ$ para especies estables en condiciones estándar como $C_{(s)}$, $H_{2(g)}$ y $O_{2(g)}$, es cero. También, repararemos en que la ecuación (12) corresponde a una reacción de descomposición. En consecuencia, hemos adicionado el signo negativo al valor de $\Delta\widehat{H}_f^\circ$.

Para establecer la reacción global de combustión, bastará con adicionar las ecuaciones 12, 13 y 14. Si los valores de $\Delta\widehat{H}_f^\circ$ se suman se podrá determinar $\Delta\widehat{H}_r^\circ$ (Ley de Hess). Para este cálculo es forzoso tomar en consideración la cantidad de sustancia de cada una de las especies, debido a que la entalpía es una propiedad extensiva.

Por lo tanto:

$$C_4H_{10(g)} \rightarrow 4C_{(s)} + 5H_{2(g)} \quad \Delta\widehat{H}_{f1}^\circ = -(-126.15\ [kJ/mol])$$

$$4C_{(s)} + 4O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} \quad \Delta\widehat{H}_{f2}^\circ = (-393.52\ [kJ/mol])$$

$$5H_{2(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \rightarrow 5H_2O_{(l)} \quad \Delta\widehat{H}_{f3}^\circ = (-285.8\ [kJ/mol])$$

$$C_4H_{10(g)} + \frac{13}{2}O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 5H_2O_{(l)}\ \ \Delta\widehat{H}_r^\circ = \Delta\widehat{H}_{f1}^\circ + \Delta\widehat{H}_{f2}^\circ + \Delta\widehat{H}_{f3}^\circ$$

Donde:

$$\Delta\widehat{H}_r^\circ = \left(126.15\left[\frac{kJ}{mol}\right]\right) + 4\left(-393.52\left[\frac{kJ}{mol}\right]\right) + 5\left(-285.8\left[\frac{kJ}{mol}\right]\right)$$

Finalmente, obtenemos:

$$(15)\ C_4H_{10(g)} + \frac{13}{2}O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 5H_2O_{(l)}\ \ \Delta\widehat{H}_r^\circ \approx -2877\ [kJ/mol]$$

Así, para producir 4 moles de $CO_{2(g)}$ y 5 moles de $H_2O_{(l)}$ el calor de reacción

es -2877 [kJ/mol] (reacción exotérmica) en condiciones estándar.

El calor de reacción calculado en el ejemplo anterior no es más que la suma de las entalpías estándar de formación de los productos (*p*), menos las entalpías estándar de los reactivos (*r*); cada una multiplicada por sus respectivos coeficientes estequiométricos:

$$(15)\ \Delta\widehat{H}_r^\circ = \sum p\Delta\widehat{H}_f^\circ(productos) - \sum r\Delta\widehat{H}_f^\circ(reactivos)$$

$\Delta\widehat{H}_r^\circ$, en este tipo de reacciones y se asocia con la **entalpía estándar de combustión**, ΔH_c°; es decir, en el ejemplo 5, $\Delta\widehat{H}_r^\circ$ puede reescribirse como $\Delta\widehat{H}_c^\circ = -2877\ [kJ/mol]$, planteamiento que indica el calor de combustión para la formación de productos específicos, como el $CO_{2(g)}$ y el $H_2O_{(l)}$. A menudo, los valores de $\Delta\widehat{H}_c^\circ$ se encuentran reportados en las publicaciones, pero pueden ser calculados a través de las entalpías estándar de formación de productos y reactivos, por medio de la Ley de Hess, tal como vimos en el ejemplo anterior.

Como la mayoría de los procesos industriales no ocurren en condiciones estándar, sobre todo el tipo de reacciones donde la temperatura juega un papel relevante es obligatorio analizar su influencia en la entalpía. Dicha dependencia está dada por la siguiente expresión matemática:

$$(16)\ \widehat{H}_i(T) = \Delta\widehat{H}_f^\circ(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T} Cp_i dT$$

donde $\Delta\widehat{H}_f^\circ(T_{ref})$ es la entalpía de formación, generalmente en condiciones estándar y el término $\int_{T_{ref}}^{T} Cp_i\, dT$ es definido como **entalpía sensible**, la cual está asociada con el incremento de temperatura de las especies (i) que participan en la reacción, con respecto a la temperatura de referencia. Este término también se denota como $\Delta\widehat{H}_{si}^\circ$. Generalmente, el calor específico a presión constante (c_p) se encuentra reportado en la literatura para cada una de las especies involucradas en el proceso.

Ejemplo 6. Calor de combustión en la deshidrogenación de propano (C_3H_8).

La deshidrogenación de propano (C_3H_8) ocurre a 600 [°C] y contribuye en la formación de propeno (C_3H_6) y una molécula de H_2:

$$C_3H_{8(g)} \xrightarrow{600\ [°C]} C_3H_{6(g)} + H_{2(g)}$$

Cabe preguntarnos cuál es el calor de reacción en este proceso, considerando el cambio en la temperatura.

La Tabla 30.2 registra las entalpías de formación en condiciones estándar para C_3H_8 y C_3H_6. Debido a que este proceso implica un cambio de temperatura, se emplea la ecuación (16). Para ello, es primordial determinar el valor de la entalpía sensible. El valor de Cp se encuentra en Tablas. Eneste ejemplo, recurrimos a lo reportado por Felder y Rousseau (2004):

$Cp\ (kJ/mol°C) = a + bT + CT^2 + dT^3$, como función de la Temperatura (T) en [°C], donde a, b, c y d son constantes:

C_3H_8 :	C_3H_6:
a=68.032x10^{-3}	a=59.580x10^{-3}
b=22.59x10^{-5}	b=17.71x10^{-5}
c=-13.11x10^{-8}	c=-10.17x10^{-8}
d=31.71x10^{-2}	d=24.60x10^{-2}

Al sustituir los valores en la ecuación (16) para cada una de las especies involucradas en la reacción, obtenemos:

$$\widehat{H}_{C_3H_8}(T) = -104.71[kJ/mol] + \int_{25°C}^{600°C} 68.032x10^{-3} + (22.59x10^{-5})T + (-13.11x10^{-8})T^2 + (31.71x10^{-2})\,T^3 dT$$

$$\widehat{H}_{C_3H_6}(T) = 20.41[kJ/mol] + \int_{25°C}^{600°C} 59.580x10^{-3} + (17.71x10^{-5})T + (-10.17x10^{-8})T^2 + (24.60x10^{-2})\,T^3 dT$$

$$\widehat{H}_{H_2}(600\,[°C]) = 16.81\,[kJ/mol]$$

(Dato reportado en Felder y Rousseau (2004))

Resueltas las dos primeras expresiones, al evaluar los límites de la integral, es determinado el valor de $\widehat{H}$ para cada especie a la nueva temperatura:

$$\widehat{H}_{C_3H_8}(600[°C]) = -33.41[kJ/mol]$$

$$\widehat{H}_{C_3H_6}(600\ [°C]) = 79.97\ [kJ/mol]$$

Como deseamos estimar el cambio en el calor de reacción, es decir, $\Delta\widehat{H}$:

$$\Delta\widehat{H} = \left[(1\,[mol]\,C_3H_6)\left(79.97\left[\frac{kJ}{mol}\right]\right) + (1\,[mol]\ H_2)\left(16.81\left[\frac{kJ}{mol}\right]\right)\right] - \left[(1\,[mol]\ C_3H_8)\left(-33.41\left[\frac{kJ}{mol}\right]\right)\right]$$

$$\Delta\widehat{H} = 130.19\,[kJ]$$

30.3.3 Valor de calentamiento

El **valor de calentamiento** (VC), es un término relacionado directamente con la entalpía estándar de combustión ($\Delta\widehat{H}_c^{\circ}$). Desde el punto de vista matemático no es más que el valor negativo de $\Delta\widehat{H}_c^{\circ}$, por lo que un VC siempre tendrá un valor positivo. En la práctica, VC es útil para determinar la cantidad de calor generada en un proceso de combustión en condiciones estándar.

Es sustancial notar que el valor de calentamiento dependerá fuertemente de la fase en la que se encuentre el agua en los productos. Es decir, si en una reacción completa de combustión el agua se encuentra en fase vapor ($H_2O_{(v)}$), VC es denominado Valor **Inferior de Calentamiento** (VIC o LHV, por sus siglas en inglés). Cuando el agua se encuentra en fase líquida ($H_2O_{(l)}$), es considerado un **Valor Superior de Calentamiento** (VSC o HHV, por sus siglas en inglés).

Tanto VIC como VSC están ligados y uno puede ser calculado en función del otro, si tomamos en cuenta la siguiente proposición: Para que ocurra un cambio en el agua, de la fase liquida a la fase vapor, es requerida la energía de vaporización ($\Delta\widehat{H}_v = 44.013\,[kJ/mol]$). Si a $\Delta\widehat{H}_v$ se le adiciona el Valor Inferior de Calentamiento y se considera la composición química del combustible, obtendremos la expresión para VSC:

$$(17)\ VSC = VIC + \Delta\widehat{H}_v\left(\frac{n_{agua}}{n_{combustible}}\right)$$

Es vital notar que los valores de $\Delta\widehat{H}_c^{\circ}$ son generalmente negativos. Por lo tanto, el valor de calentamiento siempre será positivo, tal como muestra en la Ecuación (17), tanto para VSC y VIC.

Ejemplo 7. Valor de calentamiento en la combustión de caña de azúcar

En la búsqueda de nuevas alternativas para la producción de energía que eviten el consumo de combustibles fósiles y reduzcan la emisión de gases contaminantes, se ha optado por la biomasa como materia prima en los procesos de combustión. Un ejemplo, es el uso de la caña de azúcar, cuya reacción química de combustión es

$$C_{12}H_{22}O_{11(s)} + 12O_{2(g)} \leftrightarrow 12CO_{2(g)} + 11H_2O_{(g)} \qquad \Delta\widehat{H}_c^{\circ} = -1348.2\ [kcal/mol]$$

Debemos determinar el Valor Superior de Calentamiento (VSC) por gramo de combustible.

El valor de VSC se puede calcular directamente utilizando la Ecuación (17), donde VIC será el valor negativo de la entalpía estándar de combustión.

Por lo tanto:

$$VIC = 1348.2\ [kcal/mol]$$

$\Delta\widehat{H}_v$ también es un valor conocido y fue consignado al inicio de esta sección ($\Delta\widehat{H}_{v\ Agua} = 44.013\ [kJ/mol]$). Por la estequiometría de la reacción es posible conocer la cantidad de sustancia de agua y combustible (sacarosa) implicados en el proceso. Simplemente, basta con sustituir los valores en la ecuación (17), cuidando de homogeneizar las unidades (1 [kcal]=4.184 [kJ]); es decir:

$$VIC = 1348.2\left[\frac{kcal}{mol}\right] \approx 5641\left[\frac{kJ}{mol}\right]$$

Al sustituir los valores en la ecuación (17), resulta que:

$$VSC = 5641\left[\frac{kJ}{mol}\right] + 44.013\left[\frac{kJ}{mol}\right]\left(\frac{11\ [mol\ ]\ de\ H_2O}{1\ [mol\ ]\ de\ C_{12}H_{22}O_{11}}\right)$$

$$VSC \approx 6125\left[\frac{kJ}{mol}\right]$$

El problema enuncia el valor de VSC por gramo de combustible; es suficiente dividir el valor anterior entre la masa molar de la sacarosa ($M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 342.3\ g/mol$). Entonces:

$$VSC \approx 6125\left[\frac{kJ}{mol}\right]\left(\frac{1\ [mol]}{342.3[\ g]}\right)$$

Finalmente resulta que:

$$VSC \approx 18\left[\frac{kJ}{g}\right]$$

Cantidad de calor generado en esta reacción de combustión de biomasa.

En los casos en los que tengamos una mezcla de combustibles, es posible calcular el VC como una sumatoria del valor de calentamiento (VIC o VSC) de cada combustible, multiplicado por su respectiva fracción molar. Además, en condiciones estándar no solo el $\Delta\widehat{H}_c^{\circ}$ se encuentra reportado en las publicaciones especificadas, sino también el VSC, para algunos materiales.

30.3.4 Temperatura de flama adiabática y límite de inflamabilidad

Las reacciones de combustión se caracterizan por la gran cantidad de calor producido, si estas reacciones se llevan a cabo en un reactor adiabático, la energía liberada provocará el aumento de temperatura en el sistema, elevando también la temperatura de los productos. Esta temperatura es denomina **Temperatura**

de flama adiabática o **Temperatura adiabática máxima ($T_{máx}$)**. La temperatura efectivamente puede ser relacionada con la entalpía. En este caso, debemos tomar en cuenta el calor de reacción $\Delta\widehat{H}_c^{\circ}$, el calor asociado a la temperatura de las especies reaccionantes y el calor final de la combustión, es decir, donde está involucrada $T_{máx}$. De tal manera que, estos tres términos sean relacionados a través de la siguiente expresión:

$$(18) \quad \Delta H = n\Delta\widehat{H}_c^{\circ} + \sum_{salida} n_i\widehat{H}_i(T_{máx}) - \sum_{entrada} n_i\widehat{H}_i(T_0)$$

Como en este caso se aborda un sistema adiabático (Q=0), el trabajo y los cambios en energía cinética y potencial son despreciables, así como $\Delta H = 0$. Por lo tanto, la Ecuación (18) se reescribe de la siguiente manera:

$$(19) \quad \sum_{salida} n_i\widehat{H}_i(T_{máx}) = -n\Delta\widehat{H}_c^{\circ} + \sum_{entrada} n_i\widehat{H}_i(T_0)$$

Para determinar el valor de $\Delta\widehat{H}_c^{\circ}$ debemos conocer las capacidades caloríficas, c_p, de los componentes en la reacción. Dicho valor es calculado mediante fórmulas polinomiales de tercer orden, lo cual provoca la transformación de la expresión (19) en una expresión matemática polinomial de orden cuatro. Resolverla conlleva a un proceso iterativo, o bien, a la búsqueda y encuentro de un estado de equilibrio.

Asimismo, es básico tener presentes las características del combustible (si es un líquido, sólido o gas) y las condiciones bajo las que se forma la mezcla combustible con el oxígeno o con el aire presente. Debemos desdeñar el límite de inflamabilidad, que indica que la $T_{máx}$ será igual a la temperatura de ignición de la mezcla combustible (temperatura mínima necesaria para mantener una llama sin la adición de calor). El límite de inflamabilidad hace referencia a la temperatura a la cual un líquido desprende los vapores suficientes para producir la mezcla combustible. Por ende, los líquidos tendrán límites de inflamabilidad mayores que las especies gaseosas. Este límite de inflamabilidad es el responsable de establecer la relación combustible/comburente (como porcentaje) para que la combustión se pueda llevar a cabo.

Por otro lado, el límite de inflamabilidad es clasificado como **Límite Inferior de Inflamabilidad** y **Límite Superior de Inflamabilidad** (LFL y UFL por sus siglas en inglés, respectivamente), los cuales indican si la materia es o no capaz de arder. Por lo general sus valores se encuentran registrados (Tabla 30.3); entonces, un valor inferior a LFL indica que el combustible es incapaz de arder, mientras que un valor superior a UFL revela que la mezcla combustible es propensa a “quemarse”.

Especie	LFL	UFL	Especie	LFL	UFL
Acetona	2.6	13	Cloruro de etilo	3.8	15.4
Acetileno	2.5	100	Etileno	2.7	36
Acrilonitrilo	3.0	17	Óxido de etileno	3.6	100
Amoniaco	15	28	Gasolina	1.2	7.1
Benceno	1.3	7.9	Heptano	1.1	6.7
1,3- Butadieno	2.0	12	Hexano	1.2	7.4
Butano	1.8	8.4	Hidrógeno	4.0	75
n-Butanol	1.7	12	Isobutano	1.8	9.6
1-Buteno	1.6	10	Isopropanol	2.2	----
Monóxido de carbono	12.5	74	Metano	5.0	15
Ciclohexano	1.3	7.8	Metanol	6.7	36
Ciclopropano	2.4	10.4	Pentano	1.4	7.8
Dimetil éter	3.4	27	Propileno	2.4	11
2,2 -Dimetrilpropano	1.4	7.5	Propano	2.1	9.5
Etano	3.0	12.4	Tolueno	1.2	7.1
Etanol	3.3	19	Xileno	1.1	6.6
Acetato de etilo	2.2	11			

Tabla 30.3. Valores de Límite Inferior de Inflamabilidad y Límite Superior de Inflamabilidad especies químicas en aire a Temperatura ambiente y presión atmosférica, expresados en % en volumen de combustible (Adaptado de: Zabetakis, 1965)

Las fronteras de inflamabilidad en mezclas pueden ser precisados mediante la Regla de Le Chatelier, la cual establece que tales límites en una muestra compleja son obtenidos como la sumatoria de los límites de inflamabilidad individuales involucrando su fracción molar (y_i) del componente en la mezcla:

$$(20)\quad LFL_{mezcla} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{y_i}{LFL_i}}$$

Si en esta ecuación sustituimos LFL por UFL conseguimos la ecuación análoga para el cálculo del límite superior de inflamabilidad en la mezcla.

Ejemplo 8. LFL Y UFL de una mezcla de hidrocarburos.

Al tener una mezcla (con aire) que contiene 5% CH_4, 0.8% C_2H_6 y 1.0% C_6H_{14} en volumen, podemos conocer estos valores.

Solución:

Primero debemos determinar la fracción molar de cada uno de los hidrocarburos presentes en la mezcla, $\%\ volumen\ de\ combustible\ total = (5 + 0.8 + 1.0) = 6.8$, lo que indica que el 93.2% volumen es aire.

$$y_{CH_4} = \frac{5}{6.8} = 0.73$$

$$y_{C_2H_6} = \frac{0.8}{6.8} = 0.11$$

$$y_{C_6H_{14}} = \frac{1.0}{6.8} = 0.15$$

A partir de los datos reportados en la Tabla 30.3, tenemos los siguientes valores para cada especie de la mezcla:

Componente	**LFL**	**UFL**
CH_4	5.0	15
C_2H_6	3.0	12.4
C_6H_{14}	1.2	7.4

Las fracciones molares y los valores de LFL deben ser sustituidos en la expresión (20):

$$LFL_{mezcla} = \frac{1}{\frac{0.73}{5.0} + \frac{0.11}{3.0} + \frac{0.15}{1.2}}$$

$$LFL_{mezcla} = 3.25\%\ por\ volumen\ de\ combustible\ total$$

Si calculamos el UFL de la misma forma que en el caso anterior, se resalta:

$$UFL_{mezcla} = \frac{1}{\frac{0.73}{15} + \frac{0.11}{12.4} + \frac{0.15}{7.4}}$$

$$UFL_{mezcla} = 12.85\%\ \ por\ volumen\ de\ combustible\ total$$

El porcentaje de combustible total en la mezcla es 6.8% $< UFL_{mezcla} = 12.85\%$, lo que indica que esta mezcla combustible tiene una alta capacidad para arder.

30.4 La combustión en Ciencias de la Tierra: análisis sobre casos de estudio

En este apartado serán descritos algunos casos de aplicación en distintas disciplinas de Ciencias de la Tierra. Pretendemos que el estudiante analice e integre lo aprendido, de manera que logre una mejor comprensión de los procesos físicos, químicos y biológicos implicados tanto en fenómenos naturales, como en procesos industriales. Para lograrlo, hemos incluido una serie de cuestionarios al término de cada caso.

Caso de estudio 1. Tostación del sulfuro de zinc para la producción de óxido de zinc

El mineral de zinc se encuentra asociado en la naturaleza con esfalerita (ZnS), la cual debe ser sometida a procesos conminución y concentración (flotación). El concentrado resultante deberá ser lixiviado con H_2SO_4, aunque el sulfuro es poco soluble. Por lo tanto, es necesario un proceso de tostación del mineral (oxidación del sulfuro a óxido), en presencia de oxígeno, por supuesto.

Un análisis termodinámico del sistema nos permite evaluar la temperatura necesaria para oxidar todo el sulfuro a óxido de acuerdo con la siguiente reacción (Fig. 30.2).

$2ZnS_{(s)} + 3O_{2(g)} = 2ZnO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$

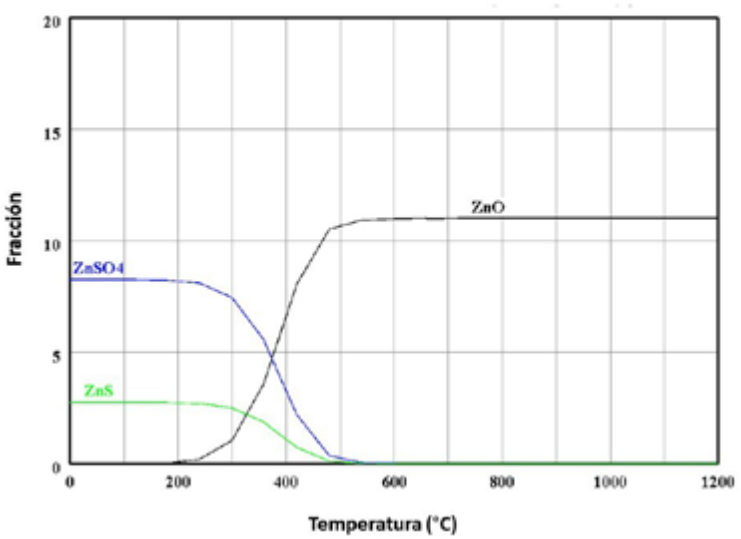


Figura 30.2. Diagrama de distribución de especies del proceso de tostación del zinc a diferentes temperaturas, con oxígeno estequiométrico.

Entonces,

a) ¿Cómo es el comportamiento del proceso de oxidación del sulfuro de zinc si se suministra oxígeno en cantidades estequiométricas?

b) ¿Cómo es el comportamiento del proceso de oxidación del sulfuro de zinc si se suministra oxígeno con un 20% en exceso del valor estequiométrico?

Caso de estudio 2. Aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles (Romero, 2010).

La creciente escasez de combustibles fósiles y la preocupación por su agotamiento, así como la ingente necesidad de proteger al medio ambiente de la enorme cantidad de CO_2 que padece, han dado paso a la sustitución de este tipo de combustibles, por biomasa.

La biomasa es un conjunto heterogéneo de materias orgánicas, tanto por su origen como por su naturaleza y composición, y puede ser empleada para obtener energía. Esta energía es recabada mediante la transformación de materiales sólidos, líquidos y gaseosos. Los productos procedentes, utilizados para fines energéticos se denominan, biocombustibles, específicamente, aquellos, generalmente sólidos y gases, que se aplican con fines térmicos y eléctricos.

Existen diversos criterios de clasificación de estos comburentes, considerando el proceso de transformación de la biomasa en biocombustible. Por ejemplo, a través de la fermentación anaeróbica de una mezcla de azúcares y agua se obtiene una mezcla de alcohol y agua con emisión de dióxido de carbono. Esta mezcla es destilada para eliminar al agua y obtener el alcohol con la concentración de agua que exige su empleo, como combustible, como ocurre con el etanol.

Cuestionario:

a) ¿Cómo se justifica el uso de biomasa como una alternativa menos contaminante, si también genera CO_2?

b) ¿Cuál es la reacción química general que describe la fermentación anaeróbica en la obtención de un biocombustible?

c) ¿Cuál es la reacción para la producción de bioetanol y qué tipo de biomasa es empleada?

d) ¿Cuáles son los principales retos a lo que se enfrenta la Industria Química, en virtud de la aún creciente utilización de combustibles fósiles?

e) ¿Es eficiente la energía proveniente de la biomasa?, ¿Por qué?

Caso de estudio 3. Producción de hidrógeno a partir de la fermentación de residuos agroindustriales de la piña (Pérez y Herrera, 2016).

Uno de los métodos tradicionales para la producción de hidrógeno implica la reacción de combustión incompleta de CH_4, en la que $H_{2(g)}$ y $CO_{(g)}$ son subproductos:

$$CH_{4(g)} + 1/2O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + 2H_{2(g)}$$

Sin embargo, Pérez y Herrera (2016) propusieron una metodología para la generación de hidrógeno a partir de la fermentación anaeróbica de residuos agroindustriales del corazón de piña. Este proceso de fermentación permite convertir 1 mol de glucosa en 2 moles de ácido acético, más 4 moles de hidrógeno y 2 moles de dióxido de carbono:

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 4H_2 + 2CO_2$$

Para completar este proceso, fueron utilizados como inóculo lodos pretratados provenientes de una planta de tratamiento de agua residual. Además, se llevó a cabo el escalamiento de un biorreactor con capacidad de 5 L y se determinó un rendimiento máximo en la producción de H_2 de 1.541 mol H_2/mol $C_6H_{12}O_6$, concluyendo que el corazón de piña como materia prima y fuente renovable es una alternativa prometedora para la producción del gas.

Cuestionario:

a) ¿Cuáles son las características de la reacción de combustión de metano en la producción de H_2 para que sea considerado reacción de combustión incompleta?

b) ¿Qué ventajas y desventajas existen en el proceso propuesto por Pérez y Herrera (2016)?

c) ¿Cómo sería integrado un cuadro comparativo entre algunos de los métodos tradicionales y los procesos más recientes que conllevan a la producción de hidrógeno?

Caso de estudio 4. Recuperación de metano y reducción de emisiones en PTAR Nuevo Laredo, Tamaulipas, México (Aguilar y Blanco, 2018).

De conformidad con el Informe Mundial sobre Desarrollo de los Recursos Hídricos, en 2017 fue planteada una mejor gestión de las aguas residuales que conlleva no sólo la eliminación de contaminantes, sino también la reutilización de aguas tratadas y la recuperación de subproductos como lodos y aguas ya que contienen energía y nutrientes aprovechables. La recuperación de energía tiene el beneficio de reducir emisiones y es específico del gas metano (CH_4), cuya capacidad para atrapar el calor de la atmósfera es 25 veces mayor que la del CO_2.

La reutilización de los lodos el sistema aerobio permite mejorar la eficiencia de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) reduciendo las emisiones de CH_4, puesto que la digestión anaeróbica es un proceso biológico en el que los lodos, mediante la acción de un grupo de bacterias y en ausencia de oxígeno, se descomponen en biogás y en una mezcla de productos minerales. El biogás está compuesto, principalmente, por CH_4 (entre 60 y 70%), CO_2 (30%), N_2 y O_2.

En México sólo han sido constituidos dos PTAR con procesos de tratamiento de aguas residuales con digestión anaerobia y aprovechamiento del biogás para generación de energía eléctrica: El Ahogado, en la zona conurbada de Guadalajara, la cual genera hasta un 78% de la energía eléctrica requerida; y la de San Pedro Mártir, en la Zona Metropolitana de Querétaro, la cual genera 69% de la energía eléctrica que utiliza.

Nos referimos ahora al examen del potencial de recuperación de CH_4 para la generación de energía eléctrica en la PTAR de Nuevo Laredo (PTAR-NL). Esta alternativa ha contribuido en una mayor reducción de las emisiones directas e indirectas de las PTARs, que un escenario de recuperación de CH_4 para su quema en flama.

La evaluación de la eficiencia energética de la PTAR-NL y su potencial, derivado del aprovechamiento de sus lodos, permite mesurar el ahorro de energía generado a partir de la recuperación del gas metano y estimar el potencial de reducción de emisiones de GEI (Gases de Efecto Invernadero).

Las conclusiones de esta indagatoria son las siguientes:

- El aprovechamiento de los lodos para la generación de biogás en PTAR-NL reducirá su volumen en materia orgánica hasta 50%, equivalente a una disminución total de materia seca de 25 a 33%.
- El biogás se aprovecharía para la generación de energía eléctrica, desplazando en 14% la importación de energía, significando un ahorro por la reducción en el consumo de energía eléctrica de la red de la Comisión Federal de Electricidad (CFE).
- El aprovechamiento de los lodos mejoraría directamente 2% la eficiencia actual en el uso de energía de la planta, con la nueva composición de fuentes de energía (electricidad y biogás).

Cuestionario:

a) ¿Es rentable el PTAR-NL? ¿Por qué?

b) ¿Cuáles son los puntos más importantes que hacen de esta alternativa un proyecto sustentable?

c) ¿Qué otro método hará posible el tratamiento de los lodos en una PTAR, además de la digestión anaerobia?

d) ¿Qué ventajas tiene el proceso de generación de energía de la PTAR-NL con respecto a los procesos empleados en las plantas localizadas en Guadalajara y Querétaro?

Caso 5. Base de datos de puntos críticos de emisiones globales de SO_2 (Greenpeace, 2019).

Las emisiones de dióxido de azufre (SO_2) contribuyen de manera significativa en la contaminación del aire. El SO_2 es liberado mientras se queman materiales que contienen azufre.

Los sectores más contaminantes son:

- La combustión de carbón: más del 51% del total de emisiones antropogénicas de SO_2, son emitidas en regiones donde existe alto consumo de carbón para la generación de energía en industrias.
- Refinamiento de petróleo y gas/generación de energía: la industria del refinamiento de petróleo y gas/generación de energía en México, Arabia Saudita, Irán, Los Emiratos Árabes Unidos, Rusia, Uzbekistán y Venezuela lanzan grandes cantidades de emisiones de SO_2 a la atmósfera.
- Fundidoras: las fundidoras de metales se encuentran por lo general, cerca de las minas de donde el metal en bruto es extraído y no cuentan con sistemas de control de contaminación.
- Otras fuentes (volcanes, locomotoras, embarcaciones, vehículos y equipo pesado que quema combustible con alto contenido en azufre) también contribuyen en el incremento de estas emisiones que son monitoreadas por un satélite de la NASA y han sido cuantificadas. La Tabla 30.4 exhibe información relacionada con los países que reportan las mayores emisiones antropogénicas de SO_2 en 2018.

País	Emisiones de SO_2 desde puntos críticos en 2018 (kt/año)
India	4,586
Rusia	3,683
China	2,578
México	1,897
Irán	1,820
Arabia Saudita	1,783
Sudáfrica	1,648
Ucrania	979
Estados Unidos	967
Turquía	919
Kazajistán	832
Australia	696
Cuba	637

Tabla 30.4. Emisiones antropogénicas de SO_2 por país en 2018 calculadas por la NASA a partir de fuentes identificadas.

En México, los yacimientos petrolíferos del Golfo de México se encuentran entre los puntos críticos más grandes del mundo. Los otros puntos críticos de emisiones de SO_2 se encuentran en la región de refinamiento Reforma, la zona de plantas de energía de Petlacalco y la región de refinamiento y de generación de energía cerca de Tula, los cuales contribuyen en la contaminación del aire en áreas cercanas, incluyendo a la Ciudad de México.

30.5 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Qué elementos principales caracterizan a una reacción de combustión?

   a) Combustible, oxidante y tiempo de reacción

   b) Combustible, comburente y energía de activación

   c) Oxígeno, temperatura y metano

   d) Comburente, oxígeno y energía de activación

2. ¿Cuál es la característica del combustible que determina si una reacción es completa o parcial?

   a) Composición

   b) Estado de agregación

   c) Clasificación: natural o primario/artificial o secundario

   d) Valor de Calentamiento

3. ¿Cuáles son las diferencias entre una reacción de combustión completa y una incompleta o parcial?

   a) Presencia de catalizador y la energía de activación

   b) Oxidación total de los reactivos y la obtención de CO_2, SO_2 y H_2O como productos

   c) Tiempo de reacción y obtención de CO y H_2O como productos

   d) Mecanismo de reacción

4. ¿Cuál es la reacción de combustión balanceada si etanol (C_5H_5OH) es utilizado como combustible para automóviles, reacciona completamente con 45% de aire seco?

   a) $C_2H_5OH + 5(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 2CO_2 + H_2O + 3(3.76)N_2$

   b) $C_2H_5OH + (O_2 + N_2) \rightarrow 2CO_2 + H_2O + (3.76)N_2$

   c) $C_2H_5OH + 3(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 3(3.76)N_2$

   d) $C_2H_5OH + 3/2(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow CO_2 + H_2O + 3/2(3.76)N_2$

5. ¿Cuáles son los moles de aire alimentado en la reacción $C_2H_5OH + 3(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 3(3.76)N_2$?

   a) 20.7 moles de aire

   b) 14 moles de aire

   c) 25 moles de aire

   d) 3 moles de aire

6. ¿Cuál es la relación aire-combustible en $C_2H_5OH + 3(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 3(3.76)N_2$?

   a) 15

   b) 11

   c) 2

   d) 9

7. ¿Cómo se define $\Delta\widehat{H}_c^\circ$?

   a) El calor de combustión para la formación de productos específicos, como el $CO_{2(g)}$ y el $H_2O_{(l)}$.

   b) Una magnitud termodinámica

   c) El calor necesario en la reacción de combustión del propano

   d) Propiedad extensiva $H = U + PV$

8. ¿Cuál es la relación entre entalpía de combustión y entalpía estándar de reacción?

   a) El valor de la entalpía estándar de combustión puede determinarse de la misma forma que el valor de la entalpía estándar de reacción, es decir, por medio de las entalpías estándar de formación de productos y reactivos, su valor siempre será positivo.

   b) La entalpía estándar de combustión es diez veces mayor que la entalpía estándar de reacción.

   c) El valor de la entalpía estándar de combustión puede determinarse de la misma forma que el valor de la entalpía estándar de reacción, es decir, por medio de las entalpías estándar de formación de productos y reactivos.

   d) La entalpía estándar de reacción tiene el mismo valor que la entalpía estándar de combustión, pero con signo contrario.

9. ¿Cuál es el valor de calentamiento (VIC y VSC) para la reacción de combustión de n-butano: $C_4H_{10(g)} + \frac{13}{2}O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 5H_2O_{(l)}$ si $\Delta\widehat{H}_c^\circ$ ≈2877 [kJ/mol]?

   a) $VIC = 2877\left[\frac{kJ}{mol}\right]\ y\ VSC = -2000\left[\frac{kJ}{mol}\right]$

   b) $VIC = -2877\left[\frac{kJ}{mol}\right]\ y\ VSC = 2657\left[\frac{kJ}{mol}\right]$

   c) $VIC = 28\left[\frac{kJ}{mol}\right]\ y\ VSC = -2657\left[\frac{kJ}{mol}\right]$

   d) $VIC = -2877\left[\frac{kJ}{mol}\right]\ y\ VSC = -2657\left[\frac{kJ}{mol}\right]$

10. ¿Cuál es la temperatura mínima necesaria para mantener una llama sin la adición de calor al sistema?

a) Temperatura de ignición

b) Temperatura de flama adiabática

c) Temperatura relativa

d) Temperatura máxima

11. ¿Qué establece que $T_{máx} = Temperatura\ de\ ignición$?

a) Valor de Calentamiento

b) Entalpía estándar de combustión

c) Límite de inflamabilidad

d) c_p

12. ¿Qué factor debe ser considerado en la prevención de explosiones?

a) Temperatura de ignición

b) Límite de inflamabilidad

c) Valor Superior de Calentamiento

d) Valor Inferior de Calentamiento

13. ¿Cuáles son las principales desventajas al emplear combustibles con un alto contenido de azufre?

a) Cinética de combustión lenta y productos de baja calidad

b) Mayor tiempo de reacción y obtención de SO_2 como producto principal

c) Combustible con alto grado de contaminación y proceso altamente exotérmico

d) Combustible con alto grado de contaminación y formación de productos altamente tóxicos como SO_2

14. ¿Qué valor tienen LFL y UFL de la mezcla asumiendo que el gas natural está constituido principalmente por metano, aunque puede contener butano, propano, mercaptanos y trazas de hidrocarburos pesados y suponiendo que contiene 1.4% de metano y 2.6 % de propano (en volumen)?

a) $LFL_{mezcla} = 3.20\%\ por\ volumen\ de\ combustible\ total\ y\ UFL_{mezcla} = 7.0\%\ por\ volumen\ de\ combustible\ total$

b) $LFL_{mezcla} = 2.63\%\ por\ volumen\ de\ combustible\ total\ y\ UFL_{mezcla} = 10.90\%\ por\ volumen\ de\ combustible\ total$

c) $LFL_{mezcla} = 0.60\%\ por\ volumen\ de\ combustible\ total\ y\ UFL_{mezcla} = 15.41\%\ por\ volumen\ de\ combustible\ total$

d) $LFL_{mezcla} = 63\%\ por\ volumen\ de\ combustible\ total\ y\ UFL_{mezcla} = 1.3\%\ por\ volumen\ de\ combustible\ total$

15. ¿Qué probabilidad existe de que una mezcla cuya composición es 1.4% de metano y 2.6 % de propano (en volumen) con un LFL = 2.63% por volumen de combustible total y UFL_{mezcla}=10.90% por volumen de combustible total se queme?

a) Baja porque el porcentaje de combustible total de la mezcla > UFL_{mezcla}

b) El combustible tiene nula probabilidad de arder debido a su composición

c) Alta debido a que el metano es un gas muy inflamable

d) Alta porque el porcentaje de combustible total de la mezcla <UFL_{mezcla}

16. ¿Cómo son clasificados los combustibles?

a) Sólidos

b) Naturales, líquidos y sólidos

c) Naturales o primarios y artificiales y secundarios

d) Artificiales y secundarios

17. ¿Cómo es una reacción de combustión?

a) $Combustible + Comburente\ u\ Oxidante\ \rightarrow Productos + Energía$

b) $Comburente\ u\ Oxidante\ \rightarrow Productos + Energía$

c) $Combustible + oxidante \rightarrow Energía$

d) $Combustible \rightarrow Energía\ + oxidante + productos$

18. ¿Qué elemento es considerado una impureza en un combustible, debido a su composición ($\approx 5\%$ en el combustible) en peso?

    a) Carbono

    b) Nitrógeno

    c) Azufre

    d) Oxígeno

19. ¿Cuál es el comburente por excelencia?

    a) Ozono

    b) Oxígeno

    c) Halógenos

    d) Nitrato

20. ¿Cuál es el producto más contaminante expelido durante el proceso de combustión?

    a) CO

    b) Vapor de agua

    c) CO_2

    d) Nitrógeno

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Qué es un combustible?
2. ¿Por qué la reacción combustión es clasificada como reacción Redox?
3. ¿Cuáles son “Las tres T de la combustión”?
4. ¿Cuál es la diferencia entre aire teórico y aire en exceso?
5. ¿Cómo se determinan los límites de inflamabilidad en mezclas?
6. ¿Por qué el metano (CH_4) es considerado como el hidrocarburo más sencillo?
7. ¿Por qué el Valor de Calentamiento (VC) es clasificado como: ¿Valor Inferior de Calentamiento (VIC) y Valor Superior de Calentamiento (VSC)?
8. ¿Cuál es la importancia de realizar el análisis termodinámico en las reacciones de combustión?
9. ¿Cómo se genera la energía liberada durante los procesos de combustión?
10. ¿Cómo podrá ser maximizada la eficiencia en un proceso de combustión?

Respuestas a las preguntas de opción simple.

1. b)	8. c)	15. d)
2. a)	9. d)	16. c)
3. b)	10. a)	17. a)
4. c)	11. c)	18. c)
5. a)	12. b)	19. b)
6. d)	13. d)	20. a)
7. a)	14. b)	

Respuestas a las preguntas abiertas.

1. Una sustancia en estado sólido, líquido o gaseoso que reacciona químicamente con el comburente u oxidante (generalmente oxígeno) liberando calor.
2. Porque una reacción de combustión se lleva a cabo entre dos especies A y B, en la que una de ellas, especie A (combustible), pierde electrones, es decir, se oxida y la otra, B (comburente u oxidante) gana electrones, es decir, se reduce.
3. Temperatura, la cual debe ser lo suficientemente elevada para que el combustible se queme, el *tiempo* idóneo para que se complete el proceso y obtener una mezcla perfecta del combustible y comburente: *turbulencia*.
4. El aire teórico es el mínimo requerido para proporcionar el oxígeno suficiente para que se lleve a cabo la combustión, preferentemente completa. El aire en exceso es la cantidad de aire que alimenta al proceso y siempre es mayor que el aire teórico.
5. Los límites de inflamabilidad en mezclas LFL y UFL se determinan mediante la Regla de Le Chatelier, la cual establece que los límites de inflamabilidad de una muestra compleja se obtienen como la sumatoria de los límites de inflamabilidad de cada uno de sus componentes, e incluyendo su fracción molar.
6. El CH_4 es el hidrocarburo más sencillo debido a su composición, es decir, consta de un átomo de carbono y cuatro átomos de hidrógeno.
7. Porque depende de la fase del agua que se encuentra en los productos. Si permanece en fase vapor, se denomina VIC y cuando se encuentra en fase líquida, se considera un VSC.
8. El análisis termodinámico proporciona la información en el equilibrio sobre el estado inicial y final del proceso; es decir, permite conocer si se puede o no llevar a cabo.
9. La energía de un proceso de combustión se genera debido a la reorganización de los enlaces químicos de las especies reactivas, para llevar a cabo la formación de productos.
10. Para maximizar la eficiencia en el proceso de combustión es preferible alimentar aire en exceso, esto garantiza que exista el oxígeno suficiente para lograr una combustión completa

30.6 Referencias bibliográficas

1. Aguilar, I., Blanco, P., (2018). *Methane recovery and reduction of greenhouse gas emissions: WWTP Nuevo Laredo, Tamaulipas, Mexico.* Tecnología y Ciencias del Agua, 9, 2, 86-114.
2. Brown, T., Murphy, C., Bursten, B. y Woodward, P. (2014). *Química, la ciencia central*. 12 va. ed, México: PEARSON EDUCACIÓN. ISBN 978-607-32-2237-2.
3. Castells, E. (2012). *Tratamiento y valorización energética de residuos*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos, S.A. ISBN 84-7979-694-9.
4. Felder, R.M, y Rousseau, R.W. (2004). *Principios Elementales de los Procesos Químicos*, 3ª ed. México: LIMUSA WILEY. 978-968-18-6169-8.
5. Greenpeace Environment Trust, (2019). *Base de datos de puntos críticos de emisiones globales de SO_2: Clasificación de las peores fuentes globales de contaminación por SO_2*. http://greenpeace.org (acceso junio 25, 2020).
6. Martínez, I. (1992). *Termodinámica básica y aplicada*. Madrid: DOSSATA. ISBN 84-237-0810-1.
7. McAllister, S., Chen, J. y Fernández, A. (2011). *Fundamentals of Combustion Processes*. USA: Springer. ISBN 978-1-4419-7942-1.
8. Mugica, V., Amador, A., Torres, M., Figueroa, J., (2003). *Mercurio y metales tóxicos en cenizas provenientes de procesos de combustión e incineración*. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 19, 2, 93-100.
9. Morán, M. y Shapiro, H. (2005). *Fundamentos de Termodinámica Técnica*. México: 2da ed., Reverté. ISBN 84-291-4313-0.
10. Pérez, L., Herrera, E., (2016). *Producción de Hidrógeno a partir de la fermentación de residuos agroindustriales de la piña*. Tecnología en Marcha, 30, 3, 106-118.
11. Rajadell, F. y Movilla J.L. (2005). *Termodinámica Química*. España: Universidad Jaume. ISBN 84-8021-524-0.
12. Romero, A. (2010). *Aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles*. Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 104, 331-345.
13. Zabetakis, M. G. (1965). *Gas Data Book: Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors*. Washington DC., Department of the Interior, Bureau of Mines.

Capítulo 31

Termodinámica en la Fundición

Dandy Calla Choque
Brenda Anahí Segura Bailón

Sumario

31.1 Introducción
31.2 Aspectos fundamentales
31.3 Fundición y parámetros en el proceso de fundición
31.4 Procesos de fundición y sus características
31.5 Termodinámica de la fundición
31.6 Aplicaciones
31.7 Ejercicio resuelto
31.8 Conclusiones
31.9 Autoevaluación
31.10 Referencias bibliográficas

31.1 Introducción

La fundición es uno de los procesos más recurrentes en la industria de la producción de metales. Inicia al calentar el mineral en el secado, continúa con su oxidación y termina cuando, al alcanzar el punto de fusión, es reducido el metal de interés y, con la ayuda de un molde, adopta la forma deseada.

Por su importancia en la industria, abordaremos los parámetros claves en el proceso de fundición: el **calentamiento**, la **contracción**, el **vaciado** y el **enfriamiento** del metal.

En este capítulo se hace énfasis en que la Termodinámica es una herramienta fundamental y útil para predecir los indicadores en la operación (balance energético, grado de avance, temperatura, presión, etc.).

Además, se presentan los procesos de fundición de algunos minerales para la producción de metales, los tipos de hornos usados y las reacciones químicas involucradas en los procesos de tostación, fundición y refinación.

31.2 Aspectos fundamentales

31.2.1 Fundición

Es un proceso metalúrgico basado en principios termodinámicos y cinéticos a alta temperatura. Está centrado en la acción del calor para convertir una sustancia que se encuentra en la fase sólida a líquida; se vacía en un molde y se deja enfriar.

Este proceso permite la recuperación de metales presentes en algunos minerales que se encuentran en la naturaleza. Los minerales son previamente tratados en un proceso fisicoquímico conocido como **flotación**, que hace uso intensivo de agentes modificadores de pH, colectores y espumantes, concentrando los minerales de interés que posteriormente pasarán a la etapa donde se emplean hornos a alta temperatura para la eliminación del azufre, los elementos volátiles y otros elementos indeseables. Este proceso es conocido como **tostación** y **fundición** del metal.

31.2.2 Historia breve

La fundición inició en la Edad del Cobre debido a la necesidad humana de sobrevivir a las guerras entre civilizaciones, por el dominio territorial. Esta circunstancia priorizó el desarrollo de herramientas y la búsqueda de una alternativa para el uso de la piedra como materia prima.

Los primeros desarrollos marcaron el fin de la Edad de Piedra y el inicio de la Edad de Cobre (año 6500 a.C.), dando paso al nacimiento de la metalurgia para la recuperación y uso de metales. El **forjado** (martillado de placas de cobre), es uno de los primeros ejemplos. Luego fue desarrollada la fusión de metales en hornos rudimentarios utilizados para alcanzar temperaturas elevadas y así producir armas, utensilios, monedas, además de fabricar objetos con aleaciones de cobre, aluminio, magnesio, oro y plata.

31.2.3 Tipos de fundiciones

Fundición en arena

Este proceso de fundición empieza con la fabricación del modelo de la pieza deseada (Fig. 31.1), el cual es colocado entre la arena para generar una cavidad negativa. Posteriormente, son ubicados los sistemas de alimentación que guiarán al metal fundido hacia las cavidades del molde, el cual permite trabajar metales con altos puntos de fundición como el acero y el níquel.

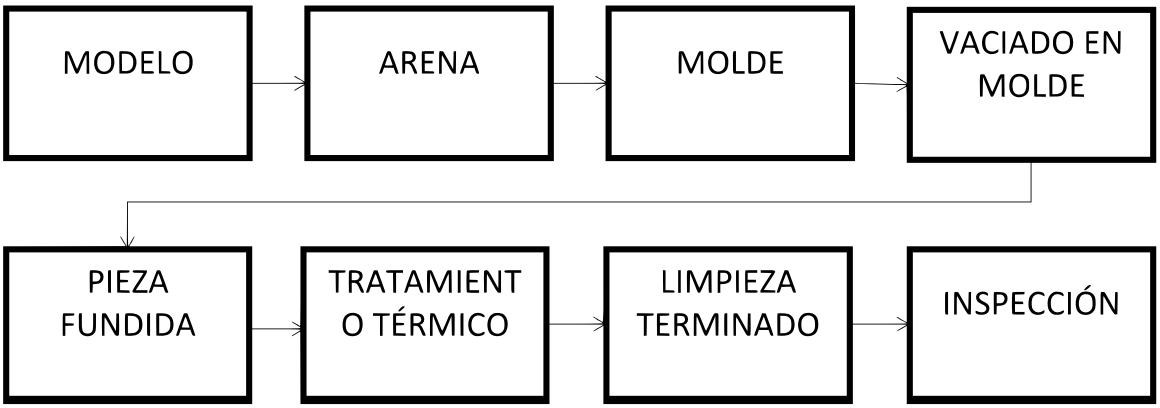


Figura 31.1. Esquema de producción en una operación típica de fundición en arena.

La fabricación de un modelo o de una placa modelo se puede realizar en un plazo relativamente corto y a un precio razonable.

Este tipo de fundición es apropiado para la fabricación de piezas aisladas, preferentemente de gran tamaño y complejidad. Es utilizado en series pequeñas y mayores.

Fundición a la cera perdida

Este proceso de fundición presenta un menor porcentaje de desperdicio del metal en relación con el proceso anterior y produce excelentes piezas fundidas por lo que resulta ser un proceso muy eficiente.

El punto de partida es la pieza original realizada en cera. A partir de este modelo, se elabora un molde en cerámica refractaria en el que quedan impresos con exactitud los rasgos de la pieza, como se muestra en la figura 31.2. El molde se rellena con cera líquida que, al endurecerse, permite obtener un modelo similar al requerido, al cual se le agregan la red de canales de llenado, los bebederos y los respiraderos necesarios para después realizar el llenado de metal fundido, que también se realiza en cera.

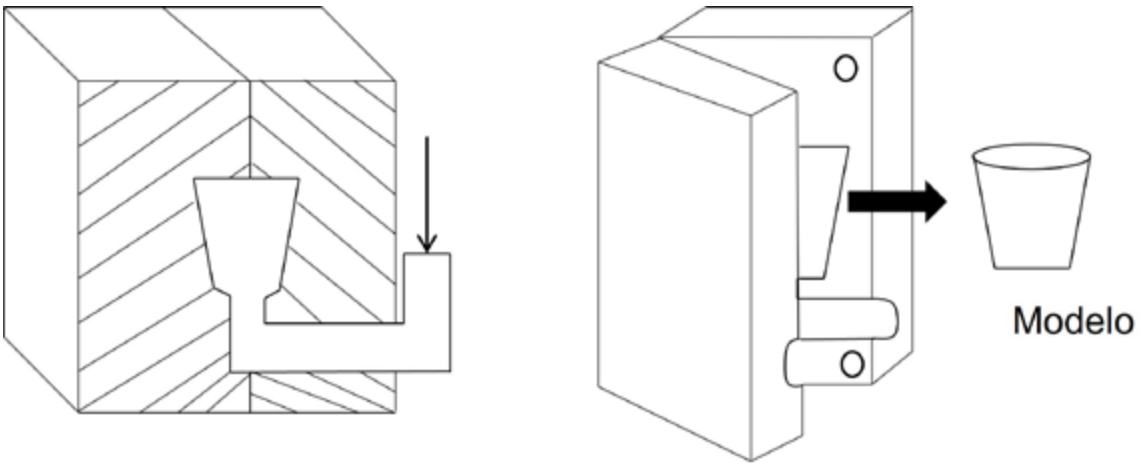


Figura 31.2. Inyección del modelo de cera o de plástico.

Posteriormente, la cera es quemada al introducir el molde refractario en un horno a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la cera, para eliminar por completo cualquier vestigio de este material.

Cuando la cera ha sido eliminada, es vaciado el metal fundido en el molde (Fig. 31.3), entra por los bebederos y se esparce por los canales de colada de tal forma que cubre la cavidad del molde donde se encontraba la cera perdida. Una vez que el metal se enfría, se destruye el molde de cerámica dejando al descubierto la pieza de metal.

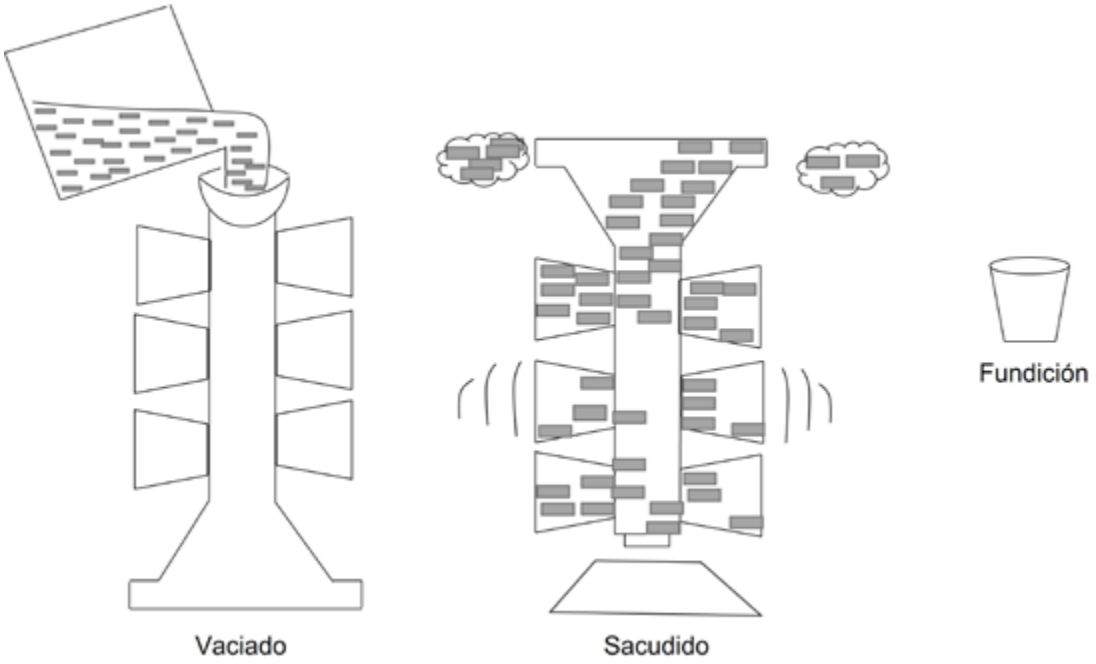


Figura 31.3. Proceso de fundición.

Fundición en coquilla

La fundición en coquilla es especialmente adecuada para la fabricación de piezas de masas y dimensiones intermedias de alta demanda. El rendimiento de colada y la exactitud de las medidas, así como las características mecánicas y la calidad superficial, son, en general, superiores a las de la fundición en arena.

Las piezas producidas en este proceso se distinguen por sus sobresalientes características mecánicas.

Fundición a presión o inyección

La fundición inyectada es la forma de moldeo más económica para grandes series, de dimensiones muy pequeñas a intermedias. Las particularidades técnicas y consideraciones de tipo económico limitan su aplicación en la fundición de piezas de dimensiones grandes y voluminosas en masa. Las piezas obtenidas con este procedimiento se caracterizan por una gran exactitud de medidas, excelente calidad superficial y poco espesor de paredes, así como una gran uniformidad en la serie, pudiéndose utilizar, en muchos casos, sin necesidad de un mecanizado posterior.

La velocidad de producción es muy elevada. Los moldes para fundir en su mayoría son fabricados con aceros especiales que garantizan una gran duración, así como una intercambiabilidad a largo plazo, siempre que no se tengan que realizar modificaciones constructivas.

Fundición prensada

Este tipo de fundición requiere de la solidificación del metal bajo alta presión; con esto se pretende combinar la forja con la colada, afinar la microestructura y obtener mejores propiedades mecánicas.

Fundición a baja presión

En este caso se emplean moldes de grafito o también matrices metálicas. Durante el proceso, el llenado es en flujo laminar hecho desde la parte inferior del molde. La presión necesaria para que el metal ascienda y llene el molde es aplicada a través de un gas inerte; con esto se garantiza la eliminación de defectos producto de la solidificación y los costos asociados a la presencia de coladas y mazarotas (depósitos de metal fundido). La microestructura obtenida garantiza excelentes propiedades mecánicas. Este proceso se puede emplear tanto para los *blocks* de motor como para las ruedas.

Fundición centrífuga

En este es el proceso se hace girar el molde mientras la fuerza centrífuga solidifica el metal. Se obtienen mayores detalles sobre la superficie de la pieza y la estructura densa del metal adquiere propiedades físicas superiores. Este método se presta, sobre todo, para la fabricación de piezas simétricas, aunque bien se puede emplear para producir otros tipos de piezas.

En la fundición centrífuga del magnesio es frecuente usar moldes permanentes. Las piezas de magnesio son forzadas nuevamente al molde, enfriándose con más rapidez y eliminando los gases y el aire atrapados entre el molde y el material.

En la fundición centrífuga hay limitaciones en el tamaño y forma de piezas fundidas. Se pueden hacer desde anillos de pistón de pocos gramos de peso hasta rodillos para papel con pesos arriba de 40 toneladas, blocks de máquinas en aluminio, etc.

31.2.4 Clasificación de los sistemas de fundición

Fundiciones aleadas

Son aquéllas que contienen níquel, cromo, molibdeno, cobre, por nombrar algunos, en porcentajes considerables para optimizar las propiedades mecánicas de las fundiciones ordinarias y concederles alguna otra propiedad como la alta resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión o resistencia al calor.

Fundiciones de baja y media aleación

En la mayoría de los casos, estas fundiciones contienen cantidades de níquel, cromo, molibdeno, y cobre en porcentajes inferiores al 1.5%. El cobre y el molibdeno, normalmente, se encuentran en cantidades sensiblemente pequeñas. Es común encontrar en esta clasificación de fundición pequeñas cantidades de titanio y vanadio, los cuales se añaden, fundamentalmente para disminuir el tamaño de las láminas de grafito y para mejorar la resistencia al desgaste.

Fundiciones de alta resistencia a la tracción

A este grupo pertenecen fundiciones de composiciones muy diversas con resistencias a la tracción entre 25 a 50 [kg/mm^2]. Entre las fundiciones pertenecientes a este grupo, se encuentran las de níquel, cromo, cromo-níquel y cobre, entre las más relevantes. El uso de elementos de aleación presenta ventajas al evitar la formación de grandes láminas de grafito y aumentando la resistencia a la matriz. Además, la matriz de las fundiciones aleadas tiene mayor resistencia y dureza que la matriz de las fundiciones ordinarias.

Fundiciones martensíticas resistentes al desgaste

Aplicada para la fabricación de piezas de gran resistencia al desgaste, exijan altas durezas o que sean sometidas a considerables presiones. Este tipo de fundiciones se aplican al níquel (también conocidas como **fundiciones martensíticas blancas**) y al manganeso (o fundiciones **martensíticas grises**).

- **Fundiciones martensíticas blancas al níquel:** Suelen contener 4.5% de níquel, 2% de cromo y bajo porcentaje de silicio (0.5%). Alcanzan durezas variables de entre 500 y 700 Brinell.
- **Fundiciones martensíticas grises:** Conocidas también como “fundiciones autoempleables” por su elevada dureza de 400 a 450 Brinell que obtienen directamente de la colada sin ningún tratamiento. No pueden ser mecanizadas como herramientas ordinarias.

Fundiciones aleadas con cromo

Se clasifican en función del porcentaje de este metal.

- **Fundiciones de 6 a 25% de cromo:** Son fundiciones blancas de muy elevada dureza (400 a 500 Brinell) con gran resistencia al desgaste y buena resistencia al calor.
- **Fundiciones de 33% de cromo:** Son de estructura ferrítica, muy resistentes a la oxidación a temperaturas muy elevadas.

Fundiciones aleadas con aluminio

Su empleo es muy limitado en la actualidad porque su fabricación es muy complicada. La adición de cantidades de aluminio superiores al 6.5% hace desaparecer el grafito en las fundiciones y hace que aparezca en la matriz formada por la ferrita y los carburos complejos. Estas estructuras ferríticas, como la de las fundiciones al silicio, son inoxidables y refractarias al calor. Se clasifican en:

- Fundiciones con 7% de aluminio, las cuales ofrecen buena resistencia al fuego y pueden utilizarse hasta 950 [°C]. Su resistencia a la tracción es de aproximadamente 18 [kg/mm^2] y poseen una dureza de 300 Brinell.
- Fundiciones con más de 8% de aluminio que tienen muy buena resistencia a la oxidación y pueden ser utilizadas hasta unos 1000 [°C]. Siendo su resistencia a la tracción de 13 [kg/mm^2] y su dureza varía de 250 a 500 Brinell.

Fundiciones en moldes desechables

El modelo, regularmente de una pieza, es colocado en el tablero y la base de la caja se moldea en la forma convencional. Se agregan agujeros para la ventilación y la base se voltea completamente para el moldeo de la tapa. La arena en la línea de participación no se aplica en la tapa de la caja y la base no puede ser separada hasta que la fundición es removida. En cambio, la tapa es llenada con arena y se aplasta. En cualquiera de los casos, la colada es cortada en el sistema de alimentación. Se hacen agujeros para la ventilación y se coloca algo de peso para oprimir la tapa. Los modelos de poliestireno incluyen la alimentación y el sistema de colado.

Fundiciones en moldes permanentes

Los moldes permanentes, normalmente, están compuestos por dos piezas metálicas que, al unirse, generan una cavidad y todo el sistema de alimentación; estas dos piezas se fabrican mediante máquinas que garantizan el acabado superficial y una alta precisión dimensional de los productos fundidos.

Al iniciar el proceso, las dos mitades del molde se sujetan juntas y se precalientan para evitar el choque térmico entre el metal fundido y la cavidad del molde. Esta acción también facilita el flujo del metal y la calidad de la fundición. El molde inicia su enfriamiento para extraer la pieza solidificada, siendo los metales típicos las aleaciones de aluminio, magnesio y cobre.

Fundiciones en molde permanente por gravedad

Consiste en verter el metal fundido dentro de la cavidad y solo se utiliza la fuerza de la gravedad para garantizar que toda la cavidad se llene del metal (Fig. 31.4).

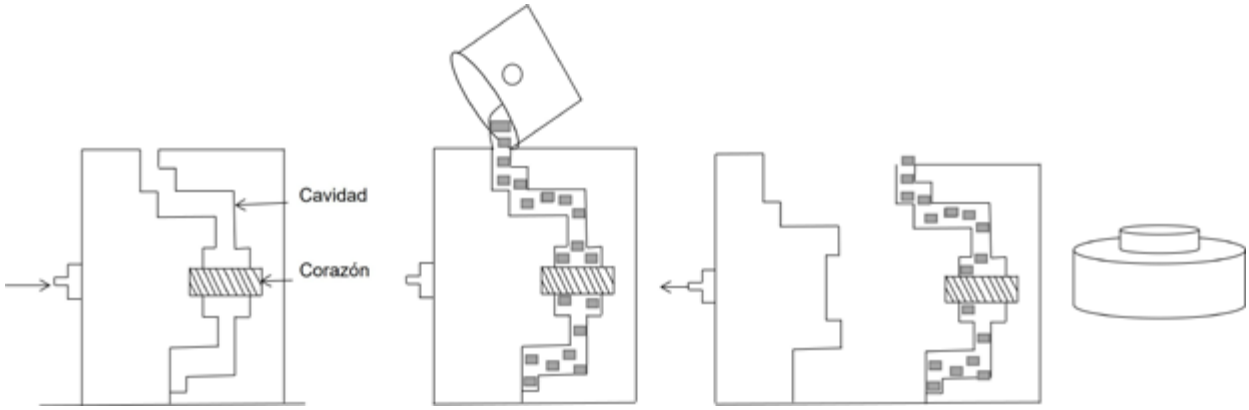


Figura 31.4. Fundición en molde permanente por gravedad.

Fundiciones en molde permanente a baja presión

El metal líquido fluye debido a una presión de 15 psi, aplicada desde abajo y lo obliga a llenar la cavidad del molde, pasando directamente del crisol al molde sin estar expuesto al aire, lo cual disminuye la porosidad producida por el gas y los defectos generados por la oxidación. La presión ejercida se debe mantener hasta que el metal se solidifica en el interior de la cavidad (Fig. 31.5).

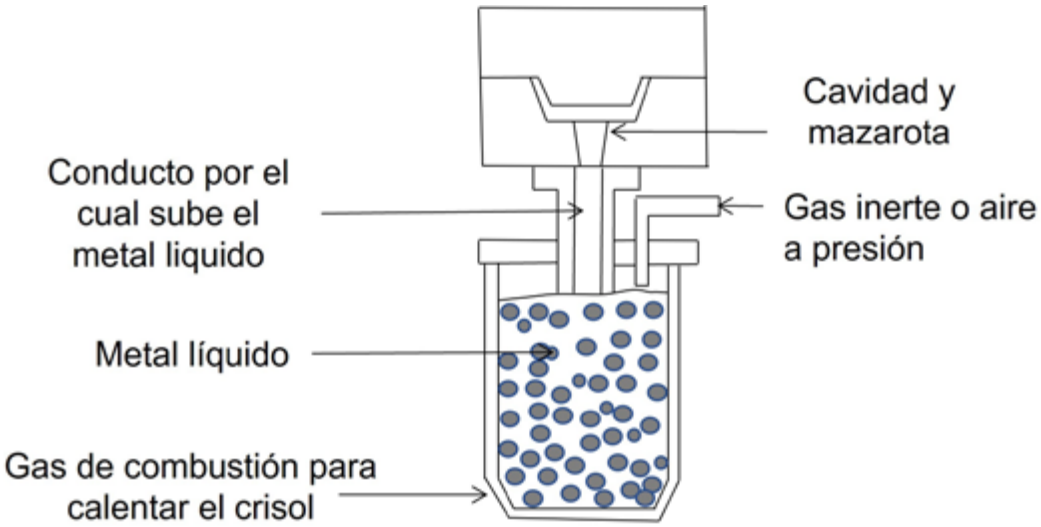


Figura 31.5. Molde permanente bajo presión.

Fundición en molde permanente al vacío

Este proceso es similar a la fundición a baja presión, pero se diferencia en la cavidad del molde en donde se genera vacío y en la presión entre la cavidad y el crisol con metal fundido; este se encuentra a presión atmosférica y obliga al metal a llenar la cavidad. En este proceso de fundición se reduce la porosidad y la oxidación provocada por el aire, mejorando la resistencia mecánica del producto obtenido.

Fundición en molde permanente a alta presión

Conocido como **inyección en matriz** o **dado**, este proceso de fundición empieza forzando el metal mediante un pistón, a llenar el molde con presiones de hasta 100 000 [psi]; esta presión se debe mantener hasta que la pieza se solidifique y se pueda retirar la cavidad. Los moldes suelen recibir el nombre de dados.

Existen dos tipos de procesos de inyección:

- Cámara caliente: El pistón o la cámara de inyección se calienta, manteniendo el metal fundido que actúa dentro del crisol.
- Cámara fría: La cámara de inyección no se calienta, obligando a que las cantidades de metal que habrán de ser utilizadas sean muy precisas para evitar solidificación dentro de la cámara.

31.3 Fundición y parámetros en el proceso de fundición

31.3.1 Calentamiento del metal

Para calentar el metal se usan los hornos y para determinar la cantidad de energía calorífica que habrá de aplicarse, se suman el calor necesario para alcanzar el punto de fusión, el calor de fusión para convertir el metal de sólido a líquido y el calor necesario para la temperatura del vaciado (Tabla 31.1).

Se expresa como:

$$H = V\rho[C_s(T_m - T_o) + H_f + C_l(T_p - T_m)$$

Donde:

H = Calor requerido para elevar la temperatura del metal a la temperatura de fusión [J]

ρ = Densidad [kg/m³]

C_s = Capacidad térmica específica del metal sólido [J/kg °C]

T_m = Temperatura de fusión del metal [°C]

T_o = Temperatura inicial, generalmente la ambiente [°C]

H_f = Calor de Fusión [J/kg]

C_l = Capacidad térmica específica del metal líquido [J/kg °C]

T_p = Temperatura de vaciado [°C]

V = Volumen del metal que se calienta [m³]

Metal	Cu	Fe	Al	Cr	Zn	Au	Ag	Pb
Punto de fusión (°C)	1084.62	1538.00	660.32	1907.00	419.53	1064.18	961.78	327.46

Tabla 31.1. Temperaturas de fusión de algunos elementos.

31.3.2 Vaciado del metal fundido

Para que el vaciado sea exitoso, el metal debe fluir antes de solidificarse en el molde (Fig. 31.6). Los factores que afectan la operación del vaciado son la temperatura, la velocidad y la turbulencia generada durante el llenado del molde.

Figura 31.6. Vaciado del metal fundido.

31.3.3 Análisis del vaciado

Debido a las relaciones que gobiernan el flujo de metal líquido a través del sistema de vaciado y dentro del molde, se puede realizar un análisis mediante la ecuación de conservación de energía (Teorema de Bernoulli) expresado como:

$$h_1 + \frac{P_1}{\rho g} + \frac{v_1^2}{2g} + F_1 = h_2 + \frac{P_2}{\rho g} + \frac{v_2^2}{2g} + F_2$$

Donde:

h = Altura [m]

P = Presión en el líquido [N/m^2]

ρ = Densidad [kg/m^3]

v = Velocidad de flujo [m/s]

g = Aceleración gravitatoria [m/s^2]

F = Pérdidas de carga debidas a la fricción [m]

** Los subíndices 1 y 2 indican dos puntos cualesquiera en el flujo del líquido

La ecuación puede simplificarse, si no se consideran las pérdidas por fricción y la descarga de presión atmosférica dado que es la misma y la velocidad se puede determinar fácilmente (Ecuación de Torricelli):

$$v = \sqrt{2hg}$$

Otra relación durante el vaciado es la **ecuación de conservación de la masa**, la cual se expresa como:

$$Q = v_1 A_1 = v_2 A_2$$

Dónde:

Q = Flujo volumétrico [m^3/s]

v = Velocidad [m/s]

A = Área de la sección transversal del líquido [m^2]

La ecuación de conservación de la masa indica que, al incrementar el área, la velocidad disminuye y viceversa.

31.3.4 Solidificación y enfriamiento de moldes

El aspecto más importante está asociado a la solidificación, incluyendo el tiempo de enfriamiento del metal. Este tiempo depende del tamaño y la forma de fundición. La regla relaciona estos dos parámetros y se expresa como:

$$t_s = C_m (VA)^n$$

Donde:

t_s= Tiempo de solidificación total [min]

V = Volumen de fundición [m^3]

A = Área superficial de la fundición [m^2]

n = Exponente que toma usualmente el valor de 2

C_m = Constante del molde [min/ m^2]

Normalmente el valor de C_m es comparado con datos experimentales de operaciones previas; sin embargo, dicho valor es muy próximo a la realidad ya que la relación entre el volumen y el área indicará qué tan lento se enfriará y solidificará en relación con otra muestra.

31.3.5 Contracción

El principio de contracción causa reducción posterior a la altura que tiene en fundición. (Fig. 31.7)

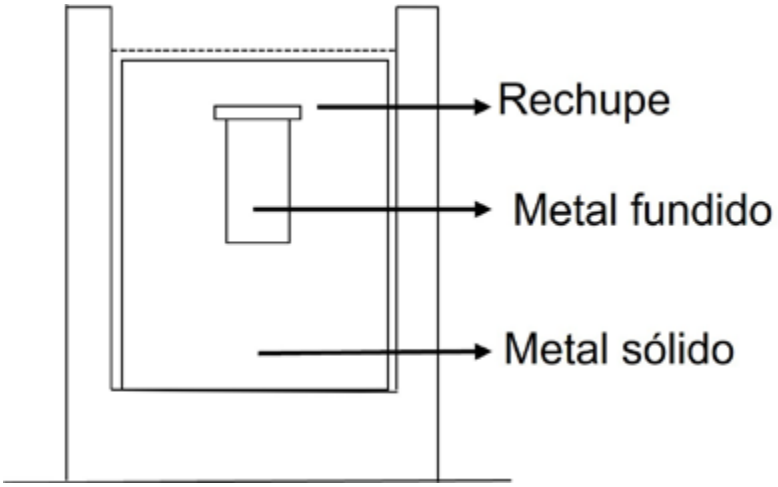


Figura 31.7. Reducción de altura debido a la contracción por solidificación.

La contracción ocurre durante el enfriamiento y la solidificación. Se lleva a cabo en tres pasos:

1. Contracción líquida durante el enfriamiento anterior a la solidificación.
2. Contracción durante el cambio de fase de líquido a sólido, llamada **contracción de solidificación.**

3. Contracción térmica de la fundición solidificada durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

31.4 Procesos de fundición y sus características

El principio de fundición es simple: se funde el metal, se vacía en un molde y se deja enfriar (Fig. 31.8). Cabe recalcar que el "término" fundición se aplica también al producto del proceso.

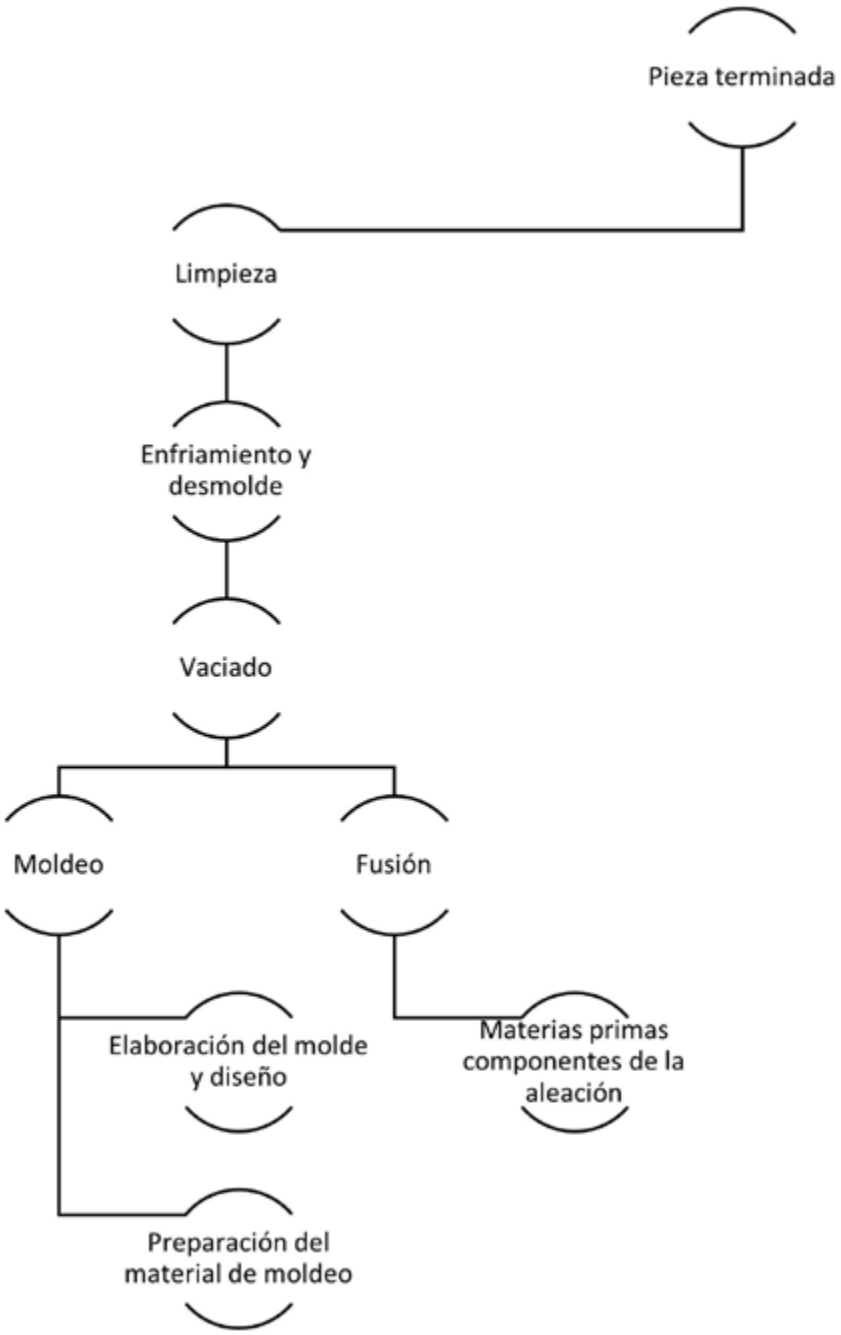


Figura 31.8. Proceso de fundición.

A grandes rasgos el proceso de fundición se puede ser resumido de la siguiente manera:

La fundición incluye la producción de lingotes y la fundición de piezas de forma particular. Está asociada usualmente, con la industria de metales primarios para crear partes de geometría compleja y diseñada para volver a formarse en procesos subsiguientes como laminado y forjado.

El vaciado en un molde ocurre cuando el metal es depositado en una cavidad llamado **molde** o **matriz**; la diferencia radica en que en el primero se desecha y en el segundo permite otros vaciados, si permite más de 1000 operaciones se considera permanente. Para que el metal llene la cavidad del molde será necesario contar con canales de alimentación (coladas) y elementos que garanticen que la solidificación termine en zonas externas a la pieza (mazarotas). Asimismo, el molde tendrá machos o corazones para generar cavidades complejas (para llegar a este punto se debe contar con el diseño del molde).

Después del vaciado sigue el enfriamiento y la solidificación, la cual implica el regreso del metal fundido a su estado sólido durante un tiempo, así como su limpieza para, finalmente, obtener el producto (objeto fundido).

31.5 Termodinámica de fundición

El procesamiento industrial para producir un metal a partir de un mineral implica diversas secuencias de operación en diferentes reactores. La termodinámica permite predecir los parámetros adecuados en el proceso. Para tal fin son considerados los siguientes aspectos:

- El cálculo del balance energético.
- El cálculo máximo del grado de avance de una reacción.
- Las condiciones de operación, temperatura, presión y la composición inicial de la reacción.

Para la predicción de las condiciones del funcionamiento de los procesos ya cuantificados, existen dos métodos:

- Funciones termodinámicas.
  - Entalpía
  - Energía libre de Gibbs
  - Afinidad de la reacción
  - Actividad del componente de una fase
  - Ley de acción de masas
  - Constante de equilibrio de una reacción
- Diagramas de fase.

Son gráficos (Fig. 31.9) que muestran la extensión en un sistema binario o ternario y tienen varios parámetros. Verbigracia: temperatura (ordenada) y composición (abscisa).

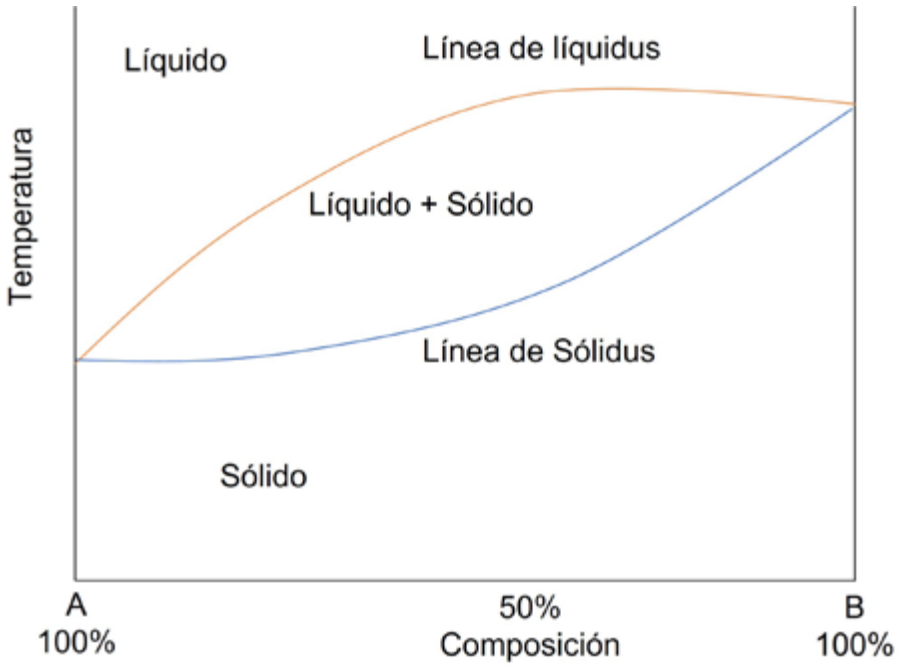


Figura 31.9. Diagrama de fase

Después de ejecutar un análisis termodinámico para predecir el progreso de una reacción química por el grado de avance o extensión, y debemos valorar el tipo de operación empleada: **discontinua**, **continua** o **semicontinua**.

Operación discontinua

- Se mezclan los reactivos y se dejan reaccionar por cierto tiempo.
- No hay flujo de materia; son baños cerrados.

Operación continua

- El reactor tiene aberturas de entrada y salida, desde donde se extraen e introducen reactivos.
- El reactor es un sistema abierto.

Operación semicontinua

- Parte de los reactivos se introducen al inicio y otros, durante la operación.

31.6 Aplicaciones

31.6.1 ¿Cómo se involucra la fundición en el proceso de obtención del plomo?

Básicamente, las etapas para la obtención de este metal son 3: oxidación (sinterización y tostación), fusión, y refinación.

Oxidación

- Sinterización: Se funden parcialmente las superficies de las partículas y no hay agitación, su finalidad es la aglomeración de partículas finas y sueltas.
- Tostación

Es un proceso metalúrgico que implica reacciones sólido-gas a altas temperaturas para purificar al componente metálico. En este caso, el plomo.

El proceso de tostación en sulfuros se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente reacción:

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$$

El SO_2 se oxida a temperaturas inferiores a 627° y resulta:

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$$

En la tostación hay diferentes reacciones entre sulfuros y óxidos:

$$PbS + 2PbO \rightarrow 3Pb + SO_2$$

$$PbSO_4 + PbS \rightarrow 2Pb + 2SO_2$$

$$3PbS0_4 + PbS \rightarrow 4PbO + 4SO_2$$

En ocasiones, si existe óxido de silicio en la composición del mineral se pueden formar silicatos de plomo. A pesar de ello, los productos de este proceso se funden fácilmente durante la tostación.

Fusión

En esta etapa es separado el metal de interés de la escoria: el metal se colecta y los sulfuros van a la escoria, aprovechando la diferencia de densidades y la temperatura de fusión de los sulfuros metálicos, debido a que esta temperatura es más baja que la de fusión en metales puros.

Para procesar el mineral de plomo después de la tostación, se usa un horno donde el agente reductor es el monóxido de carbono (CO) dando lugar a la siguiente reacción:

$$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$$

El horno usado, convencionalmente, durante este proceso es de cuba, y alcanza una recuperación de plomo del 97% al 99%, con un margen de mejora bastante pequeño por lo que sigue siendo el método estándar para la reducción y fusión del procesamiento de concentrados de plomo.

Refinación

En este proceso las impurezas son removidas y simultáneamente recuperadas aquellas que son valiosas como: Fe, Cu, Zn, Sb, Sn, As, Bi, Au y Ag.

Este proceso comprende las siguientes etapas:

- Refinación inicial
- Ablandamiento
- Desplatado
- Refinación final

31.6.2 ¿Cómo se involucra la fundición en el proceso de menas de cobre a escala industrial?

Grosso modo: para la fundición del cobre, la mena debe estar previamente en tostación. Normalmente son sulfuros como, calcopirita ($CuFeS_2$), bornita (Cu_5FeS_4), etc.

Tostación

Mientras más extensa sea la tostación mayor será la mata de cobre y su ley o grado pueden ser regulados.

Fusión

Es la unión de los minerales sulfurados, previamente tostados para separar el sulfuro de cobre de la ganga y de otros metales (como hierro) que, en forma de escoria sobrenadan en la mata por un proceso de oxidación donde el hierro y el azufre se oxidan gradualmente y se elimina en fase de escoria y gaseosa. En algunas plantas industriales no es suficiente la sílice para reaccionar con el óxido de hierro y se le agrega algo de cuarzo o roca caliza y así obtener escoria entre 10 y 20% de CaO.

La siguiente reacción muestra la formación de escoria cuando el metal es hierro y se involucra el azufre:

$$2FeS(mata) + 3O_2 \rightarrow 2FeO(escoria) + 2SO_2$$

Posteriormente, se formará magnetita sólida conforme se aumenta el oxígeno. Una vez que sea alcanzada una temperatura mayor que 1300 [°C] se formará el cobre metálico líquido (Cu_l); de lo contrario, seguirá la magnetita sólida.

Conforme se incrementa el oxígeno y la temperatura se eleva, aumenta la actividad del óxido cuproso:

$$CuS_l + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Cu_2O + SO_2$$

$$2Cu_l + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Cu_2O$$

En el horno de reverbero (de reverberar= reflejar) se puede llevar a cabo este proceso (Fig. 31.10).

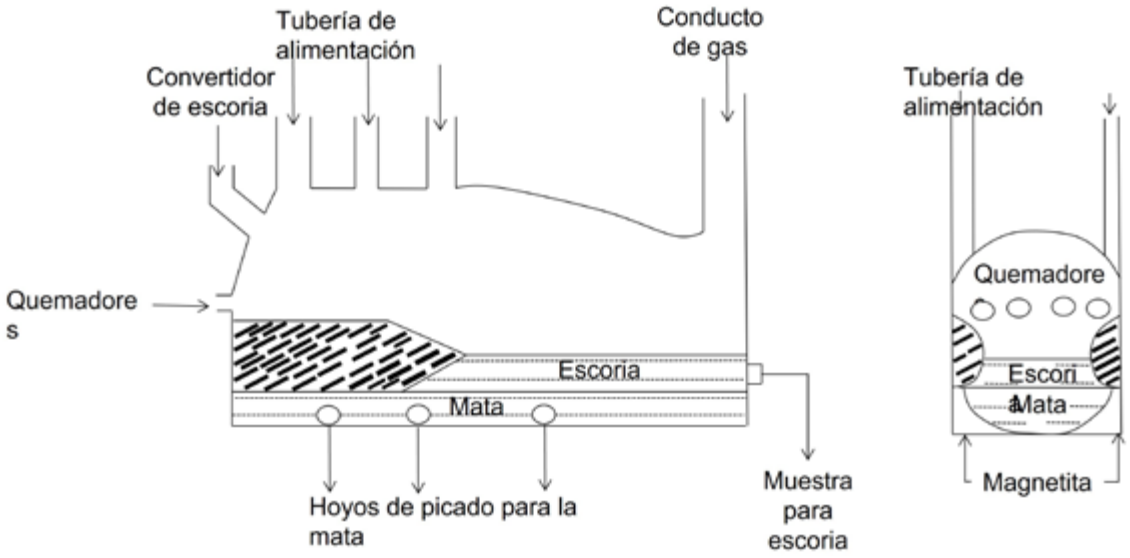


Figura 31.10. Horno de reverbero.

La temperatura necesaria para llevar a cabo la fusión de la escoria de la mata es de alrededor de 1200 [°C]; el contenido de cobre en la escoria puede oscilar entre 0.3 y 1 %.

El horno Outokumpu (Fig. 31.11) para la fusión rápida de la mena es una alternativa interesante, pero solo es usada cuando la mata es de alta ley: entre 50 y 60% de Cu.

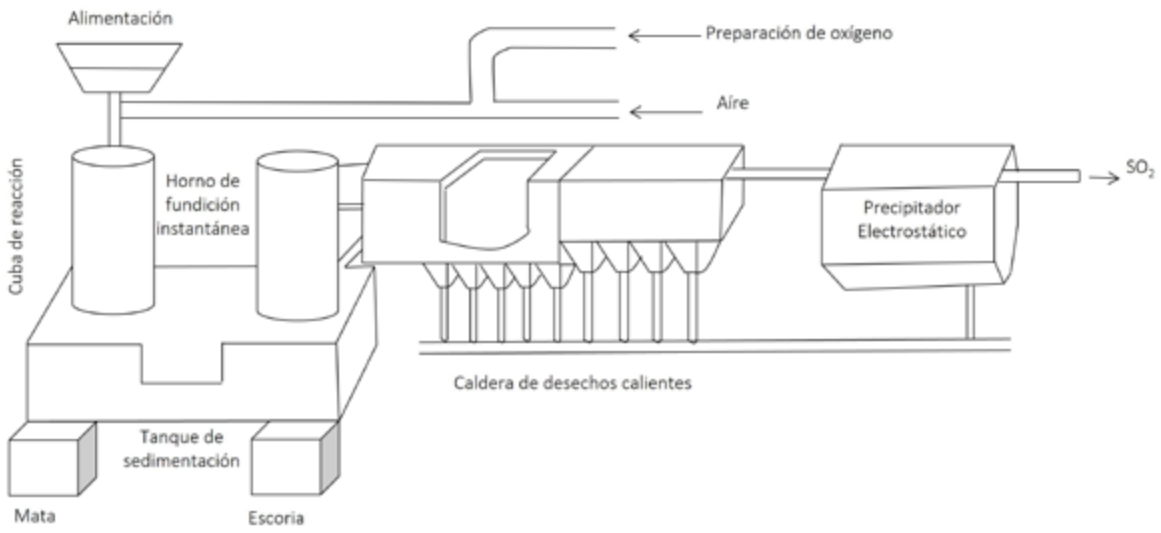


Figura 31.11. Horno Outokumpu.

31.7 Ejercicio resuelto

Se realizará la fundición de cobre para obtener una placa cuadrada de 30 [cm] x 30 [cm] y un grosor de 1 [cm] a una altura de 1.5 [m]. Conforme a los datos, debemos determinar el calor requerido para elevar la temperatura de cobre a la temperatura de fusión y obtener la velocidad del fluido, suponiendo que no hay pérdidas de fricción. La presión atmosférica es la misma y la diferencia de alturas es mínima.

Densidad	$\rho = 8966 \left[\frac{kg}{m^3}\right]$
Capacidad térmica específica	$C_s = 375 \left[\frac{J}{kg\ °C}\right]$
Temperatura de fusión	$T_m = 1300\ [°C]$
Temperatura inicial	$T_o = 25\ [°C]$
Calor de fusión	$H_f = 1085 \left[\frac{J}{kg}\right]$
Capacidad térmica específica	$C_l = 390 \left[\frac{J}{kg\ °C}\right]$
Temperatura de vaciado	$T_p = 1200\ [°C]$
Volumen del metal	$V = 9\ x10^{-4}\ [m^3]$

A partir de la velocidad obtenida, requerimos determinar el caudal e indicar con qué horno se podría realizar la fundición.

Paso 1

Determinar el calor requerido para la fusión del metal con la fórmula:

$$H = V\rho[C_s(T_m - T_o) + H_f + C_l(T_p - T_m)$$

$$H = 3.55\ x\ 10^6[J]$$

Paso 2

Obtener la velocidad mediante la ecuación de conservación de energía.

$$h_1 + \frac{P_1}{\rho g} + \frac{v_1^2}{2g} + F_1 = h_2 + \frac{P_2}{\rho g} + \frac{v_2^2}{2g} + F_2$$

Como no hay pérdidas de fricción F_1=0 y F_2 =0.

Además, las presiones son canceladas en ambos lados

La altura es 1.5 [m] y la otra se toma como referencia cero.

Por tanto:

$$v = \sqrt{2hg}$$

$$v = \sqrt{2(1.5\ [m])\left(9.81\ \left[\frac{m}{s^2}\right]\right)}$$

$$v = 5.43\ \left[\frac{m}{s}\right]$$

Paso 3

Por conservación de masas $Q = v_1A_1 = v_2A_2$, se puede determinar el caudal.

$Q = \left(5.43\left[\frac{m}{s}\right]\right)(0.09\ [m^2]$

$$Q = 0.4887\ \left[\frac{m^3}{s}\right]$$

Actualmente, el horno más utilizado para la fundición de matas de cobre es reverbero; sin embargo, si es de alta ley y deseable una fusión rápida, el horno Outokumpu es el idóneo.

En el ejemplo anterior, abordamos el caso específico del proceso de fundición del cobre, donde fueron calculados parámetros útiles, no sólo para comprender la química del proceso, sino también para establecer las condiciones óptimas que conllevan a la generación de un producto que cumpla con los estándares de calidad requeridos.

31.8 Conclusiones

Hoy día los procesos de fundición requieren mejoras en materia de productividad, desarrollo de tratamientos térmicos, optimización en propiedades mecánicas de los productos e innovación en desarrollo tecnológico. Este estado de cosas permite, desde punto de vista Ingenieril, coadyuvar y realizar nuevas indagaciones en aras de mejores procedimientos actuales en la Industria Metalúrgica.

Con este criterio, en este capítulo fue abordado, globalmente el proceso de fundición para la obtención de metales. Fueron ejemplificados los procesos para la producción de cobre y plomo, haciendo énfasis en las reacciones químicas involucradas y, mostrando que los diagramas de fase resultan útiles para la obtención de información necesaria en los balances de energía. Es en este punto donde la Termodinámica juega un papel esencial, ya que ayuda a establecer la factibilidad del proceso químico.

Los conceptos contenidos a lo largo de este libro como: capacidad térmica, calor de reacción, temperatura de fusión, etc., fueron retomados en este apartado, adecuados al lenguaje específico de los procesos de fundición. Dichas propiedades resultaron importantes en el análisis cuantitativo para establecer el *calentamiento del metal*, *vaciado, solidificación y enfriamiento.* Sobre todo, al hablar de solidificación, se encuentran sumamente ligados los cambios de fase de la materia (líquido a sólido). En procesos de esta naturaleza, el cambio de estado siempre estará presente. Permite al lector, una vez familiarizado con los términos generales, el lector podrá trasladarlos a un campo de estudio específico y asumir que todo proceso químico está sustentado en los mismos fundamentos teóricos.

31.8 Autoevaluación

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Qué época está relacionada con el inicio de la fundición?

   a) Edad de Cobre

   b) Edad Contemporánea

   c) Dominio territorial

   d) La piedra era fundamental

2. ¿Qué tipo de fundición es apropiado para la fabricación de piezas fundidas aisladas, preferentemente de gran tamaño y muy complejas?

   a) Fundición a baja presión

   b) Fundición en coquilla

   c) Fundición en arena

   d)Fundición prensada

3. ¿Cuál es la técnica de fundición cuyo proceso implica hacer girar el molde mientras se solidifica el metal, utilizando la fuerza centrífuga para acomodar el metal en el molde?

   a) Fundición en coquilla

   b) Fundición centrífuga

   c) Fundición en arena

   d) Fundición a presión

4. ¿Cómo son clasificados los procesos de fundición?

   a) Cámara fría y cámara caliente

   b) De baja y media aleación

   c) Centrífugos y a presión

   d) De molde desechable y en molde permanente

5. ¿Qué tipos de fundición martensíticas son las más utilizadas?

   a) Blancas al níquel

   b) Aleadas con aluminio

   c) Permanentes a baja presión

   d) Grises

6. ¿Cuál es el proceso de fundición en donde el metal es forzado por un pistón a llenar el molde con presiones de hasta 100 000 [psi]?

   a) En molde permanente a alta presión

   b) En molde permanente al vacío

   c) En molde permanente a baja presión

   d) En molde permanente por gravedad

7. ¿Cuáles de las siguientes opciones son funciones termodinámicas?

   a) Entalpía

   b) Energía libre de Gibbs

   c) Gráficos binarios

   d) Ley de acción de masas

8. ¿Cuáles de los siguientes eventos puede ser sometidos a un análisis termodinámico?

   a) Balance energético

   b) Reacciones homogéneas y heterogéneas

   c) Condiciones de operación

   d) Grado máximo de avance

9. ¿Qué tipos de contracción tiene la fundición?

   a) Contracción de enfriamiento

   b) Contracción térmica

   c) Contracción líquida

   d) Contracción durante líquido a sólido

10. ¿Cuáles son las etapas básicas para obtención de plomo?

a) Sinterización y tostación

b) Fundición

c) Refinación

d) Pieza terminada

11. ¿Cuáles son los parámetros que comúnmente sonse obtenidos de un diagrama de fases?

a) Presión y temperatura

b) Temperatura

c) Composición y presión

d) Composición y temperatura

12. ¿En dónde se produce un cambio cuando un metal se oxida?

a) Energía libre de Gibbs

b) Temperatura

c) Entalpía

d) Constante cinética

13. ¿Cuáles son las principales etapas en el proceso de fundición?

a) Fusión, moldeo y reacción

b) Reacción y fusión

c) Fusión, vaciado y moldeo

d) Reacción, vaciado y moldeo

14. ¿Cómo se denomina el proceso que tiene como objetivo la remoción de ciertas impurezas y, al mismo tiempo, la recuperación de otras que resultan valiosas?

a) Fundición

b) Refinación

c) Enfriamiento

d) Sinterización y tostación

15. ¿Cómo se denomina la cantidad de energía necesaria para lograr una transformación del estado sólido a líquido en la materia?

a) Calor de fusión

b) Capacidad calorífica

c) Calor latente

d) Calor de reacción

16. ¿Cuáles son los factores que afectan la operación de vaciado?

a) Turbulencia y velocidad

b) Presión y temperatura

c) Temperatura y tipo de molde

d) Velocidad, turbulencia y temperatura

17. ¿Cómo se llama a la etapa que conlleva a la separación del metal de interés de la escoria?

a) Fusión

b) Tostación

c) Oxidación

d) Refinación

18. ¿Cuáles son los aspectos principales asociados al proceso de solidificación?

a) Enfriamiento del metal

b) Enfriamiento del metal y temperatura

c) Enfriamiento del metal y contracción

d) Enfriamiento del metal y tiempo

19. ¿Qué determina La regla de Chvorinov?

a) Tiempo total de solidificación

b) Grado de avance de reacción

c) Volumen de fundición

d) Calor de reacción

20. ¿Qué postulado es útil en el análisis ingenieril del vaciado y establece que la suma de las energías (altura, presión dinámica, energía cinética y fricción) en dos puntos cualesquiera de un líquido que fluye, son iguales?

    a) Ley de conservación de energía

    b) Regla de Chvorinov

    c) Teorema de Bernoulli

    d) Calor requerido para la fusión del metal

Preguntas abiertas.

Instrucciones. Lea atentamente cada una de las cuestiones siguientes y conteste brevemente.

1. ¿Cuál es el principal objetivo de la fundición?
2. ¿Cuál es el proceso para el tratamiento de minerales y la recuperación de metales contenidos en ellos?
3. ¿Cuáles son los elementos que conforman a las fundiciones aleadas y por qué algunas de ellas son clasificadas como de baja y media aleación?
4. ¿Cuáles son los parámetros que la Termodinámica permite predecir en los procesos de fundición?
5. ¿Cuáles son las diferencias entre una operación continua y una discontinua?
6. ¿Cuáles son las variables de las que depende el tiempo de solificación?
7. ¿En qué consisten los tres pasos de la contracción?
8. ¿Por qué es útil conocer la temperatura de fusión de un metal?
9. ¿Cuáles son algunas de las impurezas que en el proceso de refinación de plomo pueden ser recuperadas y aprovechadas?
10. ¿Qué factores están involucrados en la elección de un horno de fundición?

Respuestas a las preguntas de opción simple.

1.- a)	8.- a), c), d)	15.- a)
2.- a)	9.- a), c), d)	16.- d)
3.- b)	10.- a), d)	17.- a)
4.- b)	11.- d)	18.- c)
5.- d)	12.- a)	19.- b)
6.- a)	13.- c)	20.- c)
7.- a), b), d)	14.- b)	

Respuestas a las preguntas abiertas.

1. Convertir una sustancia que se encuentra en la fase sólida a líquida aprovechando la acción del calor.
2. Inicia con el tratamiento fisicoquímico de los minerales con la finalidad de concentrar aquellos que son de interés; posteriormente se emplean hornos a elevada temperatura para eliminar azufre, partículas volátiles, entre otros elementos indeseables para obtener el o los metales (tostación y fundición).
3. Las fundiciones aleadas se componen de níquel, cromo, molibdeno y cobre, especialmente. Cuando el porcentaje de estos elementos es menor a 1.5% se habla de fundiciones de baja y media aleación. Además, en estas últimas es posible encontrar trazas de titanio y vanadio.
4. Permite determinar el balance energético, establecer las condiciones de operación como: temperatura, presión, y composición y estimar el grado de avance de una reacción.
5. En las operaciones continuas se cuenta con un sistema abierto que permite extraer e introducir reactivos y las operaciones discontinuas consisten en un sistema cerrado, donde no existe flujo de materia.
6. El tamaño y la forma de fundición, ya que determinarán qué tan lento o rápido se enfriará y solidificará la muestra.
7. El primero de ellos es la contracción líquida que se produce durante el enfriamiento anterior a la solidificación. El segundo ocurre durante el cambio de fase de líquido a sólido (contracción de solidificación) y finalmente, la contracción térmica que se lleva a cabo a partir del enfriamiento hasta llegar a la temperatura ambiente.
8. Porque indica la temperatura a la cual el metal cambia de la fase sólida a la fase líquida.
9. Se encuentran metales como: Fe, Cu, Zn, Sb, Sn, As, Bi, Au y Ag.
10. Velocidad del fluido, el caudal y la ley del material.

31.8 Referencias bibliográficas

1. Aveñado, G. León, D. (2020). Diseño y Fabricación de Modelos para fundición. Tesis de Licenciatura. IPN, CDMX, México.
2. Bocanegra, E & León, G. (2012). Eliminación de cobre de baños de plomo mediante la inyección de polvos de azufre. ESIQIE-IPN. México.
3. Burroughs, C. (1989). Metalurgia extractiva no ferrosa. Limusa. México
4. Mark E. Schlesinger, Matthew J. King, Kathryn C. Sole, William G. Davenport, (2011). Extractive Metallurgy of Copper (Fifth Edition), Elsevier
5. McCan, M. (1998) Metalurgia y metalistería. 1ra ed. Madrid, España.
6. Rojas, N. Echecerry, L. Sierra, S. (2018). Termo-cinética de la lixiviación de plomo a partir de baterías recicladas. Universidad de Colombia. Vol.36.
7. Sinclair, R. (2009). The Extractive Metallurgy of Lead. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Spectrum Series Volume Number 15. Australia.
8. Szczygiel,Z & Torres, Z. (1984). Metalurgia no ferrosa. Limusa. México.
9. Vásquez, M. (1992). Antología de Métodos y procesos de fundición de metales. Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Apéndices

Recopilado por:

Ana Laura Pérez Martínez
Isabel Josseline Pérez Galván

A. Tabla periódica de los elementos
B. Datos termodinámicos selectos a 298.15 [K]
C. Datos termodinámicos selectos de iones a 298.15 [K]
D. Constantes de disociación para ácidos Ka (298.15 [K] y 101.325 [kPa])
E. Constantes de disociación para bases Kb (298.15 [K] y 101.325 [kPa])
F. Constantes del producto de solubilidad Kps (298.15[K] y 101.325 [kPa])
G. Sistema internacional de unidades y equivalencias
H. Múltiplos y submúltiplos de las unidades SI
I. Normas ortográficas relativas a los símbolos
J. Constantes físicas
K. Factores unitarios de conversión de unidades
L. Propiedades del agua saturada (líquido-vapor): tabla de presiones
M. Propiedades del agua saturada (líquido-vapor): tabla de temperaturas
N. Propiedades del agua, vapor sobrecalentado.
O. Propiedades del agua, líquido subenfriado
P. Propiedades del agua
Q. Propiedades del aire
R. Calor específico para gas ideal de algunos gases (kJ/kg K)
S. Tabla de propiedades para el refrigerante Freón 134ª, saturado y sobrecalentado.

A. Tabla periódica de los elementos

Periodo	GRUPO 1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	1 1.00794 **H** 2.2 Hidrógeno 0.0899 13.5984 -259.14 -252.87 (v) 37 - +1,-1																	2 4.002602 **He** - Helio 0.1785 24.5874 - -268.93 (v) 32 - 0
2	3 6.941 **Li** 0.98 Litio 0.535 5.3917 180.54 1342 (m) 152 BCC +1	4 9.012182 **Be** 1.57 Berilio 1.848 9.3227 1287 2470 (m) 112 HCP +2											5 10.811 **B** 2.04 Boro 2.46 8.2980 2075 4000 (v) 82 rhom +3	6 12.0107 **C** 2.55 Carbón 2.26 11.2603 3550 4027 (v) 77 hex +2,4,-4	7 14.0067 **N** 3.04 Nitrógeno 1.251 14.5341 -210.1 -195.79 (v) 75 - +2,3,4,5,-2,-3	8 15.9994 **O** 3.44 Oxígeno 1.429 13.6181 -218.3 -182.9 (v) 73 - -2	9 8.9984032 **F** 3.98 Fluor 1.696 17.4228 -219.6 -188.12 (v) 71 - -1	10 20.1797 **Ne** - Neón 0.9 21.5645 -248.59 -246.08 (v) 69 - 0
3	11 22.9897 **Na** 0.93 Sodio 0.968 5.1391 97.72 883 (m) 186 BCC +1	12 24.3050 **Mg** 1.31 Magnesio 1.738 7.6462 650 1090 (m) 160 HCP +2											13 26.981538 **Al** 1.61 Aluminio 2.7 5.9858 660.32 2519 (m) 143 FCC +3	14 28.0855 **Si** 1.90 Silicio 2.33 8.1517 1414 2900 (v) 111 cubic +2,4,-4	15 30.97361 **P** 2.19 Fósforo 1.823 10.4867 44.2 280.5 (v) 106 +3,4,5,-3	16 32.065 **S** 2.58 Azufre 1.96 10.3600 115.21 444.72 (v) 102 FCO +2,4,6,-2	17 35.453 **Cl** 3.16 Cloro 3.214 12.9676 -101.5 -34.04 (v) 99 - +1,3,5,7,-1	18 39.948 **Ar** - Argón 1.784 15.7596 -189.3 -185.8 (v) 97 - 0
4	19 39.0983 **K** 0.82 Potasio 0.856 4.3407 63.38 759 (m) 227 BCC +1	20 40.078 **Ca** 1.00 Calcio 1.55 6.1132 842 1484 (m) 197 FCC +2	21 44.9559 **Sc** 1.36 Escandio 2.985 6.5615 1541 2830 (m) 162 HCP +3	22 47.867 **Ti** 1.54 Titanio 4.507 6.8281 1668 3287 (m) 147 HCP +2,3,4	23 50.9415 **V** 1.63 Vanadio 6.11 6.7462 1910 3407 (m) 134 BCC +2,3,4,5	24 51.9961 **Cr** 1.66 Cromo 7.14 6.7665 1907 2671 (m) 128 BCC +2,3,6	25 54.938049 **Mn** 1.55 Manganeso 7.47 7.4340 1246 2061 (m) 127 cubic +2,3,4,6,7	26 55.845 **Fe** 1.83 Hierro 7.874 7.9024 1538 2861 (m) 126 BCC +2,3	27 58.9332 **Co** 1.88 Cobalto 8.9 7.8810 1495 2927 (m) 125 HCP +2,3	28 58.6934 **Ni** 1.91 Níquel 8.908 7.6398 1455 2913 (m) 124 FCC +2,3	29 63.546 **Cu** 1.90 Cobre 8.92 7.7264 1084.62 2927 (m) 128 FCC +1,2	30 65.409 **Zn** 1.65 Zinc 7.14 9.3942 419.53 907 (m) 134 hex +2	31 69.723 **Ga** 1.81 Galio 5.904 5.9993 29.76 2204 (m) 135 BCO +3	32 72.64 **Ge** 2.01 Germanio 5.323 7.8994 938.3 2820 (v) 122 cubic +2,4	33 74.92160 **As** 2.18 Arsénico 5.727 9.7886 817 614 (v) 119 rhom +3,5,-3	34 78.96 **Se** 2.55 Selenio 4.819 9.7524 221 685 (v) 116 hex +2,4,6,-2	35 79.904 **Br** 2.96 Bromo 3.12 11.8138 -7.3 59 (v) 114 BCO +1,5,-1	36 83.798 **Kr** 3 Kriptón 3.75 13.9996 -157.36 -153.22 (v) 110 - 0
5	37 85.4678 **Rb** 0.82 Rubidio 1.532 4.1771 39.31 688 (m)248 BCC +1	38 87.62 **Sr** 0.95 Estroncio 2.63 5.6949 777 1382 (m) 215 FCC +2	39 88.90585 **Y** 1.22 Itrio 4.472 6.2173 1526 3345 (m) 180 HCP +3	40 91.224 **Zr** 1.33 Zirconio 6.511 6.6339 1855 4409 (m) 160 HCP +4	41 92.90638 **Nb** 1.60 Niobio 8.57 6.7589 2477 4744 (m) 146 BCC +3,5	42 95.94 **Mo** 2.16 Molibdeno 10.28 7.0924 2623 4639 (m) 139 BCC +2,3,4,5,6	43 (98) **Tc** 1.9 Tecnecio 11.5 7.28 2157 4265 (m) 136 HCP +4,7	44 101.07 **Ru** 2.20 Rutenio 12.37 7.3605 2334 4150 (m) 134 HCP +2,3,4,6,8	45 102.9055 **Rh** 2.28 Rodio 12.45 7.4589 1964 3695 (m) 134 FCC +2,3,4	46 106.42 **Pd** 2.20 Paladio 12.023 8.3369 1554.9 2963 (m) 137 FCC +2,4	47 107.8682 **Ag** 1.93 Plata 10.49 7.5762 961.78 2162 (m) 144 FCC +1	48 112.411 **Cd** 1.69 Cadmio 8.65 8.9938 321.07 767 (m) 151 hex +2	49 114.818 **In** 1.78 Indio 7.31 5.7864 156.6 2072 (m) 167 tetra +3	50 118.710 **Sn** 1.96 Estaño 7.31 7.3439 231.93 2602 (v) 141 tetra +2,4	51 121.760 **Sb** 2.05 Antimonio 6.697 8.6084 630.63 1587 (v) 138 rhom +3,5,-3	52 127.60 **Te** 2.10 Telurio 6.24 9.0096 449.51 988 (v) 135 hex +2,4,6,-2	53 126.90447 **I** 2.66 Yodo 4.94 10.4513 113.7 184.3 (v) 133 BCO +1,5,7,-1	54 131.293 **Xe** 2.60 Xenon 5.9 12.1298 -111.8 -108 (v) 130 - 0
6	55 132.90545 **Cs** 0.79 Cesio 1.879 3.8939 28.44 671 (m) 265 BCC +1	56 137.327 **Ba** 0.89 Bario 3.51 5.2117 727 1870 (m) 222 BCC +2	Serie de los Lantánidos	72 178.49 **Hf** 1.3 Hafnio 13.31 6.8251 2233 4603 (m) 159 HCP +4	73 180.9479 **Ta** 1.5 Tántalo 16.65 7.5496 3017 5458 (m) 146 BCC +5	74 183.84 **W** 2.36 Tungsteno 19.25 7.8640 3422 5555 (m) 139 BCC +2,3,4,5,6	75 186.207 **Re** 1.9 Renio 21.02 7.8335 3186 5596 (m) 137 HCP +2,4,6,7,-1	76 190.23 **Os** 2.2 Osmio 22.61 8.4382 3033 5012 (m) 135 HCP +2,3,4,6,8	77 192.217 **Ir** 2.2 Iridio 22.65 8.9670 2466 4428 (m) 136 FCC +2,3,4,6	78 195.078 **Pt** 2.28 Platino 21.09 8.9588 1768.3 3825 (m) 139 FCC +2,4	79 196.96655 **Au** 2.54 Oro 19.3 9.2255 1064.18 2856 (m) 144 FCC +1,3	80 200.59 **Hg** 2 Mercurio 13.534 10.4375 -38.83 356.73 (m) 151 rhom +1,2	81 204.3833 **Tl** 1.62 Talio 11.85 6.1082 304 1473 (m) 170 HCP +1,3	82 207.2 **Pb** 2.33 Plomo 11.34 7.4167 327.46 1749 (m) 175 FCC +2,4	83 208.98038 **Bi** 2.02 Bismuto 9.78 7.2855 271.3 1564 (v) 146 rhom +3,5	84 (209) **Po** 2.0 Polonio 9.196 8.414 254 962 - cubic +2,4	85 (210) **At** 2.2 Astato - - 302 - - - +1,3,5,7,-1	86 (222) **Rn** - Radón 9.73 10.7485 -71 -61.7 (v) 145 - 0
7	87 (223) **Fr** 0.7 Francio 4.0727 +1	88 (226) **Ra** 0.9 Radio 5 5.2784 700 +2	Serie de los Actínidos	104 (261) **Rf** Rutherfordio 6.0 ? +4	105 (262) **Db** Dubnio	106 (266) **Sg** Seaborgio	107 (264) **Bh** Bohrio	108 (277) **Hs** Hassio	109 (268) **Mt** Meitnerio	110 (281) **Ds** Darmstadtio	111 (272) **Rg** Roentgenio	112 (285) **Cn** Copernicio	113 **Uut** Ununtrium	114 (289) **Uuq** Ununquadium	155 **Uup** Ununpentium	116 (292) **Uuh** Ununhexium	117 **Uus** Ununseptium	118 **Uuo** Ununoctium

Número Atómico
Símbolo
Nombre
Densidad [Nota]
Punto de fusión [°C]
Radio atómico [pm] [Nota]

1 1.00794 **H** 2.2 Hidrógeno 0.0899 13.5984 -259.14 -252.87 (v) 37 FCC +1,-1

* Masa Atómica
* Electronegatividad (Pauling)
* Energía de Ionización [eV]
* Punto de ebullición [°C]
Estructura Cristalina [Nota]
Posibles estados de oxidación [Nota]

Fase a condiciones estándar
Gas Líquido Sólido

Categorías

Metales alcalinos	Gases nobles
Metales alcalinotérreos	Halógenos
Metales de transición	No metales
Tierras raras	
	Metaloides

Lantanidos	57 138.9055 **La** 1.10 Lantano 6.146 5.5769 920 3464 (m) 187 hex +3	58 140.116 **Ce** 1.12 Cerio 6.689 5.5387 798 3360 (m) 182 FCC +3,4	59 140.90765 **Pr** 1.13 Praseodimio 6.64 5.473 931 3290 (m) 182 hex +3,4	60 144.24 **Nd** 1.14 Neodimio 7.01 5.5250 1021 3100 (m) 181 hex +3	61 (145) **Pm** - Promecio 7.264 5.582 1100 3000 (m) 183 HCP +3	62 150.36 **Sm** 1.17 Samario 7.353 5.6437 1072 1803 (m) 180 hex +2,3	63 151.964 **Eu** - Europio 5.244 5.6704 822 1527 (m) 180 BCC +2,3	64 157.25 **Gd** 1.20 Gadolinio 7.901 6.1498 1313 3250 (m) 180 HCP +3	65 158.92534 **Tb** - Terbio 8.219 5.8638 1356 3230 (m) 177 HCP +3,4	66 162.500 **Dy** 1.22 Disprosio 8.551 5.9389 1412 2567 (m) 178 HCP +3	67 164.93032 **Ho** 1.23 Holmio 8.795 6.0215 1474 2700 (m) 176 HCP +3	68 167.259 **Er** 1.24 Erbio 9.066 6.1077 1497 2868 (m) 176 HCP +3	69 168.93421 **Tm** 1.25 Tulio 9.321 6.1843 1545 1950 (m) 176 HCP +2,3	70 173.04 **Yb** - Iterbio 6.57 6.2542 819 1196 (m) 176 FCC +2,3	71 174.967 **Lu** 1.27 Lutecio 9.841 5.4259 1663 3402 (m) 174 HCP +3
Actinidos	89 (227) **Ac** 1.10 Actinio 10.07 5.17 1050 3200 - FCC +3	90 232.0381 **Th** 1.3 Torio 11.724 6.3067 1750 4820 (m) 179 FCC +4	91 231.0359 **Pa** 1.5 Protactinio 15.37 5.89 1572 4000 (m) 163 tetra +4,5	92 238.0289 **U** 1.38 Uranio 19.05 6.1941 1135 3927 (m) 156 BCP +3,4,5,6	93 (237) **Np** 1.36 Neptunio 20.45 6.2657 644 4000 (m) 155 SO +3,4,5,6	94 (244) **Pu** 1.28 Plutonio 19.816 6.0260 640 3230 (m) 159 mono +3,4,5,6	95 (243) **Am** 1.3 Americio - 5.9738 1176 2011 (m) 173 HCP +3,4,5,6	96 (247) **Cm** 1.3 Curio 13.51 5.9914 1345 3110 (m) 174 HCP +3	97 (247) **Bk** 1.3 Berkelio 14.78 6.1979 1050 - (m) 170 hex +3,4	98 (251) **Cf** 1.3 Californio 15.1 6.2817 900 - - hex +3	99 (252) **Es** 1.3 Einstenio - 6.42 860 - - - +3	100 (257) **Fm** 1.3 Fermio - 6.50 1527 - - - +3	101 (258) **Md** 1.3 Medelevio - 6.58 827 - - - +2,3	102 (259) **No** 1.3 Nobelio - 6.65 827 - - - +2,3	103 (262) **Lr** - Laurencio - 4.9 ? 1627 - - - +3

Notas:
-Unidades de densidad para sólidos g/cm^3 y g/L o kg/cm^3 a 0° Celsius para gases.
-Masa atómica basada en ^{12}C
-()Indica la unidad de masa para el isótopo más estable.
-(m) radio metálico, (v) radio covalente.
-En negritas el estado de oxidación más común.

Referencias

1. Nist.gov, Wolfram.com (Mathematic), CRC Handbook of Chemistry and Physics, Edición 81, 2000-2001, Periodic Table of the Elements, Diseñado por Vertex42.com 2011 Vertex42 LLC.
2. L. Pauling, The Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1967; L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc. 111:9003 (1989); A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem. 17:215 (1961).

B. Datos termodinámicos selectos a 298.15 [K]

Especie química		$\Delta H^\circ f$ [kJ/mol]	S° [J/mol K]	$\Delta G^\circ f$ [kJ/mol]
Aluminio	$Al(s)$	0	28.3	0
	$AlCl_3(s)$	-704.2	110.7	-628.9
	$Al_2O_3(s)$	-	50.92	-
		1676		1582
	$AlPO_4(s)$	-	90.76	-
		1733.8		1617.9
	$Al_2(SO_4)_3(s)$	-	239.3	-
		3440.84		3099.94
Antimonio	$Sb(s)$	0	45.69	0
	$Sb_4O_6(s)$	-	246	-
		1417.1		1253
	$Sb_2O_5(s)$	-971.9	125.1	-829.2
	$SbCl_5(l)$	-440.2	301	-350.1
	$SbCl_3(s)$	-382.17	184.1	-259.4
Argón	$Ar(g)$	0	154.84	0
Arsénico	$As(s)$	0	35.1	0
	$H_3As(g)$	66.44	222.78	68.93
	$As_2O_5(s)$	-924.87	105.4	-782.3
	$AsCl_3(l)$	-305	216.3	-259.4
Azufre	$S(s,rómbico)$	0	31.8	0
	$S(g)$	278.8	167.8	-38.3
	$S_8(g)$	102.3	430.98	49.63
	$S_2Cl_2(g)$	-18	331	-31.8
	$SF_6(g)$	-	291.7	-
		1209		1105
	$H_2S(g)$	-20.6	205.7	-33.6
	$H_2SO_4(l)$	-814	156.9	-690.1
	$H_2SO_4(aq)$	-907.5	17	-742
	$SO_2(g)$	-296.8	248.1	-300.2
	$SO_3(g)$	-395.6	256.6	-371.1
	$SOCl_2(l)$	-206	—	—
	$SO_2Cl_2(l)$	-389	—	—
Bario	$Ba(s)$	0	62.8	0
	$BaCl_2(s)$	-860.1	126	-810.9
	$BaCO_3(s)$	-	112.1	-
		1216.3		1137.6
	$BaF_2(s)$	-	96.36	-
		1207.1		1156.8
	$Ba(NO_3)_2(s)$	-992.07	213.8	-796.59
	$BaO(s)$	-553.5	70.42	-525.1
	$BaSO_4(s)$	-	132	-
		1465		1353

Especie química		$\Delta H^\circ f$ [kJ/mol]	S° [J/mol K]	$\Delta G^\circ f$ [kJ/mol]
Berilio	$Be(s)$	0	9.54	0
	$BeCl_2(s)$	-490.4	82.68	-445.6
	$BeF_2(s)$	-	53.35	-979.4
		1026.8		
	$BeO(s)$	-609.6	14.14	-580.3
	$Be(OH)_2(s)$	-907.1	50.2	-817.6
	$BeSO_4(s)$	-	77.91	-
		1205.2		1093.8
Bismuto	$Bi(s)$	0	56.74	0
	$BiCl_3(s)$	-379.1	177	-315
	$Bi_2O_3(s)$	-573.88	151.5	-493.7
	$Bi_2S_3(s)$	-143.1	200.4	-140.6
Boro	$B(s)$	0	5.86	0
	$BCl_3(l)$	-427.2	206.3	-387.4
	$B_2H_6(g)$	35.6	232.11	86.7
	$BF_3(g)$	-	254.12	-
		1137		1120.3
	$H_3BO_3(s)$	-	88.83	-968.92
		1094.33		
	$NaBH_4(s)$	-183.34	104.68	-119.54
Bromo	$Br(g)$	111.8	174.9	82.4
	$Br_2(l)$	0	152.23	0
	$Br_2(g)$	30.91	245.4	3.14
	$BrF_3(g)$	-255.6	292.4	-229.5
	$HBr(g)$	-36.4	198.59	-53.43
Cadmio	$Cd(s)$	0	51.76	0
	$CdCl_2(s)$	-391.5	115.27	-343.93
	$CdO(s)$	-258.2	54.8	-228.4
	$CdS(s)$	-161.9	64.9	-156.5
Calcio	$Ca(s)$	0	41.6	0
	$Ca(g)$	192.6	154.8	158.9
	$Ca^{2+}(aq)$	-542.8	253.1	-553.5
	$CaBr_2(s)$	682.8	130	-663.6
	$CaC_2(s)$	-62.8	70.3	-67.8
	$CaCO_3(s)$	-	92.9	-
		1207		1129
	$CaCl_2(s)$	-795	114	-750.2
	$CaF_2(s)$	-	68.87	-
		1215		1162
	$CaH_2(s)$	-189	42	-150
	$CaO(s)$	-635.5	40	-604.2
	$CaS(s)$	-482.4	56.5	-477.4

Especie química		$\Delta H^\circ f$ [kJ/mol]	S° [J/mol K]	$\Delta G^\circ f$ [kJ/mol]
Calcio	$Ca(NO_3)_2(s)$	-938.39	193.3	-743.07
	$Ca(OH)_2(s)$	-986.6	76.1	-896.8
	$Ca(OH)_2(aq)$	-	76.15	-867.6
		1002.8		
	$Ca_3(PO_4)_2(s)$	-	236	-
		4120.8		3884.7
	$CaSO_4(s)$	-	107	-
		1433		1320
Carbono	C(s,grafito)	0	5.74	0
	C(s,diamante)	1.9	2.38	2.9
	C(g)	716.7	158	671.3
	$CCl_4(l)$	-135.4	216.4	-65.27
	$CCl_4(g)$	-103	309.7	-60.63
	$CHCl_3(l)$	-134.5	202	-73.72
	$CHCl_3(g)$	-103.1	295.6	-70.37
	$CH_2Cl_2(g)$	-121.46	177.8	-67.26
	$CH_3Cl(g)$	-80.83	234.58	-57.37
	$CF_4(g)$	-925	261.61	-879
	$CF_2Cl_2(g)$	-477	301	-440
	$CH_3CF_3(l)$	-737	280	-668
	CH_4 (g)	-74.81	186.2	-50.75
	$C_2H_2(g)$	226.7	200.8	209.2
	$C_2H_4(g)$	52.26	219.5	68.12
	$C_2H_6(g)$	-84.86	229.5	-32.9
	$C_3H_6(g)$	20.41	266.9	62.75
	$C_3H_8(g)$	-103.8	269.9	-23.49
	$C_6H_6(l)$	49.03	172.8	124.5
	$C_8H_{18}(l)$ (n-octano)	-250.3	361.2	16.32
	$CH_3OH(l)$	-238.66	126.8	-166.27
	$C_2H_5OH(l)$	-277.7	161	-174.9
	$C_2H_5OH(g)$	-235.1	282.6	-168.6
	HCOOH(aq)	-425.6	92	-351
	HCOOH(l)	-424.72	128.95	-361.35
	HCHO(g)	-108.57	218.77	-102.53
	$CH_3CHO(g)$	-166.19	250.3	-128.86
	$CH_3COOH(l)$	-484.5	159.8	-389.9
	$H_2C_2O_4(s)$	-828.93	115.6	-697.2
	$H_2C_2O_4(aq)$	-825.1	45.61	-673.9
	HCN(g)	135.1	201.78	124.7
	$CH_3NH_2(l)$	-47.3	150.21	35.6
	$CO(NH_2)_2(s)$	-334	105	-198

Especie química		$\Delta H^\circ f$ [kJ/mol]	S° [J/mol K]	$\Delta G^\circ f$ [kJ/mol]
Carbono	$CH_3CN(l)$	54	150	99
	$C_3H_3N(l)$	172.9	188	208.6
	CO(g)	-110.5	197.6	-137.2
	$CO_2(g)$	-393.5	213.6	-394.4
	$CO_2(aq)$	-413.8	117.6	-385.98
	$COCl_2(g)$	-223	289.2	-210.5
	$CS_2(g)$	117.4	237.7	67.15
	$(CH_3)_2SO(l)$	-203	188	-99
	$C_6H_{12}O_6(s)$	-	212.1	-910.56
	(glucosa)	1274.5		
	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-	360.24	-
	(sacarosa)	2221.7		1544.3
Cesio	Cs(s)	0	85.23	0
	$Cs^+(aq)$	-248	133	-282
	CsF(aq)	-568.6	123	-558.5
Cloro	$Cl_2(g)$	0	223	0
	Cl(g)	121.7	165.1	105.7
	$Cl_2(g)$	-226	—	—
	$Cl_2(aq)$	-167.29	56.48	-131.26
	ClO(g)	101.22	—	—
	$ClO_2(g)$	104.6	249.4	123.4
	$Cl_2O(g)$	80	266	98
	ClF(g)	-54.48	217.89	-55.94
	$ClF_3(g)$	-163.2	281.61	-123
	HCl(g)	-92.31	186.8	-95.3
	HCl(aq)	-167.4	55.1	-131.2
Cobre	Cu(s)	0	33.15	0
	CuBr(s)	-104.6	96.11	-100.8
	CuCl(s)	-137.2	86.2	-119.86
	$CuCl_2(s)$	-220.1	108.07	-175.7
	CuI(s)	-67.8	96.7	-69.5
	CuO(s)	-157	42.63	-130
	$Cu_2O(s)$	-168.6	93.14	-146
	CuS(s)	-53.1	66.5	-53.6
	$Cu_2S(s)$	-79.5	120.9	-86.2
	$CuSO_4(s)$	-771.36	109	-661.8
Colbalto	Co(s)	0	30.04	0
	CoO(s)	-237.94	52.97	-214.2
	$Co_3O_4(s)$	-891	102.5	-774
	$CoCl_2(s)$	-312.5	109.16	-269.8
	$CoSO_4(s)$	-888.3	118	-782.3

Especie química		$\Delta H^\circ f$ [kJ/mol]	S° [J/mol K]	$\Delta G^\circ f$ [kJ/mol]
Cromo	$Cr(s)$	0	23.8	0
	$Cr_2O_3(s)$	-	81.2	-
		1139.7		1058.1
	Cr_2Cl_3 (s)	-556.5	123	-486.1
	$(NH_4)_2Cr_2O_7(s)$	-	—	—
		1807		
Estaño	Sn(s, blanco)	0	51.55	0
	Sn(s, gris)	-2.09	44.1	0.13
	$SnCl_2(s)$	-350	—	—
	$SnCl_4(l)$	-511.3	258.6	-440.2
	$SnCl_4(g)$	-471.5	366	-432.2
	$SnO(s)$	-285.8	56.5	-256.9
	$SnO_2(s)$	-580.7	52.3	-519.7
Estroncio	Sr(s)	0	52.3	0
	$SrCl_2(s)$	-828.9	114.85	-781.1
	$SrCO_3(s)$	-	97.1	-
		1220.1		1140.1
	$SrO(s)$	-592	54.4	-561.9
Flúor	$F_2(g)$	-322	—	—
	$F_2(aq)$	-332.6	—	-278.8
	F(g)	78.99	158.6	61.92
	$F_2(g)$	0	202.7	0
	HF(g)	-271	173.7	-273
	HF(aq)	-320.08	88.7	-296.8
Fósforo	P(g)	314.6	163.1	278.3
	P_4(s, blanco)	0	177	0
	P_4(s, rojo)	-73.6	91.2	-48.5
	$P_4(g)$	58.91	279.98	24.44
	$PCl_3(g)$	-306.4	311.7	-286.3
	$PCl_5(g)$	-398.9	353	-324.6
	$PF_3(g)$	-918.8	273.24	-897.5
	$PH_3(g)$	5.4	210.1	13
	$P_4O_{10}(s)$	-	228.9	-
		2984		2698
	$H_3PO_4(s)$	-	110.5	-
		1281		1119
Germanio	Ge(s)	0	3	0
	$GeH_4(g)$	91	217	113
	$GeCl_4(g)$	-496	348	-457
	$GeO_2(s)$	-551	55	-497
Helio	He(g)	0	126.15	0

Especie química		$\Delta H^\circ f$ [kJ/mol]	S° [J/mol K]	$\Delta G^\circ f$ [kJ/mol]
Hidrógeno	H(g)	218	114.6	203.3
	$H_2(g)$	0	130.6	0
	$H_2O(l)$	-285.8	69.91	-237.2
	$H_2O(g)$	-241.8	188.7	-228.6
	$H_2O_2(l)$	-187.8	109.6	-120.4
Hierro	Fe(s)	0	27.3	0
	$FeCl_2(s)$	-340.67	117.9	-302.3
	$FeCl_3(s)$	-399.49	142.3	-334
	$FeCO_3(s)$	-741	93	-667
	$Fe(CO)_5(l)$	-774	338	-705.4
	$Fe(CO)_5(g)$	-733.8	445.2	-697.3
	FeO(s)	-272	—	—
	Fe_2O_3 (s, hematita)	-824.2	87.4	2742.2
	Fe_3O_4 (s,	-	146	-
	magnetita)	1118		1015
	$Fe(OH)_2$ (s)	-569	88	-486.5
	$Fe(OH)_3(s)$	-	106.7	-696.5
		8230		
	$FeS_2(s)$	-177.5	122.2	-166.7
	$FeSO_4(s)$	-928.4	107.5	-820.8
Litio	Li(s)	0	28	0
	$LiAlH_4(s)$	-116.3	78.74	-44.7
	LiCl(s)	-408.61	59.33	-384.37
	LiF(s)	-615.97	35.65	-587.71
	LiH(s)	-90.54	20.01	-68.35
	$LiNO_3(s)$	-483.13	90	-381.1
	LiOH(s)	-487.23	50	-443.9
	LiOH(aq)	-508.4	4	-451.1
Magnesio	Mg(s)	0	32.5	0
	$Mg^{2+}(aq)$	-454.67	-138.1	-455.57
	$MgBr_2$ (s)	-524.3	117.2	-503.8
	$MgCl_2$ (s)	-641	89.5	-592.3
	$MgCO_3(s)$	-	65.7	-
		1095.8		1012.1
	MgF_2 (s)	-	57.24	-
		1123.4		1070.2
	MgI_2 (s)	-364	129	-358.2
	$Mg(NO_3)_2(s)$	-790.65	164	-589.4
	$Mg(OH)_2(s)$	-924.7	63.14	-833.7

Especie química		$\Delta H^{\circ} f$ [kJ/mol]	S° [J/mol K]	$\Delta G^{\circ} f$ [kJ/mol]
Magnesio	$Mg_3(PO_4)_2(s)$	-	189.2	-
		3780.7		3538.7
	$MgS(s)$	-347	—	—
	$MgSO_4(s)$	-	91.6	-
		1284.9		1170.6
Manganeso	$Mn(s)$	0	32.01	0
	$MnCl_2(s)$	-481.29	118.24	-440.5
	$MnO(s)$	-385.22	59.71	-362.9
	$MnO_2(s)$	-520.03	53.05	-465.14
	$Mn_2O_3(s)$	-959	110.5	-881.1
	$Mn_3O_4(s)$	-	155.6	-
		1387.8		1283.2
	$MnSO_4(s)$	-	112.1	-957.36
		1065.25		
Mercurio	$Hg(l)$	0	76.02	0
	$Hg(g)$	61.32	174.96	31.82
	$HgCl_2(s)$	-224.3	146	-178.6
	$Hg_2Cl_2(s)$	-224	146	-179
	$HgO(s, rojo)$	-90.83	70.29	-58.56
	$HgS(s, rojo)$	-8.2	82.4	-50.6
Neón	$Ne(g)$	0	146.33	0
Níquel	$Ni(s)$	0	30.1	0
	$NiCl_2(s)$	-82	52.97	-79.5
	$Ni(CO)_4(g)$	-602.9	410.4	-587.3
	$NiO(s)$	-244	38.6	-216
	$NiS(g)$	-82	52.97	-79.5
	$NiSO_4(s)$	-872.91	92	-759.7
Nitrógeno	$N_2(g)$	0	191.5	0
	$N(g)$	472.7	153.19	455.58
	$NH_3(g)$	-46.11	192.3	-16.5
	$NH_3(aq)$	-80,-9	111.3	-26.5
	$NH_4^+(aq)$	-132.51	113.4	-79.31
	$Ag_1(aq)$	105.79	73.86	77.12
	$AgBr(s)$	-100.37	107.1	-96.9
	$AgCl(s)$	-126.9	96085	-109.8
			0	
	$AgI(s)$	-61.84	115.5	-66.19
	$AgNO_3(s)$	-124.39	140.92	-33.41
	$Ag_2O(s)$	-31.05	121.3	-11.2
	$AgS(s)$	-32.59	144.01	-40.67

Especie química		$\Delta H^{\circ} f$ [kJ/mol]	S° [J/mol K]	$\Delta G^{\circ} f$ [kJ/mol]
Plomo	$AgSCN(s)$	87.9	131	101.36
	$Ag_2SO_4(s)$	-715.88	200.4	-618.41
	$Pb(s)$	0	64.81	0
	$PbCl_2(s)$	-359.4	136	-314.1
	$PbO(s,$ amarillo$)$	-217.3	68.7	-187.9
	$PbO_2(s)$	-277.4	68.6	-217.33
	$Pb(OH)_2(s)$	-515.9	88	-420.9
	$PbS(s)$	-100.4	91.2	-98.7
	$PbSO_4(s)$	-919.94	148.57	-813.14
Potasio	$K(s)$	0	63.6	0
	$KBr(s)$	-393.8	95.9	-380.66
	$KCl(s)$	-436.5	82.6	-408.8
	$KClO_3(s)$	-391.2	143.1	-289.9
	$KClO_4(s)$	-432.75	82.59	-409.14
	$K_2CO_3(s)$	-	155.52	-
		1151.02		1063.5
	$K_2Cr_2O_4(s)$	-	200.12	-
		1403.7		1295.7
	$K_2Cr_2O_7(s)$	-	291.2	-
		2061.5		1887.8
	$KF(s)$	-567.27	66.57	-537.75
	$KI(s)$	-327.9	106.4	-323
	$KMnO_4(s)$	-837.2	171.71	-737.6
	$KNO_3(s)$	-494.63	13.05	-394.86
	$KO_2(s)$	284.93	116.7	-239.4
	$K_2O_2(s)$	-494.1	102.1	-425.1
	$KOH(s)$	-424.7	78.91	-378.9
	$KOH(aq)$	-481.2	92	-439.6
	$K_2SO_4(s)$	-	175.56	-
		1437.79		1321.37
Rubidio	$Rb(s)$	0	76.78	0
	$RbOH(aq)$	-481.16	110.75	-441.24
Selenio	$Se(s)$	0	42442	0
			0	
	$H_2Se(g)$	-9.7	219.02	15.9
Silicio	$Si(s)$	0	18.8	0
	$SiBr_4(l)$	-457.3	277.8	-443.9
	$SiC(s)$	-65.3	16.6	-62.8
	$SiCl_4(g)$	-657	330.6	-617

Especie química		$\Delta H^\circ f$ [kJ/mol]	S° [J/mol K]	$\Delta G^\circ f$ [kJ/mol]
Silicio	$SiCl_4(l)$	-687	239.7	-619.84
	$SiH_4(g)$	34.3	204.5	56.9
	$SiF_4(g)$	-	282.4	-
		1615		1573
Sodio	Na(s)	0	51	0
	Na(g)	108.7	153.6	78.11
	Na (g)	601	—	—
	Na (aq)	-240.2	59	-261.9
	NaBr(s)	-359.9	86.82	-348.98
	NaCl(s)	-411	72.38	-384
	NaCl(aq)	-407.1	115.5	-393
	$NaClO_4(s)$	-383.3	142.3	-254.85
	NaCN(s)	-87.49	118.49	-76.4
	$NaCH_3COO(s)$	-708.8	123	-607.18
	$Na_2CO_3(s)$	-	136	-
		1131		1048
	NaF(s)	-573.65	51.46	-543.49
	NaH(s)	-56.28	40016	-33.46
			0	
	$NaHCO_3(s)$	-950.81	101.7	-851
	$NaHSO_4(s)$	-	113	-992.8
		1125.5		
	$NaH_2PO_4(s)$	-	128	-
		1538		1387
	$Na_2HPO_4(s)$	-	151	-
		1749		1609
	NaI(s)	-287.78	98.53	-286.06
	$NaNO_3(s)$	-467.85	116.52	-367
	$Na_2O(s)$	-414.22	75.06	-375.46
	$Na_2O_2(s)$	-510.87	95	-447.7
	NaOH(s)	-426.7	64.45	-379.49
	NaOH(aq)	-469.6	49.8	-419.2
	$Na_3PO_4(s)$	-	173.8	-
		1917.4		1788.8
	$Na_2S(s)$	-364.8	83.7	-349.8
	$Na_2SO_4(s)$	-	149.58	-
		1387.08		1270.2
	$Na_2S_2O_3(s)$	-	155	-
		1123		1028

Especie química		$\Delta H^\circ f$ [kJ/mol]	S° [J/mol K]	$\Delta G^\circ f$ [kJ/mol]
Telurio	Te(s)	0	49.71	0
	$TeO_2(s)$	-322.6	79.5	-270.3
Titanio	Ti(s)	0	30.6	0
	$TiCl_4(l)$	-804.2	252.3	-737.2
	$TiCl_4(g)$	-763.2	354.8	-726.8
Tungsteno	W(s)	0	32.6	0
	$WO_3(s)$	-842.9	75.9	-764.1
Uranio	U(s)	0	50.21	0
	$UF_6(s)$	-	377.9	-
		2147.4		2063.7
	$UO_2(s)$	-	77.03	-
		1084.9		1031.7
	$UO_3(s)$	-	96.11	-
		1223.8		1145.9
Xenón	Xe(g)	0	169.68	0
	$XeF_2(g)$	-130	260	-96
	$XeF_4(g)$	-215	316	-138
	$XeO_3(g)$	502	287	561
Yodo	I(g)	106.6	180.66	70.16
	$I_2(s)$	0	116.1	0
	$I_2(g)$	62.44	260.6	19.36
	ICl(g)	17.78	247.4	25.52
	HI(g)	26.5	206.5	1.72
Zinc	Zn(s)	0	41.63	0
	$ZnCl_2(s)$	-415.05	111.46	-369.4
	$ZnCO_3(s)$	-812.78	82.4	-731.52
	ZnO(s)	-348.3	43.64	-318.3
	$Zn(OH)_2(s)$	-643.25	81.6	-555.07
	ZnS(s)	-205.6	57.7	-201.3
	$ZnSO_4(s)$	-982.8	110.5	-871.5

C. Datos termodinámicos selectos de iones a 298.15 [K]

Especie química	ΔH°_{f} [kJ/mol]	S° [J/mol K]	ΔG°_{f} [kJ/mol]
Al^{3+} (g)	5483.17	-	-
Al^{3+} (aq)	-531	-321.7	-485
Ba^{2+} (aq)	-537.64	9.6	-560.77
Br^{-} (aq)	-121.55	82.4	-103.96
Cd^{2+} (aq)	-75.9	-73.2	-77.612
Cs^{+} (aq)	-258.28	133.05	-292.02
Ca^{2+} (aq)	-542.83	-53.1	-553.58
HCO_3^{-} (aq)	-691.99	91.2	-586.77
CO_3^{2-} (aq)	-677.14	-56.9	-527.81
CN^{-} (aq)	150.6	94.1	172.4
Cl^{-} (g)	-233.13	-	-
Cl^{-} (aq)	-167.16	56.5	-131.23
Cr_4^{2-} (aq)	-881.15	50.21	-727.75
$Cr_2O_7^{2-}$ (aq)	-1490.3	261.9	-1301.1
Cu^{+} (aq)	71.67	40.6	49.98
Cu^{2+} (aq)	64.77	-99.6	65.49
F^{-} (aq)	-332.63	-13.8	-278.79
H^{+} (aq)	0	-	0
H^{+} (g)	1536.2	-	-
I^{-} (aq)	-55.19	111.3	-51.57
Fe^{2+} (aq)	-89.1	-137.7	-78.9
Fe^{3+} (aq)	-48.5	-315.9	-4.7
Pb^{2+} (aq)	-1.7	10.5	-24.43
Li^{+} (aq)	-278.49	13.4	-293.31
Mg^{2+} (aq)	-466.85	-138.1	-454.8
Hg^{2+} (aq)	171.1	-32.2	164.4
Hg_2^{2+} (aq)	172.4	84.5	153.52
NO_3^{-} (aq)	-205	146.4	-108.74
$NH4^{+}$ (aq)	-132.51	113.4	-79.31
OH^{-} (aq)	-229.99	-10.75	-157.24
PO_4^{3-} (aq)	-1277.4	-221.8	-1018.7
K^{+} (g)	514.26	-	-
K^{+} (aq)	-252.38	102.5	-283.27
Ag^{+} (aq)	105.58	72.68	77.11
Na^{+} (aq)	-240.12	59	-261.91
S^{2-} (aq)	33.1	-14.6	85.8
$SO4^{2-}$ (aq)	-909.27	20.1	-744.53
HSO_4^{-} (aq)	-887.34	131.8	-755.91
HS^{-} (aq)	-17.6	62.08	12.08
Sn^{2+} (aq)	-8.8	-17	-27.2
Zn^{2+} (aq)	-153.89	-112.1	-147.06

Referencias

1. Bard, Allen J., (1970), Equilibrio Químico, México, Ediciones del Castillo S.A.
2. Ander-Sonessa, (1998), Principios de Química Introducción a los Conceptos Teóricos, México, Editorial Limusa.
3. Dean, John A., (1999), Lange´s handbook of chemistry, USA, McGrawHill.
4. P. Atkins y J. de Paula, Química Física, 8.a ed., Buenos Aires, Médica Panamericana, 2008.

D. Constantes de disociación para ácidos (Ka) (298.15 [K] y 101.325 [kPa])

Ácidos	Ecuación de equilibrio	Ka
Acético	$HC_2H_3O_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$	1.8×10^{-5}
Aluminio (hidróxido)	$Al(OH)_3 \leftrightarrow H_3O^+ + AlO_2^-$	4.0×10^{-13}
Aluminio (ion)	$Al^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + AlOH^{2+}$	1.4×10^{-5}(Kh)
Amonio (ion)	$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + NH_3$	5.6×10^{-10} (Kh)
Antimonio (III) hidróxido	$SbOOH + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + SbO_2^-$	1.0×10^{-11}
Arsénico (orto)	$H_3AsO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_2AsO_4^-$	2.5×10^{-4}
	$H_3AsO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ +$ HAsO42-	5.6×10^{-8}
	$HAsO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + AsO_4$3-	3.0×10^{-13}
Arsenoso (meta)	$HAsO_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + AsO_2^-$	6.0×10^{-10}
Benzoico	$HC_7H_5O_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_7H_5O_2^-$	6.6×10^{-5}
Bismuto (III) ion	$Bi^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + BiOH^{2+}$	1×10^{-2}(Kh)
Bórico (orto)	$H_3BO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ +$ H2BO3-	6.0×10^{-10}
Bromhídrico	$HBr + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + Br$	Grande
N-butírico	$HC_4H_7O_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_4H_7O_2^-$	1.5×10^{-5}

Ácidos	Ecuación de equilibrio	Ka
Carbónico	$H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$	4.2×10^{-7}
	$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3$2-	4.8×10^{-11}
Cianhídrico	$HCN + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CN$	4.0×10^{-10}
Cinc (hidróxido)	$Zn(OH)_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2H_3O^+ + ZnO_2^{2-}$	1.0×10^{-29}
Cinc (ion)	$Zn^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + ZnOH^+$	2.5×10^{-10} (Kh)
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_2C_6H_5O_7^-$	8.4×10^{-4}
	$H_2C_6H_5O_7^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HC_6H_5O_7^{2-}$	1.8×10^{-5}
	$HC_6H_5O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_6H_5O_7^{3-}$	4.0×10^{-6}
Cloracético	$HC_2H_2ClO_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_2H_2ClO_2^-$	1.4×10^{-3}
Clorhídrico	$HCl + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + Cl^-$	Grande
Cobre (II) (hidróxido)	$Cu(OH)_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCuO_2^-$	1.0×10^{-19}
	$HCuO_2^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CuO_2^-$	7.9×10^{-14}
Cobre (II) (ion)	$Cu^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CuOH^+$	1×10^{-8}(Kh)
Crómico	$H_2CrO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCrO_4^-$	$\approx 10^{-1}$
Cromo (III)(hidróxido)	$Cr(OH)_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CrO_2^-$	9×10^{-17}
Cromo (III) (ion)	$Cr^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CrOH^{2+}$	1×10^{-4}(Kh)
Dicloracético	$HC_2HCl_2O_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_2HCl_2O_2^-$	3.3×10^{-2}
Estaño (IV) (hidróxido)	$Sn(OH)_4 + 4H_2O \leftrightarrow 2H_3O^+ + [Sn(OH)_6]^{2-}$	$\approx 10^{-32}$

Ácidos	Ecuación de equilibrio	Ka
Estaño (II) (hidróxido)	$Sn(OH)_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HSnO_2^-$	3.8×10^{-15}
Fórmico	$HCHO_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CHO_2^-$	2.1×10^{-4}
Fosfórico (orto)	$H_3PO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_2PO_4^-$	7.5×10^{-3}
	$H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HPO_4 2-$	6.2×10^{-8}
	$HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + PO_4^{3-}$	$\approx 10^{-12}$
O-ftálico	$H_2C_8H_4O_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HC_8H_4O_4^-$	1.3×10^{-3}
	$HC_8H_4O_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_8H_4O_4^{2-}$	3.9×10^{-6}
M-ftálico	$H_2C_8H_4O_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HC_8H_4O_4^-$	2.9×10^{-4}
	$HC_8H_4O_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_8H_4O_4^{2-}$	2.5×10^{-5}
P-ftálico	$H_2C_8H_4O_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HC_8H_4O_4^-$	3.1×10^{-4}
	$HC_8H_4O_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_8H_4O_4^{2-}$	1.5×10^{-5}
Fluorhídrico	$HF + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + F$	6.7×10^{-4}
Hexacianoférrico (III)	$H_3(Fe(CN)_6) + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_2(Fe(CN)_6)^-$	grande
	$H_2(Fe(CN)_6)^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H(Fe(CN)_6)^{2-}$	grande
	$H(Fe(CN)_6)^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + Fe(CN)_6^{3-}$	grande
	$H_4(Fe(CN)_6) + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_3(Fe(CN)_6)^-$	grande
Hexacianoférrico (II)	$H_3(Fe(CN)_6)^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_2(Fe(CN)_6)^{2-}$	grande
	$H_2(Fe(CN)_6)^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H(Fe(CN)_6)^{3-}$	$\approx 10^{-3}$

Ácidos	Ecuación de equilibrio	Ka
	$H(Fe(CN)_6)^{3-} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + Fe(CN)_6^{4-}$	5.6×10^{-5}
Hierro (III) (ion)	$Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + FeOH^{2+}$	4.0×10^{-3}(Kh)
Hierro (II) (ion)	$Fe^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + FeOH^+$	1.2×10^{-6}(Kh)
Hipocloroso	$HClO + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + ClO$	3.2×10^{-8}
Láctico	$HC_3H_5O_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_2HCl_2O_2^-$	8.4×10^{-4}
Magnesio (ion)	$Mg^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + MgOH^+$	2.0×10^{-12} (Kh)
Mercurio (II) (ion)	$Hg^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HgOH^+$	2.0×10^{-3}(Kh)
Nítrico	$HNO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$	grande
Nitroso	$HNO_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + NO_2^-$	4.5×10^{-4}
Oxalato de hidrógeno	$H_2C_2O_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HC_2O_4^-$	3.8×10^{-2}
Oxálico	$HC_2O_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_2O_4^2$	5.0×10^{-5}
Perclórico	$HClO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$	grande
Permangánico	$HMnO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + MnO_4^-$	grande
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO_2^-$	2.4×10^{-12}
Pícrico	$HC_6H_2N_3O_7 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_6H_2N_3O_7^-$	4.2×10^{-1}
Plomo (II) (hidróxido)	$Pb(OH)_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HPbO_2^-$	4.6×10^{-16}

Ácidos	Ecuación de equilibrio	Ka
Propiónico (propanoico)	$HC_3H_5O_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_3H_5O_2^-$	1.4×10^{-5}
Salicílico	$HC_7H_5O_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_7H_5O_3^-$	1.0×10^{-3}
Silícico (meta)	$H_2SiO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HSiO_3-$	3.2×10^{-10}
Silicato	$HSiO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + SiO_3^{2-}$	6.3×10^{-12}
Sulfámico	$HNH_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + NH_2SO_3^-$	1.0×10^{-1}
Sulfhídrico	$H_2S + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HS$	1.0×10^{-7}
Sulfúrico	$HS^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + S^{2-}$	1.3×10^{-13}
Sulfato ácido	$H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HSO_4-$	grande
Sulfuroso	$HSO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-}$	1.3×10^{-2}
Sulfito ácido	$H_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HSO_3-$	1.3×10^{-2}
Sulfito	$HSO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + SO_3^{2-}$	5.6×10^{-8}
Tartárico	$H_2C_4H_4O_6 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HC_4H_4O_6-$	1.0×10^{-3}
Tiociánico	$HC_4H_4O_6- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_4H_4O_6^{2-}$	4.3×10^{-5}
Tiocionato	$HNCS + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + NCS^-$	grande
Tiosulfúrico	$H_2S_2O_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HS_2O_3-$	2.0×10^{-2}
Tiosulfato	$HS_2O_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + S_2O_3^{2-}$	3.2×10^{-3}
Tricloracético	$HC_2Cl_3O_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + C_2Cl_3O_2^-$	2.0×10^{-1}
Yodhídrico	$HI + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + I^-$	grande

E. Constantes de disociación para bases Kb (298.15 [K] y 101.325 [kPa])

Bases	Ecuación de equilibrio	K_b
Acetato (ion)	$C_2H_3O_2^- + H_2O \leftrightarrow HC_2H_3O_2 + OH$	5.6×10^{-10} (Kh)
Amoniaco	$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH$	1.8×10^{-5}
Anilina	$C_6H_5NH_2 + H2O \leftrightarrow C_6H_5NH_3^+ + OH$	3.8×10^{-10}
Arsenato (ion) (orto)	$AsO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + OH$	3.3×10^{-2}(Kh)
	$HAsO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_2AsO_4^- + OH$	1.8×10^{-7}(Kh)
	$H_2AsO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3AsO_4 + OH$	4.0×10^{-11} (Kh)
Arsenito (ion) (meta)	$AsO_2^- + H_2O \leftrightarrow HAsO_2 + OH$	1.6×10^{-5}(Kh)
Borato (ion)	$H_2BO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3BO_3 + OH$	1.6×10^{-5}(Kh)
Tetraborate (ion)	$B_4O_7^{2-} + 5H_2O \leftrightarrow 2H_2BO_3- + 2H_3BO_3$	$\approx 10^{-3}$
Bromuro	$Br + H_2O \leftrightarrow HBr + OH^-$	Muy pequeño
Carbonato (ion)	$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH$	2.4×10^{-8}(Kh)
	$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH$	2.1×10^{-4}(Kh)
Cianurio (ion)	$CN^- + H_2O \leftrightarrow HCN + OH$	2.5×10^{-3}(Kh)
Cloruro (ion)	$Cl^- + H_2O \leftrightarrow HCl + OH^-$	Muy pequeño
Cromato (ion)	$CrO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCrO_4^- + OH$	3.0×10^{-8}(Kh)
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH + H_2O \leftrightarrow (CH_3)_2NH_2^+ + OH$	5.1×10^{-4}
Etanolamina	$HO(CH_2)_2NH_2 + H_2O \leftrightarrow HO(CH_2)_2NH_3^+ + OH$	3.2×10^{-5}
Etilamina	$C_2H_5NH_2 + H_2O \leftrightarrow C_2H_5NH_3^+ + OH$	5.6×10^{-4}
Trietanolamina	$(HOC_2H_2)_3N + H_2O \leftrightarrow (HOC_2H_2)_3NH^+ + OH$	5.9×10^{-7}
Trietilamina	$(C_2H_5)_3N + H_2O \leftrightarrow (C_2H_5)_3NH^+ + OH$	5.3×10^{-4}
Trimetilamina	$(CH_3)_3N + H_2O \leftrightarrow (CH_3)_3NH^+ + OH$	5.3×10^{-5}
Yoduro (ion)	$I^- + H_2O \leftrightarrow HI + OH^-$	Muy pequeño

K_h= Constante de hidrólisis

F. Constantes del producto de solubilidad Kps (298.15[K] y 101.325 [kPa])

Anión	Ecuación de equilibrio	Kps
Acetato	$AgC_2H_3O_2 \leftrightarrow Ag^+ + C_2H_3O_2-$	4.0×10^{-3}
	$Hg_2(C_2H_3O_2)_2 \leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2C_2H_3O_2-$	3.6×10^{-10}
Arsenato (orto)	$Ag_3AsO_4 \leftrightarrow 3Ag^+ + AsO_43-$	1.0×10^{-22}
	$AlAsO_4 \leftrightarrow Al^{3+} + AsO_43-$	1.6×10^{-16}
	$Ba_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Ba^{2+} + 2AsO_43-$	1.1×10^{-13}
	$Ca_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2AsO_43-$	6.8×10^{-19}
	$Cd_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Cd^{2+} + 2AsO_43-$	2.2×10^{-33}
	$CrAsO_4 \leftrightarrow Cr^{3+} + AsO_43-$	7.8×10^{-21}
	$Cu_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Cu^{2+} + 2AsO_43-$	7.6×10^{-36}
	$FeAsO_4 \leftrightarrow Fe^{3+} + AsO_43-$	5.8×10^{-21}
	$Pb_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Pb^{2+} + 2AsO_43-$	4.1×10^{-36}
	$Mg_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Mg^{2+} + 2AsO_43-$	2.1×10^{-20}
	$Mn_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Mn^{2+} + 2AsO_43-$	1.9×10^{-29}
	$Ni_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Ni^{2+} + 2AsO_43-$	3.1×10^{-26}
	$Zn_3(AsO_4)_2 \leftrightarrow 3Zn^{2+} + 2AsO_43-$	1.1×10^{-27}
Bromato	$AgBrO_3 \leftrightarrow Ag^+ + BrO_3-$	6.0×10^{-5}
	$Ba(BrO_3)_2 \leftrightarrow Ba^{2+} + 2BrO_3$	5.5×10^{-6}
Bromuro	$CuBr \leftrightarrow Cu^+ + Br$	5.3×10^{-9}
	$PbBr_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2Br$	4.6×10^{-6}
	$Hg_2Br_2 \leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2Br$	1.3×10^{-22}
	$HgBr_2 \leftrightarrow Hg^{2+} + 2Br$	1.1×10^{-19}
	$AgBr \leftrightarrow Ag^+ + Br$	5.2×10^{-13}
	$TlBr \leftrightarrow Tl^+ + Br$	3.9×10^{-6}
Carbonato	$BaCO_3 \leftrightarrow Ba^{2+} + CO_32-$	5.1×10^{-9}
	$CdCO_3 \leftrightarrow Cd^{2+} + CO_32-$	5.2×10^{-12}
	$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_32-$	4.7×10^{-9}
	$CoCO_3 \leftrightarrow Co^{2+} + CO_32-$	8.0×10^{-13}
	$CuCO_3 \leftrightarrow Cu^{2+} + CO_32-$	2.5×10^{-10}
	$FeCO_3 \leftrightarrow Fe^{2+} + CO_32-$	3.5×10^{-11}
	$Li_2CO_3 \leftrightarrow 2Li^+ + CO_32-$	3.1×10^{-1}
	$PbCO_3 \leftrightarrow Pb^{2+} + CO_32-$	1.5×10^{-13}

Anión	Ecuación de equilibrio	Kps
Carbonato	$MgCO_3 \leftrightarrow Mg^{2+} + CO_32-$	2.1×10^{-20}
	$MnCO_3 \leftrightarrow Mn^{2+} + CO_32-$	8.8×10^{-11}
	$NiCO_3 \leftrightarrow Ni^{2+} + CO_32-$	1.4×10^{-7}
	$Hg_2CO_3 \leftrightarrow Hg_2^{2+} + CO_32-$	8.9×10^{-17}
	$Ag_2CO_3 \leftrightarrow 2Ag^+ + CO_32-$	8.2×10^{-12}
	$SrCO_3 \leftrightarrow Sr^{2+} + CO_32-$	7.0×10^{-10}
	$Tl_2CO_3 \leftrightarrow 2Tl^+ + CO_32-$	4.0×10^{-3}
	$ZnCO_3 \leftrightarrow Zn^{2+} + CO_32-$	2.0×10^{-10}
Cianuro	$BiOCl \leftrightarrow BiO^+ + Cl$	7.9×10^{-9}
	$CuCl \leftrightarrow Cu^+ + Cl$	3.2×10^{-7}
	$PbCl_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2Cl$	1.6×10^{-5}
Cloruro	$Hg_2Cl_2 \leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2Cl$	1.1×10^{-18}
	$HgCl_2 \leftrightarrow Hg^{2+} + 2Cl$	6.1×10^{-15}
	$AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl$	2.8×10^{-10}
	$TlCl \leftrightarrow Tl^+ + Cl$	1.8×10^{-4}
	$BaCrO_4 \leftrightarrow Ba^{2+} + CiO_42+$	8.5×10^{-11}
	$CaCrO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + CrO_42-$	7.1×10^{-4}
	$CuCrO_4 \leftrightarrow Cu^{2+} + CrO_42-$	3.6×10^{-6}
Cromato	$PbCrO_4 \leftrightarrow Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$	2.0×10^{-16}
	$Hg_2CrO_4 \leftrightarrow Hg_2^{2+} + CrO_42-$	2.0×10^{-9}
	$Ag_2CrO_4 \leftrightarrow 2Ag^+ + CrO_42-$	1.9×10^{-12}
	$SrCrO_4 \leftrightarrow Sr^{2+} + CrO_42-$	3.6×10^{-6}
	$Tl_2CrO_4 \leftrightarrow 2Tl^+ + CrO_42-$	9.8×10^{-13}
	$CuCN \leftrightarrow Cu^+ + CN$	1.0×10^{-11}
	$Hg_2(CN)_2 \leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2CN$	5.0×10^{-4}
	$AgCN \leftrightarrow Ag^+ + CN$	1.6×10^{-14}
Fluoruro	$BaF_2 \leftrightarrow Ba^{2+} + 2F$	2.4×10^{-5}
	$CaF_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F$	1.7×10^{-10}
	$LiF \leftrightarrow Li^+ + F$	5.0×10^{-3}
	$PbF_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2F$	4.0×10^{-8}
	$MgF_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + 2F$	8.0×10^{-8}

Anión	Ecuación de equilibrio	Kps
Fluoruro	$SrF_2 \leftrightarrow Sr^{2+} + 2F$	7.9×10^{-10}
	$ThF_4 \leftrightarrow Th^{4+} + 4F$	4.0×10^{-28}
Fosfato	$AlPO_4 \leftrightarrow Al^{3+} + PO_43-$	5.8×10^{-19}
	$Ba_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Ba^{2+} + 2PO_43-$	6.0×10^{-39}
	$BiPO_4 \leftrightarrow Bi^{3+} + PO_43-$	1.0×10^{-20}
	$Ca_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2PO_43-$	1.3×10^{-32}
	$FePO_4 \leftrightarrow Fe^{3+} + PO_43-$	1.5×10^{-18}
	$Pb_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Pb^{2+} + 2PO_43-$	8.0×10^{-43}
	$Li_3PO_4 \leftrightarrow 3Li^{+}+PO_43-$	3.2×10^{-13}
	$Mg_3(PO_4)_3 \leftrightarrow 3Mg^{2+} + 2PO_43-$	1.0×10^{-13}
	$MgNH_4PO_4 \leftrightarrow Mg^{2+} + NH_4^{+} + PO_43-$	2.6×10^{-13}
	$Mn_3(PO_4)_3 \leftrightarrow 3Mn^{2+} + 2PO_43-$	1.0×10^{-22}
	$Ag_3PO_4 \leftrightarrow 3Ag^{+} + PO_43-$	1.0×10^{-21}
	$Sr_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Sr^{2+} + 2PO_43-$	1.0×10^{-31}
	$Tl_3PO_4 \leftrightarrow 3Tl^{+} + PO_43-$	6.7×10^{-8}
	$Zn_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Zn^{2+} + 2PO_43-$	9.1×10^{-33}
Hexaciano ferrato (II)	$K_2Zn_3(Fe(CN)_6)_2 \leftrightarrow 2K^{+} + 3Zn^{2+} + 2Fe(CN)_64-$	1.0×10^{-95}
	$Ag_4(Fe(CN)_6) \leftrightarrow 4Ag^{+} + Fe(CN)_64-$	1.6×10^{-41}
Hexaciano ferrato (III)	$Ag_3Fe(CN)_6 \leftrightarrow 3Ag^{+}+Fe(CN)_63-$	1.0×10^{-22}
Hidróxido	$Al(OH)_3 \leftrightarrow Al^{3+} + 3OH$	5.0×10^{-33}
	$SbOOH \leftrightarrow SbO^{+} + OH$	1.0×10^{-17}
	$Be(OH)_2 \leftrightarrow Be^{2+} + 2OH$	7.0×10^{-22}
	$BiOOH \leftrightarrow BiO^{+} + OH$	1.0×10^{-12}
	$Cd(OH)_2 \leftrightarrow Cd^{2+} + 2OH$	2.0×10^{-14}
	$Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH$	5.5×10^{-6}
	$Ce(OH)_3 \leftrightarrow Ce^{3+} + 3OH$	2.0×10^{-20}
	$Cr(OH)_3 \leftrightarrow Cr^{3+} + 3OH$	7.0×10^{-31}

Anión	Ecuación de equilibrio	Kps
Hidróxido	$Cr(OH)_2 \leftrightarrow Cr^{2+} + 2OH$	1.0×10^{-17}
	$Co(OH)_3 \leftrightarrow Co^{3+} + 3OH$	1.0×10^{-43}
	$Co(OH)_2 \leftrightarrow Co^{2+} + 2OH$	2.5×10^{-16}
	$Cu(OH)_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2OH$	1.6×10^{-19}
	$Fe(OH)_3 \leftrightarrow Fe^{3+} + 3OH$	6.0×10^{-38}
	$Fe(OH)_2 \leftrightarrow Fe^{2+} + 2OH$	2.0×10^{-15}
	$Au(OH)_3 \leftrightarrow Au^{3+} + OH$	5.5×10^{-46}
	$Pb(OH)_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2OH$	4.2×10^{-15}
	$Mg(OH)_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH$	8.9×10^{-12}
	$Mn(OH)_2 \leftrightarrow Mn^{2+} + 2OH$	1.6×10^{-13}
	$Mn(OH)_3 \leftrightarrow Mn^{3+} + 3OH$	1.0×10^{-36}
	$Hg(OH)_2 \leftrightarrow Hg^{2+} + 2OH$	1.2×10^{-22}
	$Ni(OH)_2 \leftrightarrow Ni^{2+} + 2OH$	1.6×10^{-16}
	$Pd(OH)_2 \leftrightarrow Pd^{2+} + 2OH^{-}$	1.0×10^{-31}
	$Pt(OH)_2 \leftrightarrow Pt^{2+} + 2OH^{-}$	1.0×10^{-35}
	$Ag_2O + H_2O \leftrightarrow 2Ag^{+} + 2OH^{-}$	2.0×10^{-8}
	$Sn(OH)_2 \leftrightarrow Sn^{2+} + 2OH^{-}$	3.0×10^{-27}
	$Sn(OH)_4 \leftrightarrow Sn^{4+} + 4OH^{-}$	$\approx 10^{-57}$
	$TlOH \leftrightarrow Ti^{+} + OH^{-}$	6.3×10^{-1}
	$Zn(OH)_2 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2OH^{-}$	4.5×10^{-17}
Oxalato	$BaC_2O_4 \leftrightarrow Ba^{2+} + C_2O_42-$	1.5×10^{-8}
	$CdC_2O_4 \leftrightarrow Cd^{2+} + C_2O_42-$	2.8×10^{-8}
	$CaC_2O_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + C_2O_42-$	2.1×10^{-9}
	$CoC_2O_4 \leftrightarrow Co^{2+} + C_2O_42-$	4.0×10^{-8}
	$CuC_2O_4 \leftrightarrow Cu^{2+} + C_2O_42-$	3.0×10^{-8}
	$FeC_2O_4 \leftrightarrow Fe^{2+} + C_2O_42-$	2.0×10^{-7}
	$La_2(C_2O_4)_3 \leftrightarrow 2La^{3+} + 3C_2O_42-$	2.0×10^{-28}

Anión	Ecuación de equilibrio	Kps
Oxalato	$PbC_2O_4 \leftrightarrow Pb^{2+} + C_2O_42-$	8.3×10^{-12}
	$MgC_2O_4 \leftrightarrow Mg^{2+} + C_2O_42-$	8.6×10^{-5}
	$Mn_2(C_2O_4)_3 \leftrightarrow 2Mn^{2+} + 3C_2O_42-$	7.0×10^{-20}
	$MnC_2O_4 \leftrightarrow Mn^{2+} + C_2O_42-$	1.0×10^{-15}
	$Hg_2C_2O_4 \leftrightarrow Hg_2^{2+} + C_2O_42-$	1.0×10^{-13}
	$NiC_2O_4 \leftrightarrow Ni^{2+} + C_2O_42-$	4.0×10^{-10}
	$Ag_2C_2O_4 \leftrightarrow 2Ag^{+} + C_2O_42-$	1.0×10^{-11}
	$SrC_2O_4 \leftrightarrow Sr^{++} + C_2O_42-$	5.6×10^{-8}
	$ZnC_2O_4 \leftrightarrow Zn^{++} + C_2O_42-$	1.5×10^{-9}
Sulfato	$BaSO_4 \leftrightarrow Ba^{2+} + SO_42-$	1.5×10^{-9}
	$CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_42-$	2.4×10^{-5}
	$PbSO_4 \leftrightarrow Pb^{2+} + SO_42-$	1.3×10^{-8}
	$Hg_2SO_4 \leftrightarrow Hg_2^{2+} + SO_42-$	6.8×10^{-7}
	$RaSO_4 \leftrightarrow Ra^{2+} + SO_42-$	4.3×10^{-11}
	$Ag_2SO_4 \leftrightarrow 2Ag^{+} + SO_42-$	1.7×10^{-5}
	$SrSO_4 \leftrightarrow Sr^{2+} + SO_42-$	7.6×10^{-7}
	$Tl_2SO_4 \leftrightarrow 2Tl^{+} + SO_42-$	3.6×10^{-4}
Sulfito	$BaSO_3 \leftrightarrow Ba^{2+} + SO_32-$	6.0×10^{-5}
	$CaSO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_32-$	1.0×10^{-4}
	$Ag_2SO_3 \leftrightarrow 2Ag^{+} + SO_32-$	5.0×10^{-14}
Sulfuro	$Al_2S_3 \leftrightarrow 2Al^{3+} + 3S^{2-}$	2.0×10^{-7}
	$Bi_2S_3 \leftrightarrow 2Bi^{3+} + 3S^{2-}$	1.0×10^{-96}
	$CdS \leftrightarrow Cd^{2+} + S^{2-}$	7.0×10^{-27}
	$CoS \leftrightarrow Co^{2+} + S^{2-}$	5.0×10^{-22}
	$CuS \leftrightarrow Cu^{2+} + S^{2-}$	8.0×10^{-36}
	$Cu_2S \leftrightarrow 2Cu^{+} + S^{2-}$	1.2×10^{-49}
	$Fe_2S_3 \leftrightarrow 2Fe^{3+} + 3S^{2-}$	1.0×10^{-88}
	$FeS \leftrightarrow Fe^{2+} + S^{2-}$	3.0×10^{-17}
	$PbS \leftrightarrow Pb^{2+} + S^{2-}$	1.3×10^{-28}
	$MnS \leftrightarrow Mn^{2+} + S^{2-}$	1.0×10^{-11}
	$HgS \leftrightarrow Hg^{2+} + S^{2-}$	3.0×10^{-52}
	$Hg_2S \leftrightarrow Hg_2^{2+} + S2^{-}$	3.0×10^{-20}

Anión	Ecuación de equilibrio	Kps
Sulfuro	$NiS \leftrightarrow Ni^{2+} + S^{2-}$	2.0×10^{-22}
	$Ag_2S \leftrightarrow 2Ag^{+} + S^{2-}$	8.0×10^{-50}
	$Tl_2S \leftrightarrow 2Tl^{+} + S^{2-}$	1.2×10^{-24}
	$SnS_2 \leftrightarrow Sn^{4+} + 2S^{2-}$	1.0×10^{-70}
	$SnS \leftrightarrow Sn^{2+} + S^{2-}$	1.3×10^{-27}
	$ZnS \leftrightarrow Zn^{2+} + S^{2-}$	1.6×10^{-23}
Tiocianato	$CuSCN \leftrightarrow Cu^{+} + SCN^{-}$	4.0×10^{-14}
	$Hg_2(SCN)_2 \leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2SCN^{-}$	3.0×10^{-20}
	$AgSCN \leftrightarrow Ag^{+} + SCN^{-}$	1.0×10^{-12}
Tiosulfato	$BaS_2O_3 \leftrightarrow Ba^{2+} + S_2O_32-$	6.0×10^{-5}
Yodato	$Ba(IO_3)_2 \leftrightarrow Ba^{2+} + 2IO_3-$	1.3×10^{-9}
	$Ca(IO_3)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2IO_3-$	6.0×10^{-7}
	$Ce(IO_3)_3 \leftrightarrow Ce^{3+} + 3IO_3-$	3.2×10^{-10}
	$Cu(IO_3)_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2IO_3-$	3.0×10^{-8}
	$Pb(IO_3)_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2IO_3-$	2.6×10^{-13}
	$Hg(IO_3)_2 \leftrightarrow Hg^{2+} + 2IO_3-$	3.0×10^{-13}
	$Hg_2(IO_3)_2 \leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2IO_3-$	2.5×10^{-14}
	$Ni(IO_3)_2 \leftrightarrow Ni^{2+} + 2IO_3-$	1.4×10^{-8}
	$AgIO_3 \leftrightarrow Ag^{+} + IO_3-$	3.0×10^{-8}
	$Sr(IO_3)_2 \leftrightarrow Sr^{2+} + 2IO_3-$	3.3×10^{-7}
	$TlIO_3 \leftrightarrow Tl^{+} + IO_3-$	3.0×10^{-6}
	$Zn(IO_3)_2 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2IO_3-$	2.0×10^{-8}
Yoduro	$CuI \leftrightarrow Cu^{+} + I^{-}$	1.0×10^{-12}
	$PbI_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2I^{-}$	8.3×10^{-9}
	$HgI_2 \leftrightarrow Hg^{2+} + 2I^{-}$	2.5×10^{-26}
	$Hg_2I_2 \leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2I^{-}$	4.5×10^{-29}
	$AgI \leftrightarrow Ag^{+} + I^{-}$	8.5×10^{-17}
	$TlI \leftrightarrow Tl^{+} + I^{-}$	6.5×10^{-8}

Referencias

1. Bard, Allen J., (1970), Equilibrio Químico, México, Ediciones del Castillo S.A.
2. Ander-Sonessa, (1998), Principios de Química Introducción a los Conceptos Teóricos, México, Editorial Limusa.

G. Sistema internacional de unidades y equivalencias

Magnitud básica	Unidad básica	Símbolo en SI	Definición	Constantes universales en las que se basan
LONGITUD	metro	m	Distancia que la luz recorre en 1/299 729 458 de un segundo.	
MASA	kilogramo	kg	Equivale a la relación exacta *h* [kg m2 s-1], donde depende a su vez de la definición del metro y el segundo.	Constante de Planck h = 6.6260704x10−34[$J \cdot s$]
TIEMPO	segundo	s	Duración de 9 192 631 770 periodos de la radiación correspondiente a la transición entre dos niveles híper finos del átomo cesio-133.	
CORRIENTE ELÉCTRICA	amperio	A	Intensidad de la corriente que cuando fluye entre dos conductores paralelos de longitud infinita, de sección transversal despreciable, separados por 1 [m] en el vacío, produce una fuerza entre los dos conductores de 2 x 10-7 Newton por metro de longitud.	Carga fundamental e=1.602176634x10-19 [A s]
TEMPERATURA	temperatura	K	Un kelvin [K] equivale al cambio de temperatura termodinámica que da lugar a un cambio en la energía térmica, kT, de 1.380 649 ×10–23, cuando se expresa en la unidad [J·K-1], igual a [kg m2·s-2·K-1]	Constante de Boltzmann k = 1.380 649 × 10-23 [J/K]

Magnitud básica	Unidad básica	Símbolo en SI	Definición	Constantes universales en las que se basan
CANTIDAD DE SUSTANCIA	mol	mol	Cantidad de sustancia de un sistema que contiene 6.022 140 76 × 1023 entidades elementales especificadas. Es decir, la constante de Avogadro (NA), es el factor de conversión entre la magnitud cantidad de sustancia entidades. (cuya unidad es el mol) y la magnitud conteo de entidades.	Constante de Avogadro NA= 6.022 140 76 × 1023 [mol-1]
INTENSIDAD LUMINOSA	candela	cd	Intensidad luminosa en una dirección dada, de una fuente que emite radiación monocromática con una frecuencia de 540 x 10 12 Hertz y que tiene una intensidad de radiación en esa dirección de 1/683 watts por estereorradián.	

Magnitud derivada	Nombre de la unidad derivada o unidades básicas	Símbolo de la unidad derivada	Expresión en función de otras unidades
ÁREA	metro cuadrado	-	m^2
VOLUMEN	metro cúbico	-	m^3
VELOCIDAD	metro por segundo	-	m/s
ACELERACIÓN	metro por segundo al cuadrado	-	m/s^2
CANTIDAD DE MOVIMIENTO	kilogramo por metro por segundo		kg m/s
DENSIDAD	kilogramo por metro cubico	-	kg/m^3
FRECUENCIA	hercio	Hz	1/s
FUERZA	Newton	N	$kg\ m/s^2$
PRESIÓN	Pascal	Pa	$N/m^2 = kg/m\ s^2$
POTENCIA	Watt	W	$J/s = kg\ m^2/s^3$
ENERGÍA	Joule	J	$N\ m = kg\ m^2/s^2$
CARGA ELÉCTRICA	Coulomb	C	A s
DIFERENCIA DE POTENCIAL ELÉCTRICO	Voltio	V	$J/C = kg\ m^2/A\ s^3$
CAPACIDAD ELÉCTRICA	Faradio	F	$C/V = A^2 s^4 / kg\ m^2$
CONDUCTANCIA ELÉCTRICA	Siemens	S	$A/V = A^2 s^3 / kg\ m^2$
INDUCCIÓN MAGNÉTICA	Tesla	T	$N / A\ m = kg / A\ s^2$

H. Múltiplos y submúltiplos de las unidades SI

Factor	Nombre	Símbolo
10^{24}	yotta	Y
10^{21}	zetta	Z
10^{18}	exa	E
10^{15}	peta	P
10^{12}	tera	T
10^{9}	giga	G
10^{6}	mega	M
10^{3}	kilo	K
10^{2}	hecto	H
10^{1}	deca	da

Factor	Nombre	Símbolo
10^{-1}	deci	d
10^{-1}	centi	c
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	micro	µ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p
10^{-15}	femto	f
10^{-18}	atto	a
10^{-21}	zepto	z
10^{-24}	yocto	y

I. Normas ortográficas relativas a los símbolos

Los símbolos de las unidades son entidades matemáticas, no abreviaturas. Por lo que deben escribirse siempre como están establecidos.

Se sugiere seguir las siguientes reglas ortográficas:

- Los símbolos de las unidades van en letra recta (no en cursiva) independientemente del tipo de letra empleada en el texto adyacente. Esto permite diferenciarlos de las variables.
- Los prefijos forman parte de la unidad; precede al símbolo que tiene la unidad en ausencia de prefijo y sin espacio intermedio. Un prefijo nunca se usa solo y nunca se aplica más de un prefijo en una sola unidad.
- Los prefijos de los submúltiplos y múltiplos hasta kilo [k] se escriben con minúscula (es incorrecto «Kg» con mayúscula); a partir de mega [M] los prefijos van en mayúscula.
- Los símbolos se escriben en minúsculas excepto si derivan de un nombre propio, en cuyo caso la primera letra es mayúscula (como W de Watt o Wb de Weber). Como excepción se permite el uso de la letra «L» como símbolo del litro para evitar la confusión con el número 1.
- El valor numérico y el símbolo de las unidades deben ir separados por un espacio y no deben quedar en líneas diferentes. Ejemplo: «20 m» es correcto.
- Los símbolos no se pluralizan y no van seguidos de un punto, salvo al final de una frase.
- No se permite emplear abreviaturas en lugar de los símbolos y nombres de las unidades. Por ejemplo, mps (en vez de «metro por segundo» o «m/s»). De esta forma se evitan equivocaciones respecto a los valores de las magnitudes.
- No se pueden mezclar símbolos de unidades con nombres de unidades en una misma expresión, pues los nombres no son entidades matemáticas y los símbolos sí. Por ejemplo: son correctos «30 kHz», «treinta kilohercios» y «30 kilohercios»; es incorrecto «treinta kHz».

- Los nombres de las unidades son nombres comunes, incluso si derivan de un nombre propio; por lo tanto, no se escriben con mayúscula excepto al principio de un enunciado. Ejemplo: «Expresar en newtons.» es correcto; «Expresar en Newtons.» es incorrecto. Téngase en cuenta también que los nombres de las unidades son nombres comunes que deben seguir todas las reglas gramaticales, por lo que sí se pluralizan (así tenemos pascales, vatios y julios).
- En nombres de las unidades de temperatura como grado Celsius [°C] o grado Fahrenheit [°F], puesto que la unidad es el grado, seguido por un atributo que es el nombre propio de quien ideó la escala, dichos apellidos van en mayúsculas. En estos casos la unidad es una palabra compuesta donde «grado» es un nombre común y el apellido la modifica. En el caso de la temperatura en kelvin, la unidad es «kelvin» [K] y no «grado Kelvin» [°K], por lo que en este caso el nombre va con minúscula inicial como si fuera un nombre común, aunque el símbolo de la unidad es en mayúscula por derivar de un nombre propio.

Referencias

1. Young Hugh D. y Roger A., (2009), Física Universitaria con Física Moderna volumen 2, (12va ed.), México, Pearson Educación.
2. Thompson, A.; Taylor, B. N. (July 2008). «NIST Guide to SI Units — Rules and Style Conventions». National Institute of Standards and Technology.
3. Centro Español de Metrología, Revisión de SI, 28 de febrero de 2018. NIPO: 067180021.

J. Constantes físicas

Constante	Símbolo	Magnitud
Aceleración de la gravedad en la tierra	g	9.80665 [m/s2]
Carga eléctrica fundamental	q	1.602176x10-19 [C]
Cero absoluto de temperatura		-273.15 °C
Constante de Avogadro	NA	6.0221x1023 [1/mol]
Constante de Boltzmann	KB	1.380650x10-23 [J/K]
Constante de Coulomb	KC	9x10 9 [N m2/C2]
Constante de Faraday	F	96485.3399 [C/mol]
Constante de gravitación universal	G	6.674x10-11 [m3/ kg s2]
Constante de Planck	h	6.62607015x10-34 [J s]
Constante de Rydberg	RH	10 973 732 [1/m]
	RHc	3.289842x1015 [Hz]
	RHhc	13.6057 [eV]
Velocidad de la luz en el vacío	c	299 792 458 [m/s]
Viscosidad dinámica del aire a 298.15 [K] y101.325 [kPa]	ηaire	1.849x10-5 [kg/m s]

Constante	Símbolo	Magnitud
Constante universal de los gases ideales	R	8.314472 [J / K mol]
Densidad del aire a 298.15 [K] y 101.325 [kPa]	φaire	1.184 [kg/m3]
Electrón volt	eV	1.602176x10-19 [J]
Logaritmo base natural	e	2.718281828
Masa del electrón	me	9.109382 x10-31 [kg]
Masa del protón	mp	1.6726×10^{-27} [kg]
Permeabilidad magnética en el vacío	μ_0	4 π × 10-7 [N / A2] =
		1.257x10-6 [Tm/A]
Pi	π	3.141592654
Presión al nivel del mar	---	101 325 [Pa]
Primera constante de radiación	$2hc^2$	3.74178x10-16 [m2 W]
Radio de Bohr	RB	5.2918 × 10-11 [m]

K. Factores unitarios de conversión de unidades

Conversión de unidades en diferentes sistemas métricos
Longitud
1 [m] = 3.28084 [ft] = 39.3701 [in]
1 [in] = 2.54 [cm]
Masa
1 [kg] = 2.20462 [lb]
Energía
1 [kJ] = 10^3 [m^3 Pa] = 10^4 [bar cm^3] = 9871.67 [atm cm^3] = 239.01 [cal] = 0.94845 [BTU]
Presión
1 [bar] = 100 [kPa] = 0.1 [MPa] = 0.986923 [atm] = 14.5038 [psia] = 1.0197 [kgf/cm^2] = 750.062 [mmHg] = 401.8 [in H_2O]
1 [atm] = 101.325 [kPa] = 760 [mmHg] = 0.101325 [MPa]
Potencia
1 [kW] = 1[kJ/s] = 3414.4 [Btu/h] = 1.341 [HP] = 860.4 [kcal/h] = 737 [lb ft/s]
Constante universal de los gases
R = 8.314 [J/K mol] = 83.14 [bar cm^3/K mol] = 1.987 [cal/K mol] = 82.06 [atm cm^3/K mol]
Volumen
1[m^3] =1000 [l] = 35.3147 [ft^3] = 264.17 [gal]

Referencias

1. Young Hugh D. y Roger A., (2009), Física Universitaria con Física Moderna volumen 2, (12va ed.), México, Pearson Educación.
2. Ander-Sonessa, (1998), Principios de Química Introducción a los Conceptos Teóricos, México, Editorial Limusa.
3. Thompson, A.; Taylor, B. N. (July 2008). «NIST Guide to SI Units — Rules and Style Conventions». National Institute of Standards and Technology.
4. ÇENGEL, Yunus A. y John M. CIMBALA, “Mecánica de fluidos: Fundamentos y aplicaciones”, 1ª edición, McGraw-Hill, 2006. Tabla 9.
5. Fundamental Physical Constants: Speed of light in vacuum; c, c0. physics.nist.gov.

L. Propiedades del agua saturada (líquido-vapor): tabla de presiones

		Volumen especifico		Energía interna		Entalpía			Entropía	
		m^3 / kg		kJ / kg		kJ / kg			kJ / kg K	
		Liquido	Vapor	Liquido	Vapor	Liquido	Vapor	Vapor	Liquido	Vapor
Presión	Temp,	sat,	sat,	sat,	sat,	sat,	vaporiz,	sat,	sat,	sat,
bar	°C	vf x 10^3	vg	uf	Ug	hf	hfg	hg	sf	sg
0,04	28,96	1,0040	34,800	121,45	2415,2	121,46	2432,9	2554,4	0,4226	8,4746
0,06	36,16	1,0064	23,739	151,53	2425,0	151,53	2415,9	2567,4	0,5210	8,3304
0,08	41,51	1,0084	18,103	173,87	2432,2	173,88	2403,1	2577,0	0,5926	8,2287
0,10	45,81	1,0102	14,674	191,82	2437,9	191,83	2392,8	2584,7	0,6493	8,1502
0,20	60,06	1,0172	7,649	251,38	2456,7	251,40	2358,3	2609,7	0,8320	7,9085
0,30	69,10	1,0223	5,229	289,20	2468,4	289,23	2336,1	2625,3	0,9439	7,7686
0,40	75,87	1,0265	3,993	317,53	2477,0	317,58	2319,2	2636,8	1,0259	7,6700
0,50	81,33	1,0300	3,240	340,44	2483,9	340,49	2305,4	2645,9	1,0910	7,5939
0,60	85,94	1,0331	2,732	359,79	2489,6	359,86	2293,6	2653,5	1,1453	7,5320
0,70	89,95	1,0360	2,365	376,63	2494,5	376,70	2283,3	2660,0	1,1919	7,4797
0,80	93,50	1,0380	2,087	391,58	2498,8	391,66	2274,1	2665,8	1,2329	7,4346
0,90	96,71	1,0410	1,869	405,06	2502,6	405,15	2265,7	2670,9	1,2695	7,3949
1,00	99,63	1,0432	1,694	417,36	2506,1	417,46	2258,0	2675,5	1,3026	7,3594
1,50	111,4	1,0528	1,159	466,94	2519,7	467,11	2226,5	2693,6	1,4336	7,2233
2,00	120,2	1,0605	0,8857	504,49	2529,5	504,70	2201,9	2706,7	1,5301	7,1271
2,50	127,4	1,0672	0,7187	535,10	2537,2	535,37	2181,5	2716,9	1,6072	7,0527
3,00	133,6	1,0732	0,6058	561,15	2543,6	561,47	2163,8	2725,3	1,6718	6,9919
3,50	138,9	1,0786	0,5243	583,95	2546,9	584,33	2148,1	2732,4	1,7275	6,9405
4,00	143,6	1,0836	0,4625	604,31	2553,6	604,74	2133,8	2738,6	1,7766	6,8959
4,50	147,9	1,0882	0,4140	622,25	2557,6	623,25	2120,7	2743,9	1,8207	6,8565
5,00	151,9	1,0926	0,3749	639,68	2561,2	640,23	2108,5	2748,7	1,8607	6,8212
6,00	158,9	1,1006	0,3157	669,90	2567,4	670,56	2086,3	2756,8	1,9312	6,7600
7,00	165,0	1,1080	0,2729	696,44	2572,5	697,22	2066,3	2763,5	1,9922	6,7080
8,00	170,4	1,1148	0,2404	720,22	2576,8	721,11	2048,0	2769,1	2,0462	6,6628
9,00	175,4	1,1212	0,2150	741,83	2580,5	742,83	2031,1	2773,9	2,0946	6,6226
10,0	179,9	1,1273	0,1944	761,68	2583,6	762,81	2015,3	2778,1	2,1387	6,5863
15,0	198,3	1,1539	0,1318	843,16	2594,5	844,84	1947,3	2792,2	2,3150	6,4448
20,0	212,4	1,1767	0,09963	906,44	2600,3	908,79	1890,7	2799,5	2,4474	6,3409
25,0	224,0	1,1973	0,07998	959,11	2603,1	962,11	1841,0	2803,1	2,5547	6,2575
30,0	233,9	1,2165	0,06668	1004,8	2604,1	1008,4	1795,7	2804,2	2,6457	6,1869
35,0	242,6	1,2347	0,05707	1045,4	2603,7	1049,8	1753,7	2803,4	2,7253	6,1253
40,0	250,4	1,2522	0,04978	1082,3	2602,3	1087,3	1714,1	2801,4	2,7964	6,0701
45,0	257,5	1,2692	0,04406	1116,2	2600,1	1121,9	1676,4	2798,3	2,8610	6,0199
50,0	264,0	1,2859	0,03944	1147,8	2597,1	1154,2	1640,1	2794,3	2,9202	5,9734
60,0	275,6	1,3187	0,03244	1205,4	2589,7	1213,4	1571,0	2784,3	3,0267	5,8892
70,0	285,9	1,3513	0,02737	1257,6	2580,5	1267,0	1505,1	2772,1	3,1211	5,8133
80,0	295,1	1,3842	0,02352	1305,6	2569,8	1316,6	1441,3	2758,0	3,2068	5,7432
90,0	303,4	1,4178	0,02048	1350,5	2557,8	1363,3	1378,9	2742,1	3,2858	5,6772
100	311,1	1,4524	0,01803	1393,0	2544,4	1407,6	1317,1	2724,7	3,3596	5,6141
110	318,2	1,4886	0,01599	1433,7	2529,8	1450,1	1255,5	2705,6	3,4295	5,5527
120	324,8	1,5267	0,01426	1473,0	2513,7	1491,3	1193,6	2684,9	3,4962	5,4924
130	330,9	1,5671	0,01278	1511,1	2496,1	1531,5	1130,7	2662,2	3,5606	5,4323
140	336,8	1,6107	0,01149	1548,6	2476,8	1571,1	1066,5	2637,6	3,6232	5,3717
150	342,2	1,6581	0,01034	1585,6	2455,5	1610,5	1000,0	2610,5	3,6848	5,3098
160	347,4	1,7107	0,009306	1622,7	2431,7	1650,1	930,6	2580,6	3,7461	5,2455
170	352,4	1,7702	0,008364	1660,2	2405,0	1690,3	856,9	2547,2	3,8079	5,1777
180	357,1	1,8397	0,007489	1698,9	2374,3	1732,0	777,1	2509,1	3,8715	5,1044
190	361,5	1,9243	0,006657	1739,9	2338,1	1776,5	688,0	2464,5	3,9388	5,0228
200	365,8	2,036	0,005834	1785,6	2293,0	1826,3	583,4	2409,7	4,0139	4,9269
220,9	374,1	3,155	0,003155	2029,6	2029,6	2099,3	0	2099,3	4,4298	4,4298

M. Propiedades del agua saturada (líquido-vapor): tabla de temperaturas

		Volumen especifico		Energía interna		Entalpía			Entropía	
		m^3 / kg		kJ / kg		kJ / kg			kJ / kg K	
		Liquido	Vapor	Liquido	Vapor	Liquido	Vapor	Vapor	Liquido	Vapor
Temp,	Presión	sat,	sat,	sat,	sat,	sat,	vaporiz,	sat,	sat,	sat,
°C	bar	$v_f \times 10^3$	v_g	u_f	U_g	h_f	h_{fg}	h_g	s_f	s_g
0,01	0,00611	1,0002	206,136	0,00	2375,3	0,01	2501,3	2501,4	0,0000	9,1562
4	0,00813	1,0001	157,232	16,77	2380,9	16,78	2491,9	2508,7	0,0610	9,0514
5	0,00872	1,0001	147,120	20,97	2382,3	20,98	2489,6	2510,6	0,0761	9,0257
6	0,00935	1,0001	137,734	25,19	2383,6	25,20	2487,2	2512,4	0,0912	9,0003
8	0,01072	1,0002	120,917	33,59	2386,4	33,60	2482,5	2516,1	0,1212	8,9501
10	0,01228	1,0004	106,379	42,00	2389,2	42,01	2477,7	2519,8	0,1510	8,9008
11	0,01312	1,0004	99,857	46,20	2390,5	46,20	2475,4	2521,6	0,1658	8,8765
12	0,01402	1,0005	93,784	50,41	2391,9	50,41	2473,0	2523,4	0,1806	8,8524
13	0,01497	1,0007	88,124	54,60	2393,3	54,60	2470,7	2525,3	0,1953	8,8285
14	0,01598	1,0008	82,848	58,79	2394,7	58,80	2468,3	2527,1	0,2099	8,8048
15	0,01705	1,0009	77,926	62,99	2396,1	62,99	2465,9	2528,9	0,2245	8,7814
16	0,01818	1,0011	73,333	67,18	2397,4	67,19	2463,6	2530,8	0,2390	8,7582
17	0,01938	1,0012	69,044	71,38	2398,8	71,38	2461,2	2532,6	0,2535	8,7351
18	0,02064	1,0014	65,038	75,57	2400,2	75,58	2458,8	2534,4	0,2679	8,7123
19	0,02198	1,0016	61,293	79,76	2401,6	79,77	2456,5	2536,2	0,2823	8,6897
20	0,02339	1,0018	57,791	83,95	2402,9	83,96	2454,1	2538,1	0,2966	8,6672
21	0,02487	1,0020	54,514	88,14	2404,3	88,14	2451,8	2539,9	0,3109	8,6450
22	0,02645	1,0022	51,447	92,32	2405,7	92,33	2449,4	2541,7	0,3251	8,6229
23	0,02810	1,0024	48,574	96,51	2407,0	96,52	2447,0	2543,5	0,3393	8,6011
24	0,02985	1,0027	45,883	100,70	2408,4	100,70	2444,7	2545,4	0,3534	8,5794
25	0,03169	1,0029	43,360	104,88	2409,8	104,89	2442,3	2547,2	0,3674	8,5580
26	0,03363	1,0032	40,994	109,06	2411 ,1	109,07	2439,9	2549,0	0,3814	8,5367
27	0,03567	1,0035	38,774	113,25	2412,5	113,25	2437,6	2550,8	0,3954	8,5156
28	0,03782	1,0037	36,690	117,42	2413,9	11 7,43	2435,2	2552,6	0,4093	8,4946
29	0,04008	1,0040	34,733	121,60	2415,2	121,61	2432,8	2554,S	0,4231	8,4739
30	0,04246	1,0043	32,894	125,78	2416,6	125,79	2430,5	2556,3	0,4369	8,4533
31	0,04496	1,0046	31,165	129,96	2418,0	129,97	2428,1	2558,1	0,4507	8,4329
32	0,04759	1,0050	29,540	134,14	2419,3	134,15	2425,7	2559,9	0,4644	8,4127
33	0,05034	1,0053	28,011	138,32	2420,7	138,33	2423,4	2561,7	0,4781	8,3927
34	0,05324	1,0056	26,571	142,50	2422,0	142,50	2421,0	2563,5	0,4917	8,3728
35	0,05628	1,0060	25,216	146,67	2423,4	146,68	2418,6	2565,3	0,5053	8,3531
36	0,05947	1,0063	23,940	150,85	2424,7	150,86	2416,2	2567,1	0,5188	8,3336
38	0,06632	1,0071	21,602	159,20	2427,4	159,21	2411,5	2570,7	0,5458	8,2950
40	0,07384	1,0078	19,523	167,56	2430,1	167,57	2406,7	2574,3	0,5725	8,2570
45	0,09593	1,0099	15,258	188,44	2436,8	188,45	2394,8	2583,2	0,6387	8,1648
50	0,1235	1,0121	12,032	209,32	2443,5	209,33	2382,7	2592,1	,7038	8,0763
55	0,1576	1,0146	9,568	230,21	2450,1	230,23	2370,7	2600,9	,7679	7,9913
60	0,1994	1,0172	7,671	251,11	2456,6	251,13	2358,5	2609,6	,8312	7,9096
65	0,2503	1,0199	6,197	272,02	2463,1	272,06	2346,2	2618,3	,8935	7,8310
70	0,3119	1,0228	5,042	292,95	2469,6	292,98	2333,8	2626,8	,9549	7,7553
75	0,3858	1,0259	4,131	313,90	2475,9	313,93	2321,4	2635,3	1,0155	7,6824
80	0,4739	1,0291	3,407	334,86	2482,2	334,91	2308,8	2643,7	1,0753	7,6122
85	0,5783	1,0325	2,828	355,84	2488,4	355,90	2296,0	2651,9	1,1343	7,5445
90	0,7014	1,0360	2,361	376,85	2494,5	376,92	2283,2	2660,1	1,1 925	7,4791
95	0,8455	1,0397	1,982	397,88	2500,6	397,96	2270,2	2668,1	1,2500	7,4159
100	1,014	1,0435	1,673	418,94	2506,5	419,04	2257,0	2676,1	1,3069	7,3549
110	1,433	1,0516	1,210	461,14	2518,1	461,30	2230,2	2691,5	1,4185	7,2387
120	1,985	1,0603	0,8919	503,50	2529,3	503,71	2202,6	2706,3	1,5276	7,1296
130	2,701	1,0697	0,6685	546,02	2539,9	546,31	2174,2	2720,5	1,6344	7,0269
140	3,613	1,0797	0,5089	588,74	2550,0	589,13	2144,7	2733,9	1,7391	6,9299
150	4,758	1,0905	0,3928	631,68	2559,5	632,20	2114,3	2746,5	1,8418	6,8379
160	6,178	1,1020	0,3071	674,86	2568,4	675,55	2082,6	2758,1	1, 9427	6,7502
170	7,917	1,1143	0,2428	718,33	2576,5	719,21	2049,5	2768,7	2,0419	6,6663
180	10,02	1,1274	0,1941	762,09	2583,7	763,22	2015,0	2778,2	2,1396	6,5857
190	12,54	1,1414	0,1565	806,19	2590,0	807,62	1978,8	2786,4	2,2359	6,5079
200	15,54	1,1565	0,1274	850,65	2595,3	852,45	1940,7	2793,2	2,3309	6,4323
210	19,06	1,1726	0,1044	895,53	2599,5	897,76	1900,7	2798,5	2,4248	6,3585
220	23,18	1,1900	0,08619	940,87	2602,4	943,62	1858,5	2802,1	2,5178	6,2861
230	27,95	1,2088	0,07158	986,74	2603,9	990,12	1813,8	2804,0	2,6099	6,2146
240	33,44	1,2291	0,05976	1033,2	2604,0	1037,3	1766,5	2803,8	2,7015	6,1437

		Volumen especifico		Energía interna		Entalpía			Entropía	
		m³ / kg		kJ / kg		kJ / kg			kJ / kg K	
		Liquido	Vapor	Liquido	Vapor	Liquido	Vapor	Vapor	Liquido	Vapor
Temp,	Presión	sat,	sat,	sat,	sat,	sat,	vaporiz,	sat,	sat,	sat,
°C	bar	v_f x 10^3	v_g	u_f	U_g	h_f	h_{fg}	h_g	s_f	s_g
250	39,73	1,2512	0,05013	1080,4	2602,4	1085,4	1716,2	2801,5	2,7927	6,0730
260	46,88	1,2755	0,04221	1128,4	2599,0	1134,4	1662,5	2796,6	2,8838	6,0019
270	54,99	1,3023	0,03564	1177,4	2593,7	1184,5	1605,2	2789,7	2,9751	5,9301
280	64,12	1,3321	0,03017	1227,5	2586,1	1236,0	1543,6	2779,6	3,0668	5,8571
290	74,36	1,3656	0,02557	1278,9	2576,0	1289,1	1477,1	2766,2	3,1594	5,7821
300	85,81	1,4036	0,02167	1332,0	2563,0	1344,0	1404,9	2749,0	3,2534	5,7045
320	112,7	1,4988	0,01549	1444,6	2525,5	1461,5	1238,6	2700,1	3,4480	5,5362
340	145,9	1,6379	0,01080	1570,3	2464,6	1594,2	1027,9	2622,0	3,6594	5,3357
360	186,5	1,8925	0,006945	1725,2	2351,5	1760,5	720,5	2481,0	3,9147	5,0526
374,14	220,9	3,155	0,003155	2029,6	2029,6	2099,3	0	2099,3	4,4298	4,4298

N. Propiedades del agua, vapor sobrecalentado.

T	*v*	*u*	*h*	s
°C	*m³/kg*	kJ / kg	kJ / kg	kJ / kg K
	P = 0,06 bar = 0,006 MPa (Tsat = 36,16°C)			
Sat,	23,739	2425,0	2567,4	8,3304
80	27,132	2487,3	2650,1	8,5804
120	30,219	2544,7	2726,0	8,7840
160	33,302	2602,7	2802,5	8,9693
200	36,383	2661,4	2879,7	9,1398
240	39,462	2721,0	2957,8	9,2982
280	42,540	2781,5	3036,8	9,4464
320	45,618	2843,0	3116,7	9,5859
360	48,696	2905,5	3197,7	9,7180
400	51,774	2969,0	3279,6	9,8435
440	54,851	3033,5	3362,6	9,9633
500	59,467	3132,3	3489,1	10,1336

v	u	h	s
m³/kg	kJ / kg	kJ / kg	kJ / kg K
p = 0,35 bar = 0,035 MPa (Tsat = 72,69°C)			
4,526	2473,0	2631,4	7,7158
4,625	2483,7	2645,6	7,7564
5,163	2542,4	2723,1	7,9644
5,696	2601,2	2800,6	8,1519
6,228	2660,4	2878,4	8,3237
6,758	2720,3	2956,8	8,4828
7,287	2780,9	3036,0	8,6314
7,815	2842,5	3116,1	8,7712
8,344	2905,1	3197,1	8,9034
8,872	2968,6	3279,2	9,0291
9,400	3033,2	3362,2	9,1490
10,192	3132,1	3488,8	9,3194

	p = 0,70 bar = 0,07 MPa (Tsat = 89,95°C)			
Sat	2,365	2494,5	2660,0	7,4797
100	2,434	2509,7	2680,0	7,5341
120	2,571	2539,7	2719,6	7,6375
160	2,841	2599,4	2798,2	7,8279
200	3,108	2659,1	2876,7	8,0012
240	3,374	2719,3	2955,5	8,1611
280	3,640	2780,2	3035,0	8,3162
320	3,905	2842,0	3115,3	8,4504
360	4,170	2904,6	3196,5	8,5828
400	4,434	2968,2	3278,6	8,7086
440	4,698	3032,9	3361,8	8,8286
500	5,095	3131,8	3488,5	8,9991

p = 1,0 bar = 0,10 MPa (Tsat = 99,63°C)			
1,694	2506,1	2675,5	7,3594
1,696	2506,7	2676,2	7,3614
1,793	2537,3	2716,6	7,4668
1,984	2597,8	2796,2	7,6597
2,172	2658,1	2875,3	7,8343
2,359	2718,5	2954,5	7,9949
2,546	2779,6	3034,2	8,1445
2,732	2841,5	3114,6	8,2849
2,917	2904,2	3195,9	8,4175
3,103	2967,9	3278,2	8,5435
3,288	3032,6	3361,4	8,6636
3,565	3131,6	3488,1	8,8342

T	v	u	h	s
°C	m³/kg	kJ / kg	kJ / kg	kJ / kg K

	p = 1,5 bar = 0,15 MPa (Tsat = 111 ,37°C)			
Sat,	1,159	2519,7	2693,6	7,2233
120	1,188	2533,3	2711,4	7,2693
160	1,317	2595,2	2792,8	7,4665
200	1,444	2656,2	2872,9	7,6433
240	1,570	2717,2	2952,7	7,8052
280	1,695	2778,6	3032,8	7,9555
320	1,819	2840,6	3113,5	8,0964
360	1,943	2903,5	3195,0	8,2293
400	2,067	2967,3	3277,4	8,3555
440	2,191	3032,1	3360,7	8,4757
500	2,376	3131,2	3487,6	8,6466
600	2,685	3301,7	3704,3	8,9101

	p = 5,0 bar = 0,50 MPa (Tsat = 151,86°C)			
Sat	0,3749	2561,2	2748,7	6,8213
180	0,4045	2609,7	2812,0	6,9656
200	0,4249	2642,9	2855,4	7,0592
240	0,4646	2707,6	2939,9	7,2307
280	0,5034	2771,2	3022,9	7,3865
320	0,5416	2834,7	3105,6	7,5308
360	0,5796	2898,7	3188,4	7,6660
400	0,6173	2963,2	3271,9	7,7938
440	0,6548	3028,6	3356,0	7,9152
500	0,7109	3128,4	3483,9	8,0873
600	0,8041	3299,6	3701,7	8,3522
700	0,8969	3477,5	3925,9	8,5952

	p = 10,0 bar = 1,0 MPa (Tsat = 179,91 0c)			
Sat	0,1944	2583,6	2778,1	6,5865
200	0,2060	2621,9	2827,9	6,6940
240	0,2275	2692,9	2920,4	6,8817
280	0,2480	2760,2	3008,2	7,0465
320	0,2678	2826,1	3093,9	7,1962
360	0,2873	2891,6	3178,9	7,3349
400	0,3066	2957,3	3263,9	7,4651
440	0,3257	3023,6	3349,3	7,5883
500	0,3541	3124,4	3478,5	7,7622
540	0,3729	3192,6	3565,6	7,8720
600	0,4011	3296,8	3697,9	8,0290
640	0,4198	3367,4	3787,2	8,1290

	p = 20,0 bar = 2,0 MPa (Tsat = 212,42°C)			
Sat	0,0996	2600,3	2799,5	6,3409
240	0,1085	2659,6	2876,5	6,4952
280	0,1200	2736,4	2976,4	6,6828
320	0,1308	2807,9	3069,5	6,8452
360	0,1411	2877,0	3159,3	6,9917
400	0,1512	2945,2	3247,6	7,1271
440	0,1611	3013,4	3335,5	7,2540
500	0,1757	3116,2	3467,6	7,4317
540	0,1853	3185,6	3556,1	7,5434
600	0,1996	3290,9	3690,1	7,7024
640	0,2091	3362,2	3780,4	7,8035
700	0,2232	3470,9	3917,4	7,9487

v	u	h	s
m³/kg	kJ / kg	kJ / kg	kJ / kg K

p = 3,0 bar = 0,30 MPa (Tsat = 133,55°C)			
0,606	2543,6	2725,3	6,9919
0,651	2587,1	2782,3	7,1276
0,716	2650,7	2865,5	7,3115
0,781	2713,1	2947,3	7,4774
0,844	2775,4	3028,6	7,6299
0,907	2838,1	3110,1	7,7722
0,969	2901,4	3192,2	7,9061
1,032	2965,6	3275,0	8,0330
1,094	3030,6	3358,7	8,1538
1,187	3130,0	3486,0	8,3251
1,341	3300,8	3703,2	8,5892

p = 7,0 bar = 0,70 MPa (Tsat = 164,97°C)			
0,2729	2572,S	2763,S	6,7080
0,2847	2599,8	2799,1	6,7880
0,2999	2634,8	2844,8	6,8865
0,3292	2701,8	2932,2	7,0641
0,3574	2766,9	3017,1	7,2233
0,3852	2831,3	3100,9	7,3697
0,4126	2895,8	3184,7	7,5063
0,4397	2960,9	3268,7	7,6350
0,4667	3026,6	3353,3	7,7571
0,5070	3126,8	3481,7	7,9299
0,5738	3298,5	3700,2	8,1956
0,6403	3476,6	3924,8	8,4391

p = 15,0 bar = 1,5 MPa (Tsat = 198,32°C)			
0,1318	2594,5	2792,2	6,4448
0,1325	2598,1	2796,8	6,4546
0,1483	2676,9	2899,3	6,6628
0,1627	2748,6	2992,7	6,8381
0,1765	2817,1	3081,9	6,9938
0,1899	2884,4	3169,2	7,1363
0,2030	2951,3	3255,8	7,2690
0,2160	3018,5	3342,5	7,3940
0,2352	3120,3	3473,1	7,5698
0,2478	3189,1	3560,9	7,6805
0,2668	3293,9	3694,0	7,8385
0,2793	3364,8	3783,8	7,9391

p = 30,0 bar = 3,0 MPa (Tsat = 233,90°C)			
0,0667	2604,1	2804,2	6,1869
0,0682	2619,7	2824,3	6,2265
0,0771	2709,9	2941,3	6,4462
0,0850	2788,4	3043,4	6,6245
0,0923	2861,7	3138,7	6,7801
0,0994	2932,8	3230,9	6,9212
0,1062	3002,9	3321,5	7,0520
0,1162	3108,0	3456,5	7,2338
0,1227	3178,4	3546,6	7,3474
0,1324	3285,0	3682,3	7,5085
0,1388	3357,0	3773,5	7,6106
0,1484	3466,5	3911,7	7,7571

T	v	u	h	s
°C	m³/kg	kJ / kg	kJ / kg	kJ / kg K

v	u	h	s
m³/kg	kJ / kg	kJ / kg	kJ / kg K

	P = 40 bar = 4,0 MPa (Tsat = 250 ,4°C)			
Sat	0,04978	2602,3	2801,4	6,0701
280	0,05546	2680,0	2901,8	6,2568
320	0,06199	2767,4	3015,4	6,4553
360	0,06788	2845,7	3117,2	6,6215
400	0,07341	2919,9	3213,6	6,7690
440	0,07872	2992,2	3307,1	6,9041
500	0,08643	3099,5	3445,3	7,0901
540	0,09145	3171,1	3536,9	7,2056
600	0,09885	3279,1	3674,4	7,3688
640	0,1037	3351,8	3766,6	7,4720
700	0,1110	3462,1	3905,9	7,6198
740	0,1157	3536,6	3999,6	7,7141

p = 60 bar = 6,0 MPa (Tsat = 257,64°C)			
0,03244	2589,7	2784,3	5,8892
0,03317	2605,2	2804,2	5,9252
0,03876	2720,0	2952,6	6,1846
0,04331	2811,2	3071,1	6,3782
0,04739	2892,9	3177,2	6,5408
0,05122	2970,0	3277,3	6,6853
0,05665	3082,2	3422,2	6,8803
0,06015	3156,1	3517,0	6,9999
0,06525	3266,9	3658,4	7,1677
0,06859	3341,0	3752,6	7,2731
0,07352	3453,1	3894,1	7,4234
0,07677	3528,3	3989,2	7,5190

	p = 80 bar = 8,0 MPa (Tsat = 295,06°C)			
Sat	0,02352	2569,8	2758,0	5,7432
320	0,02682	2662,7	2877,2	5,9489
360	0,03089	2772,7	3019,8	6,1819
400	0,03432	2863,8	3138,3	6,3634
440	0,03742	2946,7	3246,1	6,5190
480	0,04034	3025,7	3348,4	6,6586
520	0,04313	3102,7	3447,7	6,7871
560	0,04582	3178,7	3545,3	6,9072
600	0,04845	3254,4	3642,0	7,0206
640	0,05102	3330,1	3738,3	7,1283
700	0,05481	3443,9	3882,4	7,2812
740	0,05729	3520,4	3978,7	7,3782

p = 100 bar = 10,0 MPa (T sat = 311 ,06°C)			
0,01803	2544,4	2724,7	5,6141
0,01925	2588,8	2781,3	5,7103
0,02331	2729,1	2962,1	6,0060
0,02641	2832,4	3096,5	*6,2120*
0,02911	2922,1	3213,2	6,3805
0,03160	3005,4	3321,4	6,5282
0,03394	3085,6	3425,1	6,6622
0,03619	3164,1	3526,0	6,7864
0,03837	3241,7	3625,3	6,9029
0,04048	3318,9	3723,7	7,0131
0,04358	3434,7	3870,5	7,1687
0,04560	3512,1	3968,1	7,2670

	p = 120 bar = 12,0 MPa (Tsat = 324,75°C)			
Sat	0,01426	2513,7	2684,9	5,4924
360	0,01811	2678,4	2895,7	5,8361
400	0,02108	2798,3	3051,3	6,0747
440	0,02355	2896,1	3178,7	6,2586
480	0,02576	2984,4	3293,5	6,4154
520	0,02781	3068,0	3401,8	6,5555
560	0,02977	3149,0	3506,2	6,6840
600	0,03164	3228,7	3608,3	6,8037
640	0,03345	3307,5	3709,0	6,9164
700	0,03610	3425,2	3858,4	7,0749
740	0,03781	3503,7	3957,4	7,1746

p = 140 bar = 14,0 MPa (Tsat = 336,75°C)			
0,01149	2476,8	2637,6	5,3717
0,01422	2617,4	2816,5	5,6602
0,01722	2760,9	3001,9	5,9448
0,01954	2868,6	3142,2	6,1474-
0,02157	2962,5	3264,5	6,3143
0,02343	3049,8	3377,8	6,4610
0,02517	3133,6	3486,0	6,5941
0,02683	3215,4	3591,1	6,7172
0,02843	3296,0	3694,1	6,8326
0,03075	3415,7	3846,2	6,9939
0,03225	3495,2	3946,7	7,0952

	P = 160 bar = 16,0 MPa (Tsat = 347,44°C)			
Sat	0,00931	2431,7	2580,6	5,2455
360	0,01105	2539,0	2715,8	5,4614
400	0,01426	2719,4	2947,6	5,8175
440	0,01652	2839,4	3103,7	6,0429
480	0,01842	2939,7	3234,4	6,2215
520	0,02013	3031,1	3353,3	6,3752
560	0,02172	3117,8	3465,4	6,5132
600	0,02323	3201,8	3573,5	6,6399
640	0,02467	3284,2	3678,9	6,7580
700	0,02674	3406,0	3833,9	6,9224
740	0,02808	3486,7	3935,9	7,0251

p = 180 bar = 18,0 MPa (Tsat = 357,06°C)			
0,00749	2374,3	2509,1	5,1044
0,00809	2418,9	2564,5	5,1922
0,01190	2672,8	2887,0	5,6887
0,01414	2808,2	3062,8	5,9428
0,01596	2915,9	3203,2	6,1345
0,01757	3011,8	3378,0	6,2960
0,01904	3101,7	3444,4	6,4392
0,02042	3188,0	3555,6	6,5696
0,02174	3272,3	3663,6	6,6905
0,02362	3396,3	3821,5	6,8580
0,02483	3478,0	3925,0	6,9623

T	v	u	h	s
°C	m³/kg	kJ / kg	kJ / kg	kJ / kg K

	p = 200 bar = 20,0 MPa (Tsat = 365,81°C)			
Sat	0,00583	2293,0	2409,7	4,9269
400	0,00994	2619,3	2818,1	5,5540
440	0,01222	2774,9	3019,4	5,8450
480	0,01399	2891,2	3170,8	6,0518
520	0,01551	2992,0	3302,2	6,2218
560	0,01689	3085,2	3423,0	6,3705
600	0,01818	3174,0	3537,6	6,5048
640	0,01940	3260,2	3648,1	6,6286
700	0,02113	3386,4	3809,0	6,7993
740	0,02224	3469,3	3914,1	6,9052

	p = 280 bar = 20,0 MPa			
400	0,00383	2223,5	2330,7	4,7494
440	0,00712	2613,2	2812,6	5,4494
480	0,00885	2780,8	3028,5	5,7446
520	0,01020	2906,8	3192,3	5,9566
560	0,01136	3015,7	3333,7	6,1307
600	0,01241	3115,6	3463,0	6,2823
640	0,01338	3210,3	3584,8	6,4187
700	0,01473	3346,1	3758,4	6,6029
740	0,01558	3433,9	3870,0	6,7153
800	0,01680	3563,1	4033,4	6,8720
900	0,01873	3774,3	4298,8	7,1084

v	u	h	s
m³/kg	kJ / kg	kJ / kg	kJ / kg K

p = 240 bar = 24,0 MPa			
0,00673	2477,8	2639,4	5,2393
0,00929	2700,6	2923,4	5,6506
0,01100	2838,3	3102,3	5,8950
0,01241	2950,5	3248,5	6,0842
0,01366	3051,1	3379,0	6,2448
0,01481	3145,2	3500,7	6,3875
0,01588	3235,5	3616,7	6,5174
0,01739	3366,4	3783,8	6,6947
0,01835	3451,7	3892,1	6,8038

p = 320 bar = 32,0 MPa			
0,00236	1980,4	2055,9	4,3239
0,00544	2509,0	2683,0	5,2327
0,00722	2718,1	2949,2	5,5968
0,00853	2860,7	3133,7	5,8357
0,00963	2979,0	3287,2	6,0246
0,01061	3085,3	3424,6	6,1858
0,01150	3184,5	3552,5	6,3290
0,01273	3325,4	3732,8	6,5203
0,01350	3415,9	3847,8	6,6361
0,01460	3548,0	4015,1	6,7966
0,01633	3762,7	4285,1	7,0372

O. Propiedades del agua, líquido subenfriado

T	v	u	h	s
°C	m³/kg	kJ / kg	kJ / kg	kJ / kg K

	P = 10 bar = 1 MPa			
20	1		84,8	0,2961
40	1		168,2	0,5718
80	1		335,6	1,0747
100	1		419,7	1,3062
140	1,1		589,5	1,7384
180	194,6		2776,5	6,5835
200	205,9		2826,8	6,6922

	P = 25 bar = 2,5 MPa (Tsat = 233,99°C)			
20	1,0006	83,80	86,30	0,2961
40	1,0067	167,25	169,77	0,5715
80	1,0280	334,29	336,86	1,0737
100	1,0423	418,24	420,85	1,3050
140	1,0784	587,82	590,52	1,7369
180	1,1261	761,16	763,97	2,1375
200	1,1555	849,9	852,8	2,3294
220	1,1898	940,7	943,7	2,5174
Sat	1,1973	959,1	962,1	2,5546

v	u	h	s
m³/kg	kJ / kg	kJ / kg	kJ / kg K

P = 20 bar = 2 MPa (Tsat = 212,4°C)			
1		85,7	0,2959
1		169,2	0,5713
1		336,5	1,0740
1		420,5	1,3054
1,1		590,2	1,7373
1,1		763,6	2,1379
1,2		852,6	2,3300

p = 50 bar = 5,0 MPa (Tsat = 263,99°C)			
0,9995	83,65	88,65	,2956
1,0056	166,95	171,97	,5705
1,0268	333,72	338,85	1,0720
1,0410	417,52	422,72	1,3030
1,0768	586,76	592,15	1,7343
1,1240	759,63	765,25	2,1341
1,1530	848,1	853,9	2,3255
1,1866	938,4	944,4	2,5128
1,2859	1147,8	1154,2	2,9202

T	v	u	h	s	v	u	h	s
°C	m³/kg	kJ / kg	kJ / kg	kJ / kg K	m³/kg	kJ / kg	kJ / kg	kJ / kg K
	p = 75 bar = 7,5 MPa (Tsat = 290,59°C)				p = 100 bar = 10,0 MPa (Tsat = 311,06°C)			
20	0,9984	83,50	90,99	,2950	0,9972	83,36	93,33	,2945
40	1,0045	166,64	174,18	,5696	1,0034	166,35	176,38	,5686
80	1,0256	333,15	340,84	1,0704	1,0245	332,59	342,83	1,0688
100	1,0397	416,81	424,62	1,3011	1,0385	416,12	426,50	1,2992
140	1,0752	585,72	593,78	1,7317	1,0737	584,68	595,42	1,7292
180	1,1219	758,13	766,55	2,1308	1,1199	756,65	767,84	2,1275
220	1,1835	936,2	945,1	2,5083	1,1805	934,1	945,9	2,5039
260	1,2696	1124,4	1134,0	2,8763	1,2645	1121,1	1133,7	2,8699
Sato	1,3677	1282,0	1292,2	3,1649	1,4524	1393,0	1407,6	3,3596
	P = 150 bar = 15,0 MPa (T sat = 342,24°C)				p = 200 bar = 20,0 MPa (Tsat = 365,81°C)			
20	0,9950	83,06	97,99	,2934	0,9928	82,77	102,62	,2923
40	1,0013	165,76	180,78	,5666	0,9992	165,17	185,16	,5646
80	1,0222	331,48	346,81	1,0656	1,0199	330,40	350,80	1,0624
100	1,0361	414,74	430,28	1,2955	1,0337	413,39	434,06	1,2917
140	1,0707	582,66	598,72	1,7242	1,0678	580,69	602,04	1,7193
180	1,1159	753,76	770,50	2,1210	1,1120	750,95	773,20	2,1147
220	1,1748	929,9	947,5	2,4953	1,1693	925,9	949,3	2,4870
260	1,2550	1114,6	1133,4	2,8576	1,2462	1108,6	1133,5	2,8459
300	1,3770	1316,6	1337,3	3,2260	1,3596	1306,1	1333,3	3,2071
Sato	1,6581	1585,6	1610,5	3,6848	2,036	1785,6	1826,3	4,0139
	P = 250 bar = 25,0 MP				p = 300 bar = 30,0 MPa			
20	0,9907	82,47	107,24	,2911	0,9886	82,17	111,84	,2899
40	0,9971	164,60	189,52	,5626	0,9951	164,04	193,89	,5607
100	1,0313	412,08	437,85	1,2881	1,0290	410,78	441,66	1,2844
200	1,1344	834,5	862,8	2,2961	1,1302	831,4	865,3	2,2893
300	1,3442	1296,6	1330,2	3,1900	1,3304	1287,9	1327,8	3,1741

P. Propiedades del agua

Temperatura (ºC)	Densidad ρ (kg/m³)	Calor Específico c_p (J/kgºC)	Conductividad térmica k (W/mºC)	Visc. dinám. $\eta.10^6$ (N.seg/m²)	Visc. cinem. $\nu.10^6$ (m²/seg)
0	999,9	4226	0,558	1794	1,789
20	998,2	4182	0,597	1004	1,006
40	992,3	4178	0,633	653,0	0,658
60	983,2	4181	0,658	470,0	0,478
80	971,8	4194	0,673	353,7	0,364
100	958,4	4211	0,682	281,0	0,294
140	926,1	4279	0,687	198,2	0,214
180	887,0	4413	0,678	153,5	0,173
220	840,5	4606	0,656	126,0	0,150
260	784,0	4944	0,614	107,5	0,137
300	712,5	6594	0,543	94,1	0,132

Q. Propiedades del aire

Temperatura(ºC)	Densidad ρ (kg/m³)	Calor Específico c_p (J/kgºC)	Conductiv. térmica k (W/mºC)	Visc. dinám. $\eta.10^6$ (N.seg/m²)	Visc. cinem. $\nu.10^6$ (m²/seg)
100	3,6010	1,027	0,0092	0,692	1,92
150	2,3675	1,010	0,0137	1,028	4,34
200	1,7684	1,006	0,0181	1,329	7,49
250	1,4128	1,005	0,0223	1,488	10,53
300	1,1774	1,006	0,0262	1,983	16,84
400	0,8826	1,014	0,0336	2,286	25,90
500	0,7048	1,030	0,0404	2,671	37,90
600	0,5879	1,055	0,0466	3,018	51,34
700	0,5030	1,075	0,0523	3,332	66,25
800	0,4405	1,098	0,0578	3,625	82,29
900	0,3925	1,121	0,0628	3,899	99,30
1000	0,3524	1,142	0,0675	4,152	117,80
1200	0,2947	1,179	0,0782	4,690	159,10
1400	0,2515	1,214	0,0891	5,170	205,50
1600	0,2211	1,248	0,1000	5,630	254,50
1800	0,1970	1,287	0,1110	6,070	308,10
2000	0,1762	1,338	0,1240	6,500	369,00
2500	0,1394	1,688	0,1750	7,570	543, 50

R. Calor específico para gas ideal de algunos gases (kJ/kg K)

Temp	Aire		
K	Cp	Cv	g
250	1,003	0,716	1,401
300	1,005	0,718	1,400
350	1,008	0,721	1,398
400	1,013	0,726	1,395
450	1,020	0,733	1,39J
500	1,029	0,742	1,387
550	1,040	0,753	1,381
600	1,051	0,764	1,376
650	1,063	0,776	1,370
700	1,075	0,788	1,364
750	1,087	0,800	1,359
800	1,099	0,812	1,354
900	1,121	0,834	1,344
1000	1,142	0,855	1,336

Temp	Aire		
K	Cp	Cv	g
250	1,003	0,716	1,401
300	1,005	0,718	1,400
350	1,008	0,721	1,398
400	1,013	0,726	1,395
450	1,020	0,733	1,39J
500	1,029	0,742	1,387
550	1,040	0,753	1,381
600	1,051	0,764	1,376
650	1,063	0,776	1,370
700	1,075	0,788	1,364
750	1,087	0,800	1,359
800	1,099	0,812	1,354
900	1,121	0,834	1,344
1000	1,142	0,855	1,336

Oxígeno, O_2			Temp
Cp	Cv	g	K
0,913	0,653	1,398	250
0,918	0,658	1,395	300
0,928	0,668	1,389	350
0,941	0,681	1,382	400
0,956	0,696	1,373	450
0,972	0,712	1,365	500
0,988	0,728	1,358	550
1,003	0,743	1,350	600
1,017	0,758	1,343	650
1,031	0,771	1,337	700
1,043	0,783	1,332	750
1,054	0,794	1,327	800
1,074	0,814	1,319	900
1,090	0,830	1,313	1000

Temp	Dióxido de carbono, CO_2			Monóxido de carbono, CO			Hidrógeno, H_2			Temp
K	Cp	Cv	g	Cp	Cv	g	Cp	Cv	g	K
250	0,791	0,602	1,314	1,039	0,743	1,400	14,051	9,927	1,416	250
300	0,846	0,657	1,288	1,040	0,744	1,399	14,307	10,183	1,405	300
350	0,895	0,706	1,268	1,043	0,746	1,398	14,427	10,302	1,400	350
400	0,939	0,750	1,252	1,047	0,751	1,395	14,476	10,352	1,398	400
450	0,978	0,790	1,239	1,054	0,757	1,392	14,501	10,377	1,398	450
500	1,014	0,825	1,229	1,063	0,767	1,387	14,513	10,389	1,397	500
550	1,046	0,857	1,220	1,075	0,778	1,382	14,530	10,405	1,396	550
600	1,075	0,886	1,213	1,087	0,790	1,376	14,546	10,422	1,396	600
650	1,102	0,913	1,207	1,100	0,803	1,370	14,571	10,447	1,395	650
700	1,126	0,937	1,202	1,113	0,816	1,364	14,604	10,480	1,394	700
750	1,148	0,959	1,197	1,126	0,829	1,358	14,645	10,521	1,392	750
800	1,169	0,980	1,193	1,139	0,842	1,353	14,695	10,570	1,390	800
900	1,204	1,015	1,186	1,163	0,866	1,343	14,822	10,698	1,385	900
1000	1,234	1,045	1,181	1,185	0,888	1,335	14,983	10,859	1,380	1000

Referencias

1. M,J, Moran, H,N, Shaphiro., (2004), Fundamentos de Termodinámica Técnica, Ed Reverté.

S. Tabla de propiedades para el refrigerante Freón 134ª, saturado y sobrecalentado.

Refrigerante 134a saturado. Tabla de temperatura												
		Volumen específico m^3/kg		Energía interna KJ/Kg			Entalpía KJ/Kg			Entropía KJ/Kg . K		
Temp. T°C	Pres. Sat. P_{sat} kPa	Líq. Sat. V_f	Vapor sat. V_g	Líq. Sat. U_f	Evap. U_{fg}	Vapor sat. U_g	Líq. Sat. h_f	Evap. h_{fg}	Vapor sat. h_g	Líq. Sat. S_f	Evap. S_{fg}	Vapor sat. S_g
-40	51.25	0.0007054	0.36081	-0.036	207.4	207.37	0	225.86	225.86	0	0.96866	0.96866
-38	56.86	0.0007083	0.32732	2.475	206.04	208.51	2.515	224.61	227.12	0.010072	0.95511	0.96584
-36	62.95	0.0007112	0.29751	4.992	204.67	209.66	5.037	223.35	228.39	0.02138	0.94176	0.96315
-34	69.56	0.0007142	0.27090	7.517	203.29	210.81	7.566	222.09	229.65	0.03199	0.92859	0.96058
-32	76.71	0.0007172	0.24711	10.05	201.91	211.96	10.1	220.81	230.91	0.04253	0.9156	0.95813
-30	84.43	0.0007203	0.2258	12.59	200.52	213.11	12.65	219.52	232.17	0.05301	0.90278	0.95579
-28	92.76	0.0007234	0.20666	15.13	199.12	214.25	15.2	218.22	233.43	0.06344	0.89012	0.95356
-26	101.73	0.0007265	0.18946	17.69	197.72	215.4	17.76	216.92	234.68	0.07382	0.87762	0.95144
-24	111.37	0.0007297	0.17395	20.25	196.3	216.55	20.33	215.59	235.92	0.08414	0.86527	0.94941
-22	121.72	0.0007329	0.15995	22.82	194.88	217.7	22.91	214.26	237.17	0.09441	0.85307	0.94748
-20	132.82	0.0007362	0.14729	25.39	193.45	218.84	25.49	212.91	238.41	0.10463	0.84101	0.94564
-18	144.69	0.0007396	0.13583	27.98	192.01	219.98	28.09	211.55	239.64	0.11481	0.82908	0.94389
-16	157.38	0.000743	0.12542	30.57	190.56	221.13	30.69	210.18	240.87	0.12493	0.81729	0.94222
-14	170.93	0.0007464	0.11597	33.17	189.09	222.27	33.3	208.79	242.09	0.13501	0.80561	0.94063
-12	185.37	0.0007499	0.10736	35.78	187.62	223.4	35.92	207.38	243.3	0.14504	0.79406	0.93911
-10	200.74	0.0007535	0.099516	38.4	186.14	224.54	38.55	205.96	244.51	0.15504	0.78263	0.93766
-8	217.08	0.0007571	0.092352	41.03	184.64	225.67	41.19	204.52	245.72	0.16498	0.7713	0.93629
-6	234.44	0.0007608	0.085802	43.66	183.13	226.8	43.84	203.07	246.91	0.17489	0.76008	0.93497
-4	252.85	0.0007646	0.079804	46.31	181.61	227.92	46.5	201.6	248.1	0.18476	0.74896	0.93372
-2	272.36	0.0007684	0.074304	48.96	180.08	229.04	49.17	200.11	249.28	0.19459	0.73794	0.93253
0	293.01	0.0007723	0.069255	51.63	178.53	230.16	51.86	198.60	250.45	0.20439	0.72701	0.93139
2	314.84	0.0007763	0.064612	54.3	176.97	231.27	54.55	197.07	251.61	0.21415	0.71616	0.93031
4	337.9	0.0007804	0.060338	56.99	175.39	232.38	57.25	195.51	252.77	0.22387	0.7054	0.92927
6	362.23	0.0007845	0.056398	59.68	173.8	233.48	59.97	193.94	253.91	0.23356	0.69471	0.92828
8	387.88	0.0007887	0.052762	62.39	172.19	234.58	62.69	192.35	255.04	0.24323	0.6841	0.92733
10	414.89	0.000793	0.049403	65.1	170.56	235.67	65.43	190.73	256.16	0.25286	0.67356	0.92641
12	443.31	0.0007975	0.0466295	67.83	168.92	236.75	68.18	189.09	257.27	0.26246	0.66308	0.92554
14	473.19	0.000802	0.043417	70.57	167.26	237.83	70.95	187.42	258.37	0.27204	0.65266	0.9247
16	504.58	0.0008066	0.040748	73.32	165.58	238.9	73.73	185.73	259.46	0.28159	0.6423	0.92389
18	537.52	0.0008113	0.038271	76.08	163.88	239.96	76.52	184.01	260.53	0.29112	0.63198	0.9231

Refrigerante 134a saturado. Tabla de temperatura (conclusión)												
		Volumen específico m^3/kg		Energía interna KJ/Kg			Entalpía KJ/Kg			Entropía KJ/Kg . K		
Temp. T°C	Pres. Sat. P_{sat} kPa	Líq. Sat. V_f	Vapor sat. V_g	Líq. Sat. U_f	Evap. U_{fg}	Vapor sat. U_g	Líq. Sat. h_f	Evap. h_{fg}	Vapor sat. h_g	Líq. Sat. S_f	Evap. S_{fg}	Vapor sat. S_g
20	572.07	0.0008161	0.035969	78.86	162.16	241.02	79.32	182.27	261.59	0.30063	0.62172	0.92234
22	608.27	0.000821	0.033828	81.64	160.42	242.06	82.14	180.49	262.64	0.31011	0.61149	0.9216
24	646.18	0.0008261	0.031834	84.44	158. 65	243.1	84.98	178.69	263.67	0.31958	0.6013	0.92088
26	685.84	0.0008313	0.029976	87.26	156.87	244.12	87.83	176.85	264.68	0.32903	0.59115	0.92018
28	727.31	0.0008366	0.028242	90.09	155.05	245.14	90.69	174.99	265.68	0.33846	0.58102	0.91948
30	770.64	0.0008421	0.026622	92.93	153.22	246.14	93.58	173.08	266.66	0.34789	0.57091	0.91879
32	815.89	0.0008478	0.025108	95.79	151.35	247.14	96.48	171.14	267.62	0.3573	0.56082	0.91811
34	863.11	0.0008536	0.023691	98.66	149.46	248.12	99.4	169.17	268.57	0.3667	0.55074	0.91743
36	912.35	0.0008595	0.022364	101.55	147.54	249.08	102.33	167.16	269.49	0.37609	0.54066	0.91675
38	963.68	0.0008657	0.21119	104.45	145.58	250.04	105.29	165.1	270.39	0.38548	0.53058	0.91606
40	101.71	0.000872	0.019952	107.38	143.6	250.97	108.26	163	271.27	0.39486	0.52049	0.91536
42	1072.8	0.0008786	0.018855	110.32	141.58	251.89	111.26	160.86	272.12	0.40425	0.51039	0.91464
44	1130.7	0.0008854	0.017824	113.28	139.52	252.8	114.28	158.67	272.95	0.41363	0.50027	0.91391
46	119.1	0.0008924	0.016853	116.26	137.42	253.68	117.32	156.43	273.75	0.42302	0.49012	0.91315
48	1253.6	0.0008996	0.015939	119.26	135.29	254.55	120.39	154.14	274.53	0.43242	0.47993	0.91236
52	1386.2	0.000915	0.014265	125.33	130.88	256.21	126.59	149.39	275.98	0.45126	0.45941	0.91067
56	1529.1	0.0009317	0.012771	131.49	126.28	257.77	132.91	144.38	277.3	0.47018	0.43863	0.9088
60	1682.8	0.0009498	0.011434	137.76	121.46	259.22	139.36	139.1	278.46	0.4892	0.41749	0.90669
65	1891	0.000975	0.000995	145.77	115.05	260.82	147.62	132.02	279.64	0.5132	0.39039	0.90359
70	2118.2	0.0010037	0.008642	154.01	108.14	262.15	156.13	124.32	280.46	0.53755	0.36227	0.89982
75	2365.8	0.0010372	0.00748	162.53	100.6	263.13	164.98	115.85	280.82	0.56241	0.33272	0.89512
80	2635.3	0.0010772	0.005436	171.4	92.23	263.63	174.24	106.35	280.59	0.588	0.30111	0.88912
85	2928.2	0.001127	0.005486	180.77	82.67	263.44	184.07	95.44	279.51	0.61473	0.26644	0.88117
90	3246.9	0.0011932	0.004599	190.89	71.29	262.18	194.76	82.35	277.11	0.64336	0.22674	0.8701
95	3594.1	0.0012933	0.003726	202.4	56.47	258.87	207.05	65.21	272.26	0.67578	0.17711	0.85289
100	3975.1	0.0015269	0.00263	218.72	29.19	247.91	224.79	33.58	258.37	0.72217	0.08999	0.81215

Refrigerante 134a saturado. Tabla de presión

		Volumen específico m^3/kg		Energía interna KJ/Kg			Entalpía KJ/Kg			Entropía KJ/Kg . K		
Pres. P kPa	Temp. Sat. T_{sat} °C	Líq. Sat. V_f	Vapor sat. V_g	Líq. Sat. Uf	Evap. U_{fg}	Vapor sat. U_g	Líq. Sat. h_f	Evap. h_{fg}	Vapor sat. h_g	Líq. Sat. S_f	Evap. S_{fg}	Vapor sat. S_g
60	-36.95	0.0007098	0.31121	3.798	205.32	209.12	3.841	223.95	227.79	0.01634	0.94807	0.96441
70	-33.87	0.0007144	0.26929	7.68	203.20	210.88	7.73	222	229.73	0.03267	0.92775	0.96042
80	-31.13	0.0007185	0.23753	11.15	201.30	212.46	11.21	220.25	231.46	0.04711	0.90999	0.9571
90	-28.65	0.0007223	0.21263	14.31	199.57	213.88	14.37	218.65	233.02	0.06008	0.89419	0.95427
100	-26.37	0.0007259	0.19254	17.21	197.98	215.19	17.28	217.16	234.44	0.07188	0.87995	0.95183
120	-22.32	0.0007324	0.16212	22.4	195.11	217.51	22.49	214.48	236.97	0.09275	0.85503	0.94779
140	-18.77	0.0007383	0.14014	26.98	192.57	219.54	27.08	212.08	239.16	0.11087	0.83368	0.94456
160	-15.6	0.0007437	0.12348	31.09	190.27	221.35	31.21	209.9	241.11	0.12693	0.81496	0.9419
180	-12.37	0.0007487	0.11041	34.83	188.16	222.99	34.97	207.9	242.86	0.14139	0.79826	0.93965
200	-10.09	0.0007533	0.099867	38.28	186.21	224.48	38.43	206.03	244.46	0.15457	0.78316	0.93773
240	-5.38	0.0007620	0.083897	44.48	182.67	227.14	44.66	202.62	247.28	0.17794	0.75664	0.93458
280	-1.2	0.0007699	0.072352	49.97	179.5	229.46	50.18	199.54	249.72	0.19829	0.73381	0.9321
320	2.46	0.0007772	0.063604	54.92	176.61	231.52	55.16	196.71	251.88	0.21637	0.71369	0.93006
360	5.82	0.0007841	0.056738	59.44	173.94	233.38	59.71	194.08	253.81	0.2327	0.69566	0.92836
400	8.91	0.000797	0.051201	63.62	171.45	235.07	63.94	191.62	255.55	0.24761	0.67929	0.92691
450	12.46	0.0007985	0.045619	68.45	168.54	237	68.81	188.71	257.53	0.26465	0.66069	0.92535
500	15.71	0.0008059	0.041118	72.93	165.82	238.75	73.33	185.98	259.3	0.28023	0.64377	0.924
550	18.73	0.000813	0.037408	77.1	163.25	240.35	77.54	183.38	260.92	0.29461	0.62821	0.92282
600	21.55	0.0008199	0.034295	81.02	160.81	241.83	81.51	180.9	262.4	0.30799	0.61378	0.92177
650	24.2	0.0008266	0.031646	84.72	158.48	243.2	85.26	178.51	263.77	0.32051	0.6003	0.92081
700	26.69	0.0008331	0.029361	88.24	156.24	244.48	88.82	176.21	265.03	0.33230	0.58763	0.91994
750	29.06	0.0008395	0.027371	91.59	154.08	245.67	92.22	173.98	266.20	0.34345	0.57567	0.91912
800	31.31	0.0008458	0.025621	94.79	152	246.79	95.47	171.82	267.29	0.35404	0.56431	0.91835
850	33.45	0.000852	0.024069	97.87	149.98	247.85	98.6	169.71	268.31	0.36413	0.55349	0.91762
900	35.51	0.000858	0.022683	100.83	148.01	248.85	101.61	167.66	269.26	0.37377	0.54315	0.91692
950	37.48	0.0008641	0.021438	103.69	146.1	249.79	104.51	165.64	270.15	0.38301	0.53323	0.91624
1000	39.37	0.00087	0.020313	106.45	144.23	250.68	107.32	163.67	270.99	0.39189	0.52368	0.91558
1200	46.29	0.0008934	0.016715	116.7	137.11	253.81	117.77	156.1	273.87	0.42441	0.48863	0.91303
1400	52.4	0.0009166	0.014107	125.94	130.43	256.37	127.22	148.9	276.12	0.45315	0.45734	0.9105
1600	57.88	0.00094	0.012123	134.43	124.04	258.47	135.93	141.93	277.86	0.47911	0.42873	0.90784
1800	62.87	0.0009639	0.010559	142.33	117.83	260.17	144.07	135.11	279.17	0.50294	0.40204	0.90498
2000	67.45	0.0009886	0.009288	149.78	111.73	261.51	151.76	128.33	280.09	0.52509	0.37675	0.90184
2500	77.54	0.0010566	0.006936	166.99	96.47	263.45	169.63	111.16	280.79	0.57531	0.31695	0.89226
3000	86.16	0.0011406	0.005275	183.04	80.22	263.26	186.46	92.63	279.09	0.62118	0.25776	0.87894

Refrigerante 134a sobrecalentado

T	v	u	h	s	v	u	h	s	v	u	h	s
°C	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg . K	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg . K	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg . K
	P=0.06 Mpa (T_{sat} = -36.95 °C)				P=0.10 Mpa (T_{sat} = -26.37 °C)				P=0.14 Mpa (T_{sat} = -18.77 °C)			
Sat.	0.31121	209.12	227.79	0.9644	0.19254	215.19	234.44	0.9518	0.14014	219.54	239.16	0.9446
-20	0.33608	220.6	240.76	1.0174	0.19841	219.66	239.50	0.9721				
-10	0.35048	227.55	248.58	1.0477	0.20743	226.75	247.49	1.0030	0.14605	225.91	246.36	0.9724
0	0.36476	234.66	256.54	1.0774	0.21630	233.95	255.58	1.0332	0.15263	233.23	254.6	1.0031
10	0.37893	241.92	264.66	1.1066	0.22506	241.30	263.81	1.0628	0.15908	240.66	262.93	1.0331
20	0.39302	249.35	272.94	1.1353	0.23373	248.79	272.17	1.0918	0.16544	248.22	271.38	1.0624
30	0.40705	256.95	281.37	1.1636	0.24233	256.44	280.68	1.1203	0.17172	255.93	279.97	1.0912
40	0.42102	264.71	289.97	1.1915	0.25088	264.25	289.34	1.1484	0.17794	263.79	288.7	1.1195
50	0.43495	272.64	298.74	1.2191	0.25937	272.22	298.16	1.1762	0.18412	271.79	297.57	1.1474
60	0.44883	280.73	307.66	1.2463	0.26783	280.35	307.13	1.2035	0.19025	279.96	306.59	1.1749
70	0.46269	288.99	316.75	1.2732	0.27626	288.64	316.26	1.2305	0.19635	288.28	315.77	1.202
80	0.47651	297.41	326	1.2997	0.28465	297.08	325.55	1.2572	0.20242	296.75	325.09	1.2288
90	0.49032	306	335.42	1.326	0.29303	305.69	334.99	1.2836	0.20847	305.38	334.57	1.2553
100	0.5041	314.74	344.99	1.352	0.30138	314.46	344.60	1.3096	0.21449	314.17	344.2	1.2814
	P = 0.18 MPa (T_{sat} = -12.73 °C)				*P* = 0.20 MPa (T_{sat} = -10.09 °C)				P = 0.24 MPa (T_{sat} = -5.38 °C)			
Sat.	0.11041	222.99	242.86	0.9397	0.09987	224.48	244.46	0.9377	0.0839	227.14	247.28	0.9346
-10	0.11189	225.02	245.16	0.9484	0.09991	224.55	244.54	0.9380				
0	0.11722	232.48	253.58	0.9798	0.10481	232.09	253.05	0.9698	0.08617	231.29	251.97	0.9519
10	0.1224	240	262.04	1.0102	0.10955	239.67	261.58	1.0004	0.09026	238.98	260.65	0.9831
20	0.12748	247.64	270.59	1.0399	0.11418	247.35	270.18	1.0303	0.09423	246.74	269.36	1.0134
30	0.13248	255.41	279.25	1.069	0.11874	255.14	278.89	1.0595	0.09812	254.61	278.16	1.0429
40	0.13741	263.31	288.05	1.0975	0.12322	263.08	287.72	1.0882	0.10193	262.59	287.06	1.0718
50	0.1423	271.36	296.98	1.1256	0.12766	271.15	296.68	1.1163	0.1057	270.71	296.08	1.1001
60	0.14715	279.56	306.05	1.1532	0.13206	279.37	305.78	1.1441	0.10942	278.97	305.23	1.128
70	0.15196	287.91	315.27	1.1805	0.13641	287.73	315.01	1.1714	0.1131	287.36	314.51	1.1554
80	0.15673	296.42	324.63	1.2074	0.14074	296.25	324.40	1.1983	0.11675	295.91	323.93	1.1825
90	0.16149	305.07	334.14	1.2339	0.14504	304.92	333.93	1.2249	0.12038	304.6	333.49	1.2092
100	0.16622	313.88	343.8	1.2602	0.14933	313.74	343.60	1.2512	0.12398	313.44	343.2	1.2356
	P = 0.28 MPa (T_{sat} = -1.25 °C)				P = 0.32 MPa (T_{sat} = 2.46 °C)				P = 0.40 MPa (T_{sat} = 8.91 °C)			
Sat.	0.07235	229.46	249.72	0.9321	0.06360	231.52	251.88	0.9301	0.0512	235.07	255.55	0.9269
0	0.07282	230.44	250.83	0.9362								
10	0.07646	238.27	259.68	0.968	0.06609	237.54	258.69	0.9544	0.05151	235.97	256.58	0.9305
20	0.07997	246.13	268.52	0.9987	0.06925	245.50	267.66	0.9856	0.05421	244.18	265.86	0.9628
30	0.08338	254.06	277.41	1.0285	0.07231	253.50	276.65	1.0157	0.0568	252.36	275.07	0.9937
40	0.08672	262.1	286.38	1.0576	0.07530	261.60	285.70	1.0451	0.05929	260.58	284.3	1.0236
50	0.09	270.27	295.47	1.0862	0.07823	269.82	294.85	1.0739	0.06172	268.9	293.59	1.0528
60	0.09324	278.56	304.67	1.1142	0.08111	278.15	304.11	1.1021	0.0641	277.32	302.96	1.0814
70	0.09644	286.99	314	1.1418	0.08395	286.62	313.48	1.1298	0.06644	285.86	312.44	1.1094
80	0.09961	295.57	323.46	1.169	0.08675	295.22	322.98	1.1571	0.06875	294.53	322.02	1.1369
90	0.10275	304.29	333.06	1.1958	0.08953	303.97	332.62	1.1840	0.07102	303.32	331.73	1.164
100	0.10587	313.15	342.8	1.2222	0.09229	312.86	342.39	1.2105	0.07327	312.26	341.57	1.1907
110	0.10897	322.16	352.68	1.2483	0.09503	321.89	352.30	1.2367	0.0755	321.33	351.53	1.2171
120	0.11205	331.32	362.7	1.2742	0.09775	331.07	362.35	1.2626	0.07772	330.55	361.63	1.2431
130	0.11512	340.63	372.87	1.2997	0.10045	340.39	372.54	1.2882	0.07991	339.9	371.87	1.2688
140	0.11818	350.09	383.18	1.325	0.10314	349.86	382.87	1.3135	0.0821	349.41	382.24	1.2942

Refrigerante 134a sobrecalentado (conclusión)

T	v	u	h	s	v	u	h	s	v	u	h	s
°C	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg . K	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg . K	m₃/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg . K
	P=0.50 Mpa (T_{sat} = 15.71 °C)				P=0.60 Mpa (T_{sat} = 21.55 °C)				P=0.70 Mpa (T_{sat} = 26.69 °C)			
Sat.	0.041118	238.75	259.30	0.924	0.034295	241.83	262.40	0.9218	0.029361	244.48	265.03	0.9199
20	0.042115	242.40	263.46	0.9383								
30	0.044338	250.84	273.01	0.9703	0.035984	249.22	270.81	0.9499	0.029966	247.48	268.45	0.9313
40	0.046455	259.26	282.48	1.0011	0.037865	257.86	280.58	0.9816	0.031696	256.39	278.57	0.9641
50	0.048499	267.72	291.96	1.0309	0.039659	256.48	290.28	1.0121	0.033322	265.20	288.53	0.9954
60	0.050485	276.25	301.50	1.0599	0.041389	275.15	299.98	1.0417	0.034875	274.01	298.42	1.0256
70	0.052427	284.89	311.10	1.0883	0.043069	283.89	309.73	1.0705	0.036373	282.87	308.33	1.0549
80	0.054331	293.64	320.80	1.1162	0.04471	292.73	319.55	1.0987	0.037829	291.80	318.28	1.0835
90	0.056205	302.51	330.61	1.1436	0.046318	301.67	329.46	1.1264	0.03925	300.82	328.29	1.1114
100	0.058053	311.50	340.53	1.1705	0.047913	310.73	339.47	1.1536	0.040642	309.95	338.40	1.1389
110	0.05988	320.63	350.57	1.1971	0.049458	319.91	349.59	1.1803	0.04201	319.19	348.6	1.1658
120	0.061687	329.89	360.73	1.2233	0.050997	329.23	359.82	1.2067	0.043358	328.55	358.90	1.1924
130	0.063479	339.29	371.03	1.2491	0.052519	338.67	370.18	1.2327	0.044688	338.04	369.32	1.2186
140	0.065255	348.83	381.46	1.2747	0.054027	348.25	380.66	1.2584	0.046004	347.66	379.86	1.2444
150	0.067021	358.51	392.02	1.2999	0.055522	357.96	391.27	1.2838	0.047306	357.41	390.52	1.2699
160	0.068775	368.33	402.72	1.3249	0.057012	367.81	402.01	1.3088	0.048597	367.29	401.31	1.2951
	P = 0.80 MPa (T_{sat} = 31.31 °C)				*P* = 0.90 MPa (T_{sat} = 35.51 °C)				P = 1.00 MPa (T_{sat} = 39.37 °C)			
Sat.	0.025621	246.79	267.29	0.9183	0.022683	248.85	269.26	0.9169	0.020313	250.68	270.99	0.9156
40	0.027035	254.82	276.45	0.948	0.023375	253.13	274.17	0.9327	0.020405	251.30	271.71	0.9179
50	0.028547	263.86	286.69	0.9802	0.024809	262.44	284.77	0.966	0.021796	260.94	282.74	0.9525
60	0.029973	272.83	296.81	1.011	0.026145	271.60	295.13	0.9976	0.023068	270.32	293.38	0.985
70	0.03134	281.81	306.88	1.0408	0.027413	280.72	305.39	1.028	0.024261	279.59	303.85	1.016
80	0.032659	290.84	316.97	1.0698	0.02863	289.86	315.63	1.0574	0.025398	288.86	314.25	1.0458
90	0.033941	299.95	327.10	1.0981	0.029806	299.06	325.89	1.086	0.026492	298.15	324.64	1.0748
100	0.035193	309.15	337.30	1.1258	0.030951	308.34	336.19	1.114	0.027552	307.51	335.06	1.1031
110	0.03642	318.45	347.59	1.153	0.032068	317.70	346.56	1.1414	0.028584	316.94	345.53	1.1308
120	0.037625	327.87	357.97	1.1798	0.032164	327.18	357.02	1.1584	0.029592	326.47	355.06	1.158
130	0.038813	337.40	368.45	1.2061	0.034241	336.76	367.58	1.1949	0.030581	336.11	366.69	1.1846
140	0.039985	347.06	379.05	1.2321	0.035302	346.46	378.23	1.221	0.031554	345.85	377.40	1.2109
150	0.041143	356.85	389.76	1.2577	0.036349	356.28	389.00	1.2467	0.032512	355.71	388.22	1.2368
160	0.04229	366.76	400.59	1.283	0.037384	366.23	399.88	1.2721	0.033457	365.70	399.15	1.2623
170	0.043427	376.81	411.55	1.308	0.038408	376.31	410.88	1.2972	0.034392	375.81	410.20	1.2875
180	0.044554	386.99	422.64	1.3327	0.039423	386.52	422.00	1.3221	0.035317	386.04	421.36	1.3124

Refrigerante 134a sobrecalentado (conclusión)												
T	v	u	h	s	v	u	h	s	v	u	h	s
°C	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg . K	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg . K	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg . K
	P = 1.20 MPa (T_{sat} = 46.29 °C)				P = 1.40 MPa (T_{sat} = 52.40 °C)				P = 1.60 MPa (T_{sat} = 57.88 °C)			
Sat.	0.016715	253.81	273.87	0.913	0.014107	256.37	276.12	0.9105	0.012123	258.47	277.86	0.9078
50	0.017201	257.63	278.27	0.9267								
60	0.018404	267.56	289.64	0.9614	0.015005	264.46	285.47	0.9389	0.012372	260.89	280.69	0.9163
70	0.019502	277.21	300.61	0.9938	0.01605	274.62	297.10	0.9733	0.01343	271.76	293.25	0.9535
80	0.020529	286.75	311.39	1.0248	0.017023	284.51	308.34	1.0056	0.014362	282.09	3135.07	0.9875
90	0.021506	296.26	322.07	1.0546	0.017923	294.28	319.37	1.0364	0.015215	292.17	316.52	1.0194
100	0.022442	305.80	332.73	1.0836	0.018778	304.01	330.30	1.0661	0.016014	302.14	327.76	1.05
110	0.023348	315.38	343.40	1.1118	0.019597	313.76	341.19	1.0949	0.016773	312.07	338.91	1.0795
120	0.024228	325.03	354.11	1.1394	0.020388	323.55	352.09	1.123	0.0175	322.02	350.02	1.1081
130	0.025086	334.77	364.88	1.1664	0.021155	333.41	363.02	1.1504	0.018201	332.00	361.12	1.136
140	0.025927	344.61	375.72	1.193	0.021904	343.34	374.01	1.1773	0.018882	342.05	372.26	1.1632
150	0.026753	354.56	386.66	1.2192	0.022635	353.37	385.07	1.2038	0.019545	352.17	383.44	1.19
160	0.027566	354.61	397.69	1.2449	0.023355	363.51	396.20	1.2298	0.020194	362.38	394.69	1.2163
170	0.028367	374.78	408.82	1.2703	0.024061	373.75	407.43	1.2554	0.02083	372.69	406.02	1.2421
180	0.029158	385.08	420.07	1.2954	0.024751	384.10	418.76	1.2807	0.021456	383.11	417.44	1.2676

Referencias

1. R. Tillner y H, D. Baehr (1994) “An international Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1,1,1,2-Tetrafluoretano (HFC-134a) for temperatures from 170 K to 455 K and ´pressures up to 70 MPa, Jo. Phys. Chem, Ref. Data, vol 23, núm 5.