# QUÍMICA DE LOS PROCESOS PEDOGENÉTICOS DEL SUELO

POR

RAUL D. ZAPATA HERNÁNDEZ

ESCUELA DE GEOCIENCIAS
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MEDELLÍN
2002

UNAL-Medellín
6 4000 00145757 4
Universidad Nacional de Colombia
Sede Medellín
Depto. de Bibliotecas
Biblioteca "Efe" Gómez

I
631.41
Z16

# LA QUÍMICA DE LOS PROCESOS PEDOGENÉTICOS DEL SUELO

## INTRODUCCIÓN

La Pedología es una de las ciencias de la Tierra que estudia los factores y procesos que actúan en la formación del suelo. Incluye la calidad, extensión, distribución y variabilidad espacial de los suelos desde escala microscópica hasta una escala megascópica (Sposito y Reginato, 1992). La variabilidad espacial de los suelos en la superficie de la tierra está gobernada por procesos de formación, los cuales a su vez, están interactivamente condicionados por la litología, el clima, la biología y el relieve a través de un tiempo geológico (Jenny, 1941). Los distintos tipos de suelos están unidos o encadenados como eslabones, representados estos por el pedón, en un continuo que cubren la superficie de la tierra, llegándolos a considerar como su epidermis.

Los procesos de la Pedogénesis se rigen por una transferencia y flujo de masa y energía que ocurren a escala tridimensional y que llega a formar un cuerpo llamado Pedón. De esta forma el suelo puede ser un sistema abierto o cerrado a los intercambios de materia y energía. Se tendrán diferentes tipos de suelo si una de estas formas predomina. En ambientes donde no se permita el drenaje, cerrados al flujo de agua, se formaran unos suelos diferentes a aquellos donde el drenaje permita la salida de los productos de los procesos. Igualmente sucederá si la energía radiante causa una alta evapotranspiración de agua y excede a la precipitación, abierto al flujo de energía. Los cinco factores formadores del suelo reúnen la acción del intercambio de materia y energía en un sistema que se forma por acción de ellos y dejan una huella en los diferentes procesos que se desarrollan.

El suelo es el objeto de conocimiento de la Pedología; y es igualmente, el campo de intervención de otras ciencias que, desde diferentes perspectivas, interaccionan con él, para explicar sus fenómenos, para predecirlo, o para transformarlo en función de las necesidades sociales o naturales demandadas por el contexto donde se desempeñan.

A partir del suelo como objeto de conocimiento, se desarrolla el campo conceptual y teórico de la Pedología; y desde él como campo de intervención, se demandan prácticas sociales fundamentadas en el desarrollo científico, que se expresan en las profesiones que tienen el suelo como eje articulador, pero que lo intervienen desde perspectivas diferentes.

La Pedología define al suelo como su objeto de estudio, pero esto no quita que otras ciencias, que son convocadas por ella, lo definan para su estudio. Cuando la Química estudia el suelo lo define, pero esta definición no debe entrar en contradicción con lo que la Pedología define como suelo. El reconocimiento del suelo, como objeto de conocimiento, se le atribuye a Dokuchaiev (Jenny, 1941). Este científico ruso tuvo el honor de fundar una nueva escuela de investigación que observó al suelo como "*un cuerpo natural que tiene una génesis definida y una naturaleza distinta que le pertenece y ocupa un lugar independiente en la serie de formaciones de la corteza terrestre. En la formación de suelo se consideran tanto aspectos biológicos, como los geológicos. Si no está la vida en su formación, éste será considerado roca y no suelo*". Posteriormente amplio esta definición de la forma siguiente: "*Está completamente demostrado que los*

389665

*suelos normales son el resultado de la interacción muy compleja de los siguientes factores formadores del suelo: saprolito, clima, vegetación y organismos de animales, la edad del territorio y del contorno de la localidad. En el lugar donde estas variables sean las mismas, los suelos serán idénticos; donde sean diferentes, los resultados de su actividad no pueden ser los mismos".*

Por lo anterior se considera que "el suelo es un cuerpo natural, con leyes fundamentales, de auto-organización; que sólo lo legitimará la construcción de un cuerpo doctrinal basado en una teoría y leyes estrictamente Pedológicas, que den cuenta de su naturaleza, estructura, dinámica y evolución, aspectos que nunca podrán ser explicados por los aparatos teórico-metodológicos de otras disciplinas, sin ser sometidos a un proceso de reducción epistemológica. *El reconocimiento del suelo como un cuerpo natural, con sus propias leyes de organización, es lo que hace que se tenga una ciencia del suelo, alrededor de la cual se puede teorizar, formular conceptos, y hacer leyes"* (Ibáñez, 1998).

El suelo, como objeto de conocimiento, da origen a una comunidad científica, comprometida con su permanente desarrollo. La Pedología convoca a la Química para que lo estudie. Una definición del suelo desde la Química podría ser: *El suelo es un sistema abierto, policomponente y polifásico derivado de fenómenos biológicos, geológicos e hidrológicos producidos por una continua influencia de organismos vivos y por la lixiviación de productos de las diferentes reacciones que ocurren.* (Sposito 1989).

Es abierto porque intercambia materia y energía con el entorno (atmósfera, biósfera, hidrósfera), ver figura 1.1. Policomponente porque esta formado por diferentes sustancias orgánicas e inorgánicas; y polifásico porque están distribuidas en fase sólida, fase líquida, y fase gaseosa. Se conserva el concepto de estructura, básico en la definición de suelo, y no entra en contradicción con la definición que hace la Pedología de suelo.

La Química tiene metodologías que les permiten caracterizar cada una de las fases del suelo. Así mismo, estudia las interacciones que se dan entre ellas. Además, la Química de suelos se interesa en temas específicos del suelo tales como: Exceso y déficit de protones (Ácido – Alcalino). Exceso y déficit de electrones (Oxidado – Reducido). Estabilidad de los minerales en el ambiente del suelo (meteorización). Evaluación de la Fertilidad Química del Suelo. Efecto de las sales sobre el suelo, entre otros aspectos.

En este libro se trata de entender los procesos que ocurren en el suelo desde los conceptos de la Química. En un primer capítulo se dice que se entiende por suelo y se dan las clasificaciones que se han hecho de los procesos que le dan origen. El capítulo dos presentan los aspectos básicos de la termodinámica, como aquella ciencia que explica los intercambios de masa y energía, vistos a través de la energía libre de Gibbs. Los conceptos de la termodinámica se aplican a la solución del suelo en el capítulo tres. El capítulo cuatro trata de los equilibrios de los minerales en el suelo tratados con base a los potenciales químicos y constantes de equilibrio. En el capitulo cinco se estudian los equilibrios redox desde la teoría y con unos pocos ejemplos en el suelo. El capítulo seis, es el mas extenso, y trata a los procesos pedogenéticos vistos desde las reacciones que ocurren en el suelo y trata de reunir los conceptos que se presentan en las distintas

denominaciones que en la literatura de suelos se tienen para llamar a los procesos del suelo.

Referencias

Ibáñez, J. J. 1998. "Carta a Mosca". Reflexiones sobre las actividades institucionales desarrolladas en el 16th World Congress of Soil Science. (Montpellier, 20-26 August 1998). Boletín de la Asoc. Argentina de la Ciencia del Suelo, 76: (pp.14-21). Buenos Aires

Jenny, H. (1941). Factors and soil formation. A system of quantitative pedology. McGraw-Hill. New York, 281 p.

Sposito, G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, New York, NY.

Sposito, G. y Reginato, R. J. 1992. Opportunities in Basic Soil Science Reserach. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, 109 pp.

## CAPITULO 1. LA FORMACIÓN DEL SUELO


| | Pag. |
|---|---|
| 1.1. Que se entiende por Suelo1 | |
| 1.1.1. El suelo como cuerpo natural. | 1 |
| 1.1.2. El suelo como substrato del desarrollo vegetal | 2 |
| 1.1.3. El suelo como entidad geológica | 2 |
| 1.1.4. El suelo como manto estructural | 2 |
| 1.1.5. El suelo como manto transmisor de agua | 3 |
| 1.1.6. El suelo como componente del ecosistema | 3 |
| 1.1.7. Modelo holístico de la pedósfera | 3 |
| 1.1.8. El suelo como componente de los sistemas superficiales terrestres | 5 |
| 1.1.9. Las Cubiertas Pedológicas. | 6 |
| 1.2. Factores de formación de suelos. | 7 |
| 1.3. Los Procesos Pedogenéticos. | 7 |
| 1.3.1. Clasificación de los procesos pedogenéticos. | 8 |
| 1.3.1.1. Esquema general. | 9 |
| 1.3.1.2. Procesos básicos. | 11 |
| 1.3.1.2.1. Meteorización física. | 12 |
| 1.3.1.2.2 Alteración química | 13 |
| 1.3.1.2. Translocación. | 15 |
| 1.3.1.3. Procesos específicos. | 15 |
| 1.3.1.3.1. Procesos específicos de alteración. | 16 |
| 1.3.1.3.2. Procesos específicos de translocación. | 18 |
| 1.4. El perfil del suelo y sus horizontes | 21 |
| 1.4.1. Nomenclatura "O A E B C" para los horizontes del suelo. | 22 |
| 1.4.1.1 Horizontes genéticos principales | 23 |
| 1.4.1.2. Los Horizontes de transición. | 26 |
| 1.4.1.3. Los Horizontes mezcla. | 26 |
| 1.4.2. Uso de sufijos para indicar procesos específicos. | 26 |
| Referencias. | 28 |


## CAPÍTULO 2. ASPECTOS TERMODINÁMICOS EN LA FORMACIÓN DEL SUELO.


| | |
|---|---|
| 2.1. Cantidad y calidad de la energía. | 32 |
| 2.1.1. Leyes de la Termodinámica | 33 |
| 2.1.1. 1. Identificación de la disimetria | 34 |
| 2.1.1. 2. Naturaleza del calor y del trabajo | 37 |
| 2.1.1.3. Significado cuantitativo del concepto de espontaneidad. | 37 |
| 2.1.1.4. Entropía | 38 |
| 2.1.1.5. Disipación de la calidad de la energía. | 40 |
| 2.1.1.6. Rendimiento del Ciclo de Carnot | 40 |
| 2.1.1.7. El movimiento de las partículas. | 42 |
| 2.1.1.8. Dirección natural del cambio. | 43 |
| 2.1.1.9. Movimientos coherentes e incoherentes de las partículas de gas. | 44 |
| 2.1.2. Transformaciones químicas. | 46 |
| 2.1.3. Trabajo útil de una reacción química. | 51 |
| 2.2. Aspectos formales | 53 |
| 2.2.1. Tipos de sistemas | 54 |
| 2.2.2.Propiedades extensivas e intensivas. | 54 |

2.2.3.El primer principio de la termodinámica. 54
2.2.3.1. Energía Interna y Entalpía 55
2.2.3.2. Capacidad Calórica. 56
2.2.4. El segundo principio de la termodinámica 56
2.2.4.1. Entropía de las sustancias. 57
2.2.4.2. Cambios de entropía 58
2.2.5. La función de Gibbs. 59
2.2.6. El potencial químico. 61
2.2.6.1. Propiedades del Potencial Químico 63
2.2.6.2. Ecuación de Gibbs-Duhen 64
2.2.6.3. Potencial Químico y actividades en la solución ideal. 65
2.2.6.4. Actividades y coeficientes de actividad en soluciones ideales. 66
2.2.6.5. Coeficientes de actividad para iones simples. 67
2.2.6.6. Teoría de Debye-Huckel sobre el concepto de actividad. 70
2.2.6.7. Evaluación de los coeficientes de actividad. 70
2.2.7. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura. 74
2.2.8. El potencial electroquímico. 74
2.2.9. Interacción de los gases con la solución del suelo. 75
2.2.10. Aplicación de la termodinámica y los conceptos de equilibrio. 76
Referencias 79

## CAPITULO 3. LA SOLUCIÓN DEL SUELO

3.1. El muestreo de la solución del suelo 80
3.2. Composición química de la solución del suelo 87
3.3. Aplicación de la Termodca y conceptos de equilibrio a la solución del suelo 89
3.3.1. Determinación de la especiación y actividad de los iones simples. 90
3.3.2. Cálculo de la actividad del ión libre. 92
3.3.3. Modelos para el cálculo de actividad. 95
3.3.4. Aplicación de los modelos geoquímicos a la solución del suelo. 99
Referencias 102

## CAPITULO 4. EQUILIBRIOS INORGÁNICOS EN EL SISTEMA SUELO.

4.1. El suelo desde la perspectiva termodinámica. 105
4.2. Fundamentos del equilibrio mineral en el suelo. 107
4.3. Procedimientos para obtener la energía estándar de reacción 108
4.3.1. Cálculo de ΔG de reac. a partir de los potenciales qcos . 109
4.3.2. Medida de los Potenciales Químicos en el estado estándar. 111
4.3.3. Cálculo de la energía de reac. a partir de entalpía y de entropía. 117
4.3.4. Cálculo de la energía libre de reac. con base a la constante de equilibrio. 118
4.3.5. Cálculo de la Energía de Reac del Potencial de Celda. 124
4.4. Representación gráfica de las reacciones. 124
4.4.1. Diagramas de predominancia. 124
4.4.2. Diagramas de predominancia Eh – pH (pe – pH). 131
4.4.3. Diagrama de relación de actividades. 132
4.4.4. Formas adicionales de presentación gráfica. 136
4.4.5. Variación del Producto de Relación Actividades, PIA, en el tiempo. 139
4.5. La alteración y formación de los minerales del suelo. 140
4.5.1. Meteorización. 140

4.5.2. Espontaneidad de los procesos de alteración. 145
4.5.3. Productos de la alteración. 149
4.5.3.1. Meteorización de los olivinos, piroxenos y anfíboles. 150
4.5.3.2. Meteorización de los feldespatos. 150
4.5.3.3. Meteorización de las micas. 151
4.5.3.4. Meteorización de las cloritas. 151
4.5.3.5. Meteorización del vidrio volcánico. 152
Referencias 154

## CAPITULO 5. EQUILIBRIOS ELECTROQUÍMICOS.

5.1. Reacciones de oxido-reducción. 159
5.2. Energía libre de una reacción redox. 160
5.3. Potencial de electrodo 161
5.4. Actividad del electrón (pe) 164
5.5. Relación entre pe y el Potencial de Electrodo de Hidrógeno (Eh). 166
5.6. Reacciones redox en el suelo. 167
5.7. Diagramas pe vs. pH. 170
5.8. Bioquímica de la respiración del suelo. 173
5.9. El pH en los procesos de óxido reducción en el suelo. 176
5.10. La estabilidad del sistema redox. 177
5.11. El electrodo de platino y los problemas en la medida de Eh en el suelo. 178
5.12. Cinéticas de reducción en el suelo inundados 179
5.12.1. Potenciales Redox 180
5.12.2. El pH 180
5.12.3. La Conductividad Eléctrica. 181
5.12.4. Nitrógeno. 181
5.12.5. El Fósforo 182
5.12.6. El Azufre 182
5.12.7. El Hierro 183
5.12.8. El Manganeso 184
5.12.9. Cobre, Molibdeno, Cinc y Boro. 185
5.12.10. Dióxido de carbono 185
5.12.11. Ácidos orgánicos 185
Referencias 186

## CAPÍTULO 6. PROCESOS FUNDAMENTALES EN LA PEDOGÉNESIS

6.1. Materia Orgánica. Acumulaciones y transformaciones 188
6.1.1. Ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas 190
6.1.1.1. Síntesis de las sustancias húmicas en el suelo 194
6.1.1.2. Efecto de las sustancias húmicas en el suelo 197
6.1.1.3. Reacciones de la materia orgánica con iones metálicos en el suelo. 198
6.1.1.4. Propiedades de los complejos 198
6.1.1.5. Significado de las reacciones de complejación en el suelo. 200
6.1.2. El efecto de la materia orgánica en la Pedogénesis. 200
6.2. Desarrollo de estructura 202
6.2.1. Forma, tamaño y grado de desarrollo de la estructura. 203
6.2.2. Estructura y aireación. 204
6.2.3. Origen de la estructura del suelo 205

6.3. Acumulación y redistribución de sales 208
6.3.1. Fuentes de sales en el suelo. 208
6.3.2. Origen de los suelos afectados por sales 210
6.3.3. Intercambio catiónico en los suelos afectados por sales. 214
6.3.4. Meteorización química y salinidad. 222
6.4. Origen de horizontes ricos en carbonatos. Carbonatación. 223
6.4.1. Distribución normal de los carbonatos en el perfil 225
6.4.2. Factores que influyen en la formación de los carbonatos en el suelo 227
6.4.2.1. El material original. 227
6.4.2.2. Relieve. 228
6.4.2.3. Vegetación. 228
6.4.2.4. Clima. 228
6.4.2.5. Tiempo. 229
6.4.3. Diferentes tipos de carbonatos presentes en el suelo. 229
6.4.3.1. Autóctonos. 230
6.4.3.2. Alóctonos. 230
6.5. Acumulación y redistribución de arcillas 231
6.5.1. Iluviación de arcillas y los Factores Formadores 233
6.5.1.1. Tipos de iluviación. 233
6.5.1.2. Pedoturbación 234
6.5.2. Reconocimiento del proceso iluvial. 234
6.5.3. La arcilla iluvial y la arcilla de otros orígenes. 236
6.5.4. El efecto de los factores formadores. 236
6.6. Complejación y redistribución de Fe y Al. Podzolización 237
6.6.1. Fuentes quelatantes. 238
6.6.2. Translocación y acumulación. 238
6. 7. Acidificación y pérdida de bases. 241
6.7.1. Procesos naturales de acidificación del suelo. 241
6.7.1.1. Tendencia ácida. 243
6.7.1.2. Tendencia alcalina 245
6.7.1.3. Tendencia reductora 275
6.7.2. Procesos antrópicos de acidificación del suelo. 246
6.7.2.1. Acidificación por nutrición de plantas 246
6.7.2.2. Acidificación por oxidación de compuestos de azufre y nitrógeno 247
6.7.2.3. Acidificación por fertilizantes 249
6.7.3. Acidificación por descomposición de restos orgánicos 250
6.7.4. Acidificación por lavado de aniones. 250
6.7.5. Acidificación por lluvia ácida. 251
6.8. Pérdida de silicio y acumulación de óxidos de Fe, Mn y Al. 252
6.8.1. Acumulación y redistribución de silicio. 253
6.8.2. El Horizonte Óxico. Lateriz., Marroniz., Rubific., Ferruginización. 256
6.9. Hidromorfismo (Gleyzación). Procesos de Reducción 259
6.9.1.Condiciones necesarias para que se produzca. 259
6.9.2. Diagramas de predominancia Eh – pH. 262
6.9.3. Diagramas de predominancia Eh – pH para el hierro y el manganeso. 263
6.9.4. Rasgos de la hidromorfía en el perfil del suelo. 265
6.9.5. Tipos de suelos hidromórificos. 265
6.9.5.1. Pseudogley. 265
6.9.5.2. Stagnogley. 266
6.9.5.3. Gley. 266

6.9.5.4. Turberas. Suelos hidromórficos orgánicos. 266
6.9.5.5. Pelosoles y Planosoles. Suelos empobrecidos. 266
6.9.6. Estadios hidromórficos. 266
6.9.7. Paleohidromorfología. 268
6.10. Andolización 268
6.10.1. El material parental en los procesos de Andolización. 269
6.10.2. Condiciones de meteorización. 270
6.10.3. Los productos de la meteorización de la ceniza volcánica. 272
6.10.3.1. Sílice opalina 272
6.10.3.2. Alófano e Imogolita 273
6.10.3.3. Haloisita. 275
6.10.3.4. Aluminosilicatos laminares. 275
6.10.3.5. Ferrehidrita 276
Referencias 278

# CAPITULO 1

# LA FORMACIÓN DEL SUELO

El principal objetivo de una ciencia natural consiste en el estudio de un determinado objeto, o aspecto de la naturaleza desde un determinado punto de vista. La Pedología nace como ciencia sólo cuando se pudo saber qué era un suelo, cuando se tuvo conciencia de su objeto de conocimiento, porque no siempre el suelo fue el objeto de este saber (Gibbs, 1955; Ibáñez et al., 2000). En la antigüedad, se pensaba que las cosas estaban constituidas por tierra, agua, aire y fuego; esta idea persistió por muchos siglos. Actualmente, coexisten diferentes ideas sobre el suelo, que es un medio para el crecimiento de las plantas, que es la parte superficial de la roca meteorizada, que es un cuerpo natural organizado. Con esta última definición de suelo, se obtuvo conciencia del objeto de conocimiento de la Pedología y es precisamente ésta definición la que le da el carácter de ciencia. Resulta inquietante que desde que Dokuchaev dijera en 1883 que el suelo es un cuerpo natural, apenas se haya enriquecido el contenido de la definición, tan solo en sus formas (Simonson, 1968; Jenny, 1941; Ibáñez et al., 2000).

## 1.1. Que se entiende por Suelo

A través de su historia, el reconocimiento del suelo se ha orientado, preferentemente, hacia la resolución de problemas específicos, permaneciendo siempre en un plano subordinado la investigación básica en Pedología (Ibáñez et al, 2000),. En otras palabras, se ha comportado como una disciplina cuasi-aplicada. Sin embargo, cada aplicación o problema a resolver demanda una perspectiva y unos datos concretos que, frecuentemente, no son muy útiles para otros propósitos. De este modo, cada tipo de reconocimiento refleja tanto el estado del conocimiento de las Ciencias del Suelo, como su relación con las principales preocupaciones ambientales y socioeconómicas de cada época. A la hora de analizar este proceso evolutivo, se puede acudir al auxilio de varios modelos conceptuales del sistema suelo. En cierta medida, estos deberían corresponder a distintas concepciones de la estructura y dinámica de los suelos. Para Ibañez et al. (2000) básicamente estos modelos de definición de suelo son: 1) cuerpo natural; 2) substrato para el desarrollo vegetal; 3) entidad geológica; 4) material estructural; 5) manto transmisor de agua; 6) componente del ecosistema; 7) modelo holístico de la geoderma; 8) componente auto-organizado de los sistemas superficiales terrestres. Tradicionalmente, los primeros cuatro modelos han sido los más utilizados en los reconocimientos de suelos. Sin embargo, los cuatro últimos comienzan a recibir una cierta, aunque aun minoritaria atención.

### 1.1.1. El suelo como cuerpo natural.

El suelo es un cuerpo natural que varia de modo continuo en el espacio y en el tiempo. Esta variabilidad está condicionada por la de otros recursos naturales (clima, organismos, relieve, litología, etc.). Sin embargo, para el estudio de los suelos, el continuum edáfico se ha venido dividiendo arbitrariamente en individuos-suelo. La unidad básica para su análisis es el pedón. La suma de pedones es denomina polipedones. A su vez, los polipedones son agrupados en unidades de mapeo con finalidad de elaborar representaciones cartográficas. Convencionalmente, las unidades de mapeo o coropetas son separadas mediante fronteras abruptas. Cada una de ellas se caracteriza por uno o varios individuos-suelo (edafotaxa) con propiedades morfológicas, físicas, químicas y mineralógicas concretas. Los edafotaxa, son identificados y definidos de acuerdo a ciertos sistemas de clasificación. La escala temporal de los principales procesos considerados en este modelo oscila entre cientos y miles de años. La perspectiva del suelo como cuerpo natural es básica para la comprensión de los restantes modelos.

Lo que tácitamente se expresa con la idea de cuerpo natural es que el suelo es un recurso natural que se auto organiza espontáneamente, de tal modo que su conjunto adquiere propiedades emergentes que no son reducibles a un análisis reduccionista de sus elementos componentes. Sin embargo esta visión, es muy personal para Ibáñez et al (2000), por cuanto la teoría de sistemas y más aun las teorías de los sistemas complejos son posteriores a las propuestas de Dokuchaev.

### 1.1.2. El suelo como substrato del desarrollo vegetal

Este modelo es el de mayor antigüedad (Simonson 1985). De hecho precede al nacimiento de la propia Pedología. Tradicionalmente, se ha utilizado como la principal herramienta para la interpretación de los levantamientos de suelos. Pretende analizar, mejorar, organizar y predecir el desarrollo vegetal (cultivos, pastos, bosques), dando consejos sobre la aptitud y manejo de los suelos frente a diversos usos (dosis de fertilizantes, irrigación, etc.). Las propiedades de suelos más relevantes para este modelo (medidas directamente o inferidas mediante funciones de edafotransferencia, etc.) son: agua útil, nutrientes asimilables, conductividad del calor, posibilidad de expansión del sistema radicular etc. También se presta cierta atención a la actividad biológica, en tanto afecta a la disponibilidad de nutrientes, y a los problemas de toxicidad, naturales o producidos por las intervenciones humanas. Los estudios de fertilidad de suelos, ensayos en parcelas experimentales, etc., son esenciales para el modelo. La escala temporal relevante para el estudio de los procesos considerados oscila entre unas semanas y varios miles de años. Los nuevos desarrollos tecnológicos están mejorando los enfoques tradicionales hacia cotas de mayor precisión y sofisticación.

### 1.1.3. El suelo como entidad geológica

En antigüedad, esta representación del sistema suelo tan sólo ha sido precedida por el modelo anterior (Simonson 1985). Considera que el suelo es, esencialmente, una entidad geológica, originada por la alteración de los materiales litológicos de la superficie terrestre como consecuencia de la acción del clima y los organismos. Por estas razones, durante el periodo de mayor apogeo de esta tesis (siglo XIX e inicios del XX), los suelos fueron clasificados atendiendo principalmente a la naturaleza de las rocas subyacentes y/o por las propiedades físico-químicas del regolito, permaneciendo los factores climáticos, y biológicos en un segundo plano. Con el transcurso del tiempo, esta representación del suelo, es decir la alteración del material litológico y la constitución de regolitos y perfiles de meteorización, ha ido evolucionando dentro del ámbito de la Geología, asociándose a disciplinas tales como la Geomorfología y la geoquímica del paisaje. La escala temporal adecuada para el estudio de los procesos implicados cubre uno o más millones de años. Actualmente son muchos los pedólogos que consideran que el regolito forma parte del suelo, aunque lamentablemente no lo sea por sus sistemas de clasificación e inventario.

### 1.1.4. El suelo como manto estructural

Se trata de un modelo de gran importancia en lo que concierne a la interpretación de los datos de los levantamientos de suelos. Sin embargo, su uso es relativamente reciente. La aplicación de este tipo de representación ha sido llevada a cabo esencialmente por ingenieros y especialistas en geotécnia. A pesar de ello, los cartógrafos de suelos y otros pedólogos han realizado contribuciones relevantes a través del análisis de las relaciones suelo-Geomorfología y del estudio de las propiedades mecánicas de los suelos. Este modelo utiliza como propiedades edáficas relevantes: la resistencia, plasticidad, consistencia, infiltración, compactación, porosidad de los suelos, etc. La

escala temporal para el estudio de los procesos implicados oscila entre varias semanas y cientos de años.

La perspectiva estructural, muy utilitarista, relacionada con la tecnología de suelos, tiene importantes aplicaciones en los estudios de desarrollo urbano, gestión de cuencas, estabilidad de laderas, transporte, colmatación de presas y lagunas, localización de vertederos, etc. Actualmente, desde la perspectiva de los sistemas dinámicos no lineales, el suelo puede ser considerado como un medio poroso heterogéneo con sus propias leyes de auto-organización.

### 1.1.5. El suelo como manto transmisor de agua

Esta representación, también de naturaleza utilitarista o aplicada considera al suelo como un elemento del ciclo hidrológico (absorción, almacenamiento y transmisión de agua en el paisaje). Las propiedades físicas del suelo y sus relaciones con el sustrato, clima y vegetación son sus principales objetivos. Las herramientas básicas para interpretar los datos se sustentan en la aplicación de modelos matemáticos: empíricos, deterministas y/o estocásticos y fractales. Un ejemplo sería, como se ha visto en el modelo anterior, la utilización de modelos de flujo en medios porosos heterogéneos que hacen uso de los recientes progresos en física y matemáticas del caos. Las funciones de pedotransferencia de propiedades físicas son usadas, frecuentemente, para estimar algunos de los parámetros de los modelos. Esta representación tiene en los estudios de erosión, estabilidad de laderas, respuesta hidrológica de cuencas y parcelas experimentales, etc., sus principales campos de aplicación. Por tanto, mediante ella, pueden abordarse ciertos estudios de calidad ambiental, riesgos naturales, planificaciones agrícolas, forestales y urbanas, etc. La escala temporal adecuada para el análisis de los procesos considerados oscila desde unas pocas semanas a cientos de años.

### 1.1.6. El suelo como componente del ecosistema

El objetivo de la perspectiva eco-pedológica es la comprensión del suelo como un subsistema de los ecosistemas terrestres. Se trata de un modelo relativamente reciente y multidisciplinar. Aborda el estudio del suelo y sus interacciones con los restantes elementos de los ecosistemas. Sin embargo, el suelo, en si mismo, también puede ser considerado como un ecosistema. Esta representación se ha centrado preferentemente sobre los ciclos de nutrientes, las biocenosis edáficas, los flujos de energía y materia y las redes tróficas. Así pues, se diferencia de los modelos anteriores por su énfasis sobre los aspectos biológicos y bioquímicos de los suelos, incorporando adicionalmente diversos conceptos originados en el ámbito de la Ecología. La escala temporal adecuada para el estudio de los procesos implicados es muy amplia (de un día a millones de años).

Esta perspectiva, aunque de indudable interés científico, posee actualmente ciertas dificultades para su aplicación en los levantamientos de suelos. Debe tenerse en cuenta que, el suelo, es uno de los subsistemas de los ecosistemas terrestres cuya estructura y funcionalidad son menos conocidas. Así mismo una buena parte de sus propiedades son transitorias, es decir cambian rápidamente en el espacio y sobre todo en el tiempo, estando adicionalmente condicionadas por su ciclo anual. Recientemente se han comenzado a aplicar en los estudios de calidad y monitorización de suelos.

### 1.1.7. Modelo holístico de la pedósfera

El concepto de pedósfera (edafosfera para Ibañez et al., 2000) se ha venido utilizando más o menos regularmente en ciertos contextos. Sin embargo, los problemas ambientales de alcance planetario reclaman el interés de redefinirlo con mayor rigor (Ibáñez y García Álvarez 1991). La necesidad de

clarificar un patrón global de los paisajes de suelos del mundo, desde una perspectiva holística, es hoy más urgente que nunca.

El modelo fue propuesto por Ibáñez y García Álvarez (1991) e Ibáñez et al (1995) contempla una visión lo más globalizadora (holística) posible del sistema suelo considerando igualmente al regolito. Adicionalmente, intenta reconocer la naturaleza del continuum edáfico y plantea el uso de nuevas metodologías para su estudio. Por último, aborda el análisis simultáneo de la edafosfera y el modelado terrestre (Geomorfología), por considerarlos elementos integrantes de una misma entidad básica: la geoderma.

La edafosfera es un sistema auto-organizativo con las suficientes peculiaridades genéticas, estructurales, dinámicas y evolutivas para ser considerada como un subsistema susceptible de ser individualizado en el contexto del sistema biogeosférico (Ibáñez y García Álvarez, 1991). Sin embargo, también es cierto que se comporta más como una "esfera" de frontera o interacción entre diversas esferas primarias (atmósfera, litosfera, hidrosfera, biosfera, etc.) que como una de estas últimas.

Una de las conceptualizaciones del sistema suelo de más amplia aceptación se remonta a la ecuación de los factores de estado de Jenny (1941). Según este autor, el estado de desarrollo de un suelo es función del clima, la litología, los organismos, el relieve y el tiempo, así como de ciertos factores de menor relevancia. Expresado axiomáticamente:

$$S = f\,(cl,\ li,\ bio,\ re,\ t) \qquad (1.1)$$

Si a continuación se sustituye al clima por atmósfera e hidrosfera (incluyendo también en esta última a la criosfera), organismos por biosfera, litología por litosfera y se desplaza el relieve al primer término de la ecuación se obtiene la siguiente expresión:

$$Geoderma \approx f\,(sol,\ re) = f\,(at,\ hi,\ li,\ bio,\ t) \qquad (1.2)$$

Es decir, el suelo y el modelado terrestre son una misma esfera de frontera con propiedades auto-organizativas propias que proceden de la acción conjugada en el tiempo de las mencionadas esferas primarias (Ibáñez et al., 1994. Dentro de esta expresión podría incluirse también la acción humana o tecnósfera, segregándose pues, por sus peculiaridades, del resto de los organismos vivos. Debe tenerse en cuenta que existen ciertas estimaciones que señalan que, actualmente, el hombre moviliza anualmente más sedimentos superficiales (incluidos los suelos, por supuesto) que todos los restantes agentes morfogenéticos simultáneamente.

La edafosfera sería pues como una geoderma o geomembrana del modelado terrestre con ciertas analogías a las biomembranas de los seres vivos. No obstante posee rasgos organizativos propios. Adicionalmente, también cabe señalar que se trata de un sistema abierto, complejo, polifásico y polifuncional. Como geomembrana epi-litosférica, a través de la edafosfera se producen y regulan los flujos de energía y materia con aquellas esferas del sistema planetario con las que interactúa. Es decir afecta y es afectada por la litosfera, hidrosfera, biosfera, etc. Estas propiedades de la edafosfera provienen de su estructura: ligera, porosa, permeable a los gases atmosféricos y al agua, así como por constituir la habitación de las biocenosis terrestres e incluso acuáticas (la microflora y los taxones de menores dimensiones de la microfauna son organismos acuáticos).

Este nexo de unión entre edafosfera y modelado terrestre, o lo que es lo mismo entre las matrices disciplinarias de la Edafología, Geomorfología y Geoquímica de los procesos de alteración no debe

contemplarse como un artilugio conceptual elaborado por los autores, sino como una propuesta reiterada en la bibliografía. De hecho, la cartografía de suelos suele hacer uso de las estrechas interconexiones existentes entre los paisajes de suelos (de difícil análisis desde la superficie terrestre) y los paisajes geomorfológicos (fácilmente diferenciables en el campo y mediante teledetección). Dicho de otro modo, gran parte de los modelos que se utilizan en los reconocimientos de suelos para la delimitación de las unidades de mapeo se basan en las mencionadas relaciones. Para ser más rigurosos, el concepto de geoderma debería incluir también, como se especificó con anterioridad, todo aquel material subsuperficial que, sin considerarse suelo, recubre las rocas inalteradas subyacentes. Se refiere más concretamente a los mantos o perfiles de alteración con sus correspondientes procesos de auto-organización.

### 1.1.8. El suelo como componente de los sistemas superficiales terrestres

El concepto de geosistema o geoecosistema como sinónimo de sistema superficial terrestre pretende abarcar a todas aquellas estructuras naturales que componen, e interactúan, en la superficie terrestre. De hecho, amplia la visión tradicional de la teoría ecológica al contemplar, con el mismo rigor y peso específico, las estructuras bióticas y abióticas del paisaje. Básicamente, los geosistemas pueden ser entendidos como entidades dinámicas que responden tanto a sus propios cambios internos como del medio (externos), y cuyos componentes se encuentran estrechamente interrelacionados, organizándose jerárquicamente en el espacio y el tiempo. Se han elaborado diversas propuestas con vistas a la conceptualización de los geosistemas, partiendo de la teoría de los sistemas jerárquicos.

Ya se ha comentado como, a partir de la ya descrita ecuación de los factores de estado de Jenny (1941), su formulación se ha generalizado a escala planetaria por introducir el concepto de esferas planetarias (Ibáñez et al., 1994, 1995). Nótese que esta alternativa sustituye la concepción atomista implícita en la versión tradicional a otra que explícitamente reconoce la naturaleza del continuum de los factores formadores.

Recientemente, tiende a generalizarse el uso del concepto de esferas, para referirse a la globalidad de los recursos naturales, introduciendo, simultáneamente, su dimensión espacial (Ibáñez y García Álvarez 1991). Para estos autores no piensan que exista impedimento lógico y científico alguno para sustituir clima por atmósfera e hidrosfera (incluyendo también en esta última a la criosfera), organismos por biosfera, litología por litosfera y relieve por toposfera. Como se ha visto Ibáñez et al. (1994, 1995), pero también con algunas modificaciones, Huggett (1995) y posteriormente Phillips (1989), con vistas a tratar el continuum suelo-regolito-modelado como una entidad única e indivisible, realizan esta operación, transfiriendo, además, la toposfera al primer término de la ecuación (y considerando o no la tecnosfera), dando paso así de la ecuación (1.1) a la (1.2).

Cabe recordar que con posterioridad a su proposición inicial, el propio Jenny (1961 y 1980) modificó la ecuación (1.1) con objeto de formalizar el concepto de ecosistema, aunque de hecho, se trata más bien del geoecosistema. Más concretamente:

$$ec, s, v, a = f(cl, or, r, p, t, \ldots\ldots) \qquad (1.3)$$

en donde *ec* puede ser cualquier propiedad del geoecosistema (p. ej. producción primaria), *s* sería una propiedad del suelo, *v* de la vegetación y *a* de los animales. Por su parte *cl, or, r, p, t* y *(...)* son equivalentes a las de la ecuación (1).

Ibáñez et al. (1994, 1995) también intentaron unificar bajo una doctrina común dos concepciones del suelo tan distintas como las de Jenny (1941) y Simonson (1959). Estos autores consideran que los suelos (e implícitamente los geoecosistemas) son estructuras disipativas al borde del caos. En consecuencia, son susceptibles de estudio mediante disciplinas tales como la termodinámica del no equilibrio (Prigogine y Stengers 1983 y 1990; Huggett 1988; Ibáñez et al. 1991) o la sinergética (Haken 1983).

La ecuación de los factores de estado de Jenny, considera al suelo como una caja negra susceptible de formalizarse mediante el análisis de sus factores formadores. No obstante, el sistema edáfico también puede conceptualizarse como un modelo de caja blanca. De este modo, para Simonson (1959), los cambios que sufre un suelo durante su evolución son función de las adiciones, exportaciones, transferencias y transformaciones de materiales en el sistema: Expresado axiomáticamente:

$$S = f\,(\text{adiciones, exportac., transfer., transfor.}) \qquad (1.4)$$

Se trata pues de dos concepciones complementarias del sistema edáfico. Ambas influyeron en los sistemas de clasificación que se propusieron tras su publicación. De este modo, las clasificaciones de suelos desarrolladas durante las décadas de los años 40, 50 e inicios de los 60, resaltan la importancia de los factores formadores. Por el contrario, los sistemas taxonómicos modernos hunden sus raíces en los procesos de organización de las estructuras edáficas, relegando los factores formadores a un segundo plano. Sin embargo, en la práctica, el cartógrafo de suelos sigue haciendo uso de estos últimos por razones que serían difíciles de rebatir.

### 1.1.9. Las Cubiertas Pedológicas.

Lo que en Pedología se llama habitualmente suelo es un objeto natural continuo y tridimensional, y es llamado por Baize, et al. (1995) Cubierta Pedológica. Las Cubiertas Pedológicas están formadas por constituyentes minerales y orgánicos, presentes en estado sólido, líquido o gaseoso. Estos constituyentes se organizan entre ellos, formando "estructuras" específicas del medio pedológico. Las Cubiertas Pedológicas están en perpetua evolución, lo que les confiere una dimensión suplementaria: el tiempo. Así, su estudio debe asentarse sobre tres series de datos: 1) datos de constitución, 2) datos estructurales (organizaciones) y 3) datos relativos a las dinámicas (funcionamientos, evoluciones)

Las Cubiertas Pedológicas son continuas en la mayoría de los casos, pero a veces son muy reducidas, o están ausentes. Además, son frecuentemente modificadas por las actividades humanas. Son continuum heterogéneos, pero las variaciones que se observan de un lugar a otro no son aleatorias porque ellas mismas están estructuradas.

Los autores distinguen varios niveles de organización en una cubierta pedológica. Los niveles más finos ("organizaciones elementales", "ensamblaje") se captan con ayuda de diversas herramientas, desde el microscopio electrónico hasta a simple vista. A los niveles más elevados, se distingue:

Los horizontes: ellos resultan de la subdivisión de una cubierta pedológica en volúmenes considerados como homogéneos. Son directamente perceptibles a simple vista en el terreno por su dimensión vertical de centimétrica a métrica. El muestreo es posible, y se puede hacer a mano.

Los sistemas pedológicos: en estos sistemas varios horizontes están asociados y ordenados en el espacio. La dimensión usual de esta organización es hectométrica o kilométrica, o más grande. No

es perceptible sobre el terreno, en un solo sitio. De aquí el interés de las prospecciones itinerantes, de las fotografías aéreas y de las imágenes por satélite.

Para estudiar las Cubiertas Pedológicas, es indispensable efectuar sondeos, excavar calicatas y pozos, describirlos, y muestrearlos para análisis y exámenes complementarios. Estos puntos de observación y de muestreo deben ser localizados con juicio en función de un análisis previo del paisaje (geomorfología, hidrografía, vegetación, etc..) pero también teniendo en cuenta las informaciones adquiridas progresivamente.

Además, las Cubiertas Pedológicas han sufrido en el curso del tiempo transformaciones seudo-cíclicas, reversibles o irreversibles. Las diferentes organizaciones y ciertos caracteres evolucionan con duración y según periodicidades diversas: diarias, estacionales, anuales. Las fechas de observación y de muestreo son así informaciones necesarias.

Otros conceptos usados para observar y describir la Cubierta Pedológica son el de Solum y el de Perfil. El Solum es un corte vertical de una cubierta pedológica o polipedón observable en una calicata o en un hueco. Si es posible, se integra en el solum un espesor suficiente de la roca subyacente para permitir su caracterización. Las dimensiones horizontales de un solum son decimétros de ancho y algunos centímetros de espesor suficientes para la exploración y la descripción de los caracteres. La dimensión vertical del solum varía de algunos centímetros a varios metros.

Los "solum-conceptos" son abstracciones que se constituyen en el consciente colectivo de un grupo de pedólogos por generalización de las observaciones repetidas. Esta conceptualización, tributaria del estado de adelanto de las ciencias y de la experiencia de cada uno, asocia una cierta morfología, un cierto funcionamiento, un conjunto de propiedades y un modo de evolución para definir las categorías: categorías morfológicas, pedogenéticas u otras.

**1.2. Factores de formación de suelos.**

Jenny (1941) postula que el suelo es una función de los factores de estado: clima, organismos, relieve, material parental y tiempo. Autores de diferentes épocas han estudiado factores particulares, en perfiles aislados o en secuencias (Wang y Arnold, 1973; Volobuyev, 1984; Admundson et al 1989; Katyal y Sharma, 1991). Buol et al (1981) consideran que a los factores de formación de suelos, agentes, fuerzas, condiciones o combinaciones de éstos que influyen, han influido o pueden influir sobre el material parental, con la potencialidad de determinar su cambio. La definición expuesta se refiere a ciertos agentes que influyen sobre el material parental, pero éste a su vez es un factor. Si se cambia en la definición, el término "material parental" por "suelo", parecería referirse más a proceso de formación de suelo que a factor. Como los investigadores coinciden en la identificación de los factores, y dado que la característica común entre ellos, es que modifican y/o aportan materia y/o energía en el sistema suelo, Rondón y Elizalde (1992) proponen la siguiente definición de factor de formación de suelo: todo agente que proporciona o modifica la cantidad de materia y/o energía necesaria para que ocurran los procesos pedogenéticos en el sistema suelo.

**1.3. Los Procesos Pedogenéticos.**

Rode (1961), en la revisión que hace desde 1882 hasta 1946 sobre procesos formadores y evolución del suelo, considera que el suelo es un sistema dinámico donde constantemente ocurren una serie de cambios en su composición, propiedades y condición energética, denomina a la combinación de

estos cambios, procesos de formación de suelos. Este autor llega a la conclusión de que los suelos evolucionan con el tiempo por acción de los procesos de formación, cuya tendencia y carácter están determinados por los factores de formación.

Numerosos autores y en diferentes épocas han realizado investigaciones para determinar o comprobar la ocurrencia de procesos pedogenéticos particulares (Muir, 1961; Yaalon, 1975; Anderson et al, 1982; Muir y Logan, 1982; Ahmad 1983; Wilding et al, 1983; Kemp, 1987; Bravard y Righi 1989; Jakobsen, 1989; Ranger y otros 1991; Wang et al, 1991). En cuanto a la definición de procesos de formación de suelo, pareciera que la mayoría de los autores lo consideran evidentes. Otros intentan definirlo: Buol y otros (1981) indican que es un complejo o una secuencia de sucesos que incluye, tanto reacciones complicadas como redisposiciones relativamente simples de la materia, que afectan íntimamente al suelo en el que se producen. Malagón (1979) considera que los procesos de formación, son fenómenos dinámicos que se llevan a cabo en el medio y que determinan la morfología del perfil en un momento dado.

Al concebir al suelo como cuerpo natural, con estructura interna característica, sus límites laterales deben ser otros cuerpos de suelos y sus los límites superior e inferior son la atmósfera y el regolito, respectivamente. Considerando además, que los procesos pueden provocar cambios de tipo estructural, debería existir una manera de determinar en su morfología la ocurrencia o no del proceso, sea éste observable o no. Según lo anterior, Rondón y Elizalde (1992) proponen la siguiente definición de proceso pedogenético: es toda acción que se produce en el cuerpo natural suelo como un todo, o en alguno de sus componentes, por intercambios de materia y energía entre sus propios componentes y con su medio ambiente (determinado por sus límites) y que, con el tiempo, provoca cambios en la composición, en las propiedades físicas, químicas, biológicas, mineralógicas y/o estructurales, que pueden ser observados y/o medidos in situ o en muestras aisladas.

### 1.3.1. Clasificación de los procesos pedogenéticos.

Varios investigadores, entre ellos: Dijkerman (1974), Huggett (1975), Malagon (1979), Buol et al (1981), Arnold (1983); señalan que Simonson (1968) introdujo los conceptos de ganancias, pérdidas, translocaciones y transformaciones, como procesos pedogenéticos generales, a los cuales se asocian un conjunto de procesos específicos.

Para Pedro (1983) toda evolución pedológica consiste esencialmente de fenómenos que corresponden a la meteorización de minerales primarios, la liberación de varios elementos y sus posibles recombinaciones para formar nuevos constituyentes estables y minerales. También incluye fenómenos que se producen durante o después de la meteorización, relacionados con el arreglo de los constituyentes del suelo, su organización y redistribución en horizontes pedológicos (pedogénesis). Este autor define al plasma como la fracción de minerales y elementos lábiles que se recombinan en el suelo para dar origen a nuevos minerales (minerales secundarios). Define al esqueleto como la fracción de minerales que en el proceso de meteorización pasa del material parental al suelo sin sufrir alteración.

En la definición de microagregados, macroagregados y terrones que manejan Rondón y Elizalde (1992), se entiende que las especies agregadas son producto de la pedogénesis que ha conducido a una reorganización de esqueleto y de plasma, donde ambos se han ido alterando por la acción de los factores de formación. Por otra parte, Huggett (1975) concibe al suelo como un sistema formado por tres subsistemas: a) Subsistema esqueleto; partículas grandes, estables e inmóviles; básicamente, materiales geomórficos, b) Subsistema plasma; material formado por partículas muy

pequeñas relativamente móviles y c) Subsistema solución del suelo, la cual es móvil e inestable. El autor explica que el flujo de sólidos, coloides y solutos en y a través del paisaje, ocurre de una manera organizada con procesos de entradas, salidas y almacenamientos, en un arreglo de los tres subsistemas. En el establecimiento de los modelos considerados, ninguno de los autores anteriores se refiere específicamente al proceso de agregación; sin embargo el suelo mismo en su morfología evidencia la ocurrencia de este proceso y numerosos autores han postulado mecanismos para explicarlo (Edwards y Bremner, 1967a,b; Desphande et al, 1968; Tabatabay y Hanway, 1968; Greenland, 1965a,b, 1971, 1979; Hamblin y Davies, 1977; Rotini, 1977; Hamblin y Greeland, 1977; Harter, 1977; Kemper, et al 1987).

### 1.3.1.1. Esquema general.

En la propuesta de Jenny (1941) se describe cómo la roca se transforma en suelo por la acción del clima, de los organismos, del relieve, y del tiempo. Se analizaran ahora los procesos que se desarrollan durante esta transformación y muy especialmente se pondrá de manifiesto las huellas que la actuación de estos procesos deja en el perfil del suelo.

En la formación del suelo intervienen un conjunto de procesos muy heterogéneos y en ocasiones no totalmente esclarecidos. Esta complejidad se desprende de la posición del suelo en el paisaje y en su naturaleza. Efectivamente, como se esquematiza en la siguiente figura 1.1, el suelo está sometido a las leyes de la litosfera, hidrosfera, biosfera y atmósfera.

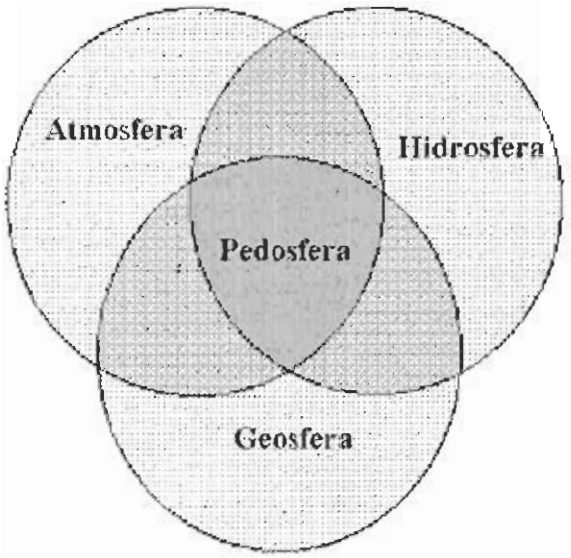



Figura 1.1. La Pedósfera resulta de la interacción de Geósfera, Hidrósfera y Atmósfera hace sistema superficial terrestre y abarca a todas aquellas estructuras naturales que la componen, e interactúan, en la superficie terrestre.

En síntesis, la formación de un suelo se reproduce en la figura 1.2. Esta formación del suelo tiene lugar como consecuencia de la actuación de los cinco factores formadores, ya enunciados, y en ella desde el punto de vista didáctico se pueden distinguir dos etapas: 1) una etapa inicial que representa la diferenciación de los constituyentes del suelo y 2) una etapa final en la que los constituyentes se reorganizan y evolucionan para formar el suelo. La etapa inicial comienza, lógicamente, con la fragmentación de las rocas originales y de los restos de los organismos que poco a poco han ido colonizando este material.

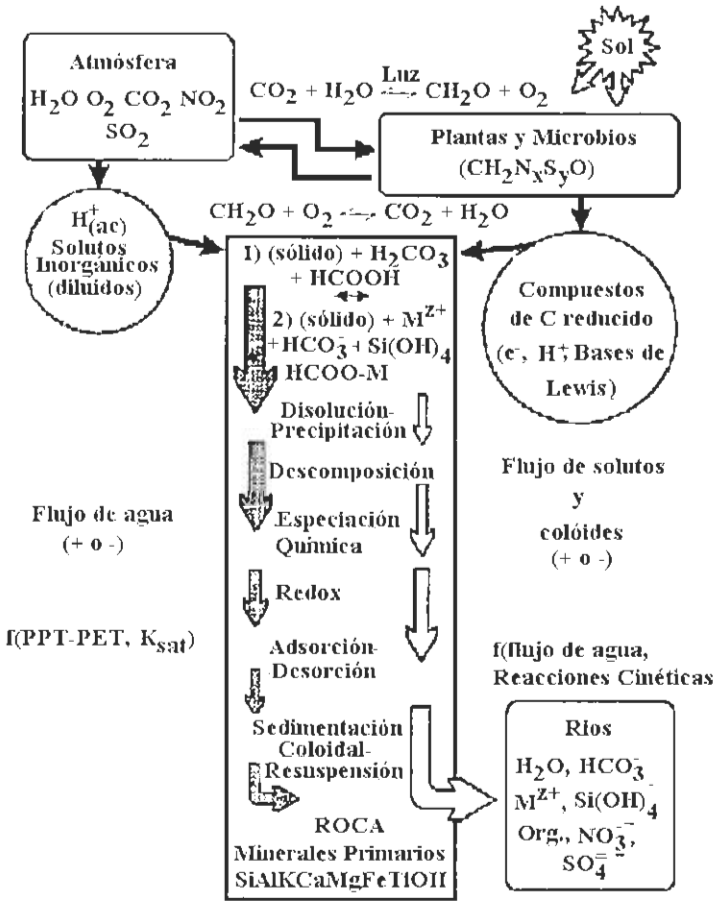



Figura 1.2. El perfil del suelo es una zona de activa de mezcla de materia orgánica viva y muerta, de gases, de agua y de minerales provenientes de la meteorización de la roca. La química de la pedogénesis esta dirigida por la energía solar directamente y a través de la fotosíntesis y de la energía gravitacional a través del movimiento del agua en el perfil. El agua actúa como medio para que sucedan las reacciones y para transportar los reactivos y productos de ellas. La meteorización actúa como un sumidero de la acidez producida por la contaminación difusa, por la actividad respirativa de los microorganismos y la por descomposición de los restos orgánicos.; los productos de la reacción pueden acumularse en el perfil a salir de él. Los compuestos reducidos del carbono sirven como ligandos de complejación y movilizar cationes que en otros casos son inmóviles (Chadwick y Chorover, 2001).

La desagregación del material facilitará la circulación del aire y del agua, y también favorecerá la actividad biótica, todo lo cual conducirá a la subsiguiente alteración química del material. Los minerales de las rocas originales, dependiendo de la estabilidad, se alteran en mayor o menor medida, apareciendo en el suelo más o menos transformados. Los iones liberados en la alteración mineral pasarán a la solución del suelo formando geles o se recombinarán para dar lugar a nuevos minerales, siguiendo aproximadamente la secuencia presentada en el cuadro 1.1.

Por otra parte, los vegetales y animales sufren al morir unas intensas transformaciones químicas en el suelo, desarrollándose un nuevo material orgánico que evoluciona para alcanzar un equilibrio en las condiciones edáficas, llamado humus. Durante estos procesos de transformación del material orgánico se desprenderán compuestos sencillos que irán a engrosar la solución del suelo, e igualmente se pueden desprender como consecuencia de estas reacciones determinados gases.

Cuadro 1.1. Secuencia de estabilidad mineral de Jackson y Sherman (1953)

| Numero | Mineral |
|---|---|
| 1 | Yeso, halita |
| 2 | Calcita, dolomita, arogonito |
| 3 | Olivino, hornblenda, diopside, etc. |
| 4 | Biotita, glauconita, clorita, antigorita. |
| 5 | Albita, anortita, microclina. |
| 6 | Cuarzo |
| 7 | Ilita, muscovita, sericita. |
| 8 | Mica hidratada intermedia |
| 9 | Montmorillonita, beidelita. |
| 10 | Caolinita, haloisita |
| 11 | Gibsita, boemita. |
| 12 | Hematita, goetita, limonita. |
| 13 | Anatasa, rutilo, ilmenita, corundum |

**1.3.1.2. Procesos básicos.**

No es posible suponer que el suelo se forma por la acción de un proceso específico, son varios los proceso que actúan simultáneamente para formar un perfil de suelo. La formación del suelo fue vista por Simonsons (1959) como la acción combinada de efectos de adición a la superficie del suelo, transformaciones dentro del suelo, transferencias verticales, arriba y abajo, dentro del perfil del suelo, y remociones del perfil del suelo (Figura 1.3). Para un suelo dado, la importancia relativa de estos procesos varia y el resultado es la diferente calidad de suelos que resultan en un paisaje dado. La adición más importante que se hace a los suelos es la materia orgánica por la vegetación y la cantidad de iones y partículas que lleva al suelo las lluvias y el viento. Las transformaciones incluyen la cantidad de compuestos orgánicos que se forman durante la descomposición de la materia orgánica, la meteorización de los minerales primarios y síntesis de minerales secundarios y otros productos. Las transferencias generalmente involucran el movimiento de iones y sustancias con el agua se mueve dentro del suelo. Las sustancias solubles se mueven con el agua del suelo a menos que cambien las condiciones o se deshidrate, causando una precipitación de estos iones, pasando a formar nuevos compuestos en el suelo. El ascenso capilar del agua, por un estrés hídrico puede causar un ascenso de sales a la superficie del suelo. Finalmente, cuando el agua se mueve a través del perfil del suelo, puede remover sustancias de este y llevarlas a las aguas de drenaje y salir del suelo y llevarlas a causes de agua.

Los procesos de formación de suelos los han relacionado, inicialmente, con grandes grupos de suelo por medio de nombres como Podzol, Latosol, Solontchak. Para Simonsons (1991) se deben dar cambios para adaptarse a las nuevas teorías que definen al suelo como un continuo con un número de propiedades en común. De esta forma, la génesis del suelo debe ser considerada como el solapamiento de dos pasos, la acumulación de material parental y la diferenciación de horizontes en el perfil, concebida esta como la acción de adiciones, transformaciones, transferencias y remociones dentro del sistema suelo. De tal forma que las teorías de génesis de suelo deben reflejar el conocimiento que se tiene en la Ciencia del Suelo

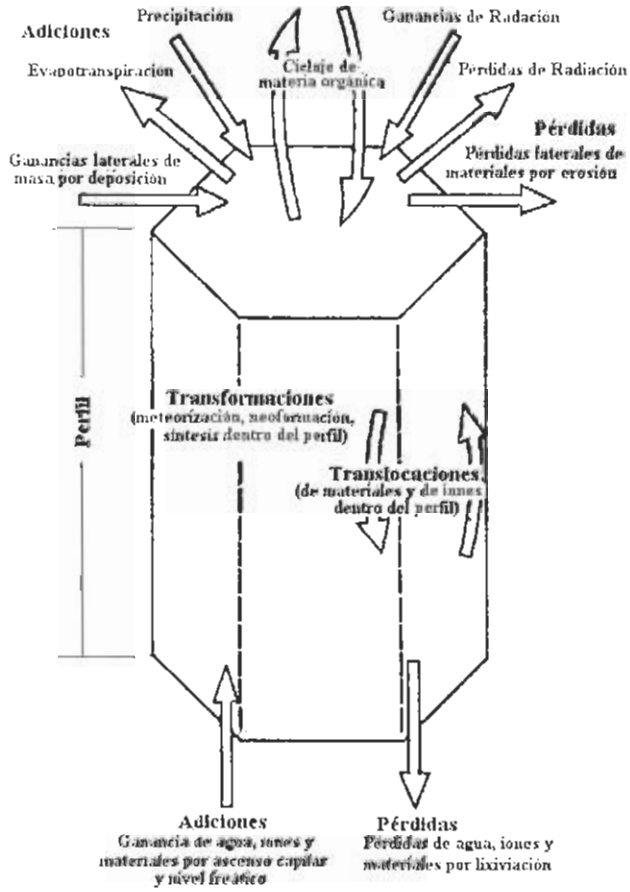



Figura 1.3. Procesos de Formación del suelo de transformación, translocación, adición y pérdida definidos por Simonson (1959), y sus acciones en la formación del suelo.

Los complejos procesos de formación de un suelo, presentados en la figura 1.3, Simonson (1959) los redujo a: Adiciones, Transformaciones, Transferencias y Pérdidas de materiales. Los cuales básicamente se reducen a sólo tres procesos: meteorización física, alteración química y translocación de sustancias. Estos procesos afectan tanto a la fase mineral como a la fase orgánica del suelo y constituyen lo que tradicionalmente se denomina como los procesos básicos o generales en la formación del suelo ya que actúan siempre en la formación de todos los suelos. Rondón y Elizalde (1992) consideran a la formación de agregados como el proceso culminante de la formación del suelo. Porque cuando se forma la estructura, se dice que existe un horizonte pedogenético en el perfil, es decir se tiene un pedón. La diferencia entre un horizonte y el saprolito es que en el primero se han formado agregados.

**1.3.1.2.1. Meteorización física.**

La meteorización física consiste en un progresivo aumento de superficie especifica de la rocas por un fraccionamiento que tiene diferentes orígenes causados por cambios de temperatura, presión o de volumen.

La actuación del proceso de fragmentación o desagregación física del material original se puede poner de manifiesto directamente en el perfil del suelo, simplemente observando como en la base de los perfiles se presentan las rocas fragmentadas en numerosos bloques de diverso tamaño. También se demuestra claramente la actuación de este proceso observando el suelo en la lupa, los fragmentos de rocas se encuentran en el suelo intensamente fracturados. Esta fragmentación se

origina por numerosas causas: insolación, congelación, dilatación y contracción, acción biótica, alteración química.

Insolación. Las radiaciones solares calientan de un modo desigual a las rocas, y el material soporta intensas presiones debidas a la dilatación diferencial. Cada capa soporta una temperatura diferente. La superficie se calienta más que las capas interiores y además se enfría más rápidamente con los cambios nocturnos. Además, cada mineral se calienta de distinta manera, dependiendo de su coeficiente de absorción; por ejemplo los minerales oscuros se calentaran en mayor medida que los de colores claros, y se dilata de manera diferente, dilatación que esta en función de la temperatura alcanzada y de su coeficiente de dilatación. Todo ello crea fuertes presiones diferenciales.

Congelación. El agua penetra en los poros y al congelarse aumenta de volumen y fragmenta a las rocas dejando expuesta a la acción de los agentes meteorizantes tamaños menores de roca.

Efecto de liberación de presión. Las rocas se han formado normalmente bajo intensa presión, el material se encuentra comprimido y cuando afloran a la superficie, al perderse la presión, el material expande y se fractura.

Dilatación y contracción. Los cambios de humedad producen cambios de volumen que fracturan las rocas. Entre ellos está la cristalización. A partir de los iones que están en la solución se forman cristales en los poros de las rocas y al aumentar de volumen presionan las paredes llegando a romperlas.

Acción mecánica de la biótica. Las raíces de las plantas invaden las grietas de las rocas y al crecer llegan a fracturar al material.

**1.3.1.2.2 Alteración química**

En contacto con el aire, y sobre todo con el agua, los minerales de las rocas se alteran al estar en unas condiciones termodinámicas diferentes en las cuales se formaron. Las cuales eran altas temperaturas, altas presiones y ausencia de agua y oxigeno. Por otra parte, los organismos excretan sustancias y $CO_2$ que atacan a los minerales para dejar en solución elementos nutrientes y otros iones que se transforman en otros minerales en el suelo. La alteración química del material original se encuentra ampliamente desarrollada en los suelos y se puede poner de manifiesto simplemente comparando la mineralogía inicial de la roca frente a la mineralogía del suelo que se forma a partir de ella.

Los principales procesos de alteración química son (Boul, et al; 1981, Berkeland, 1984; Sposito, 1989): Disolución, Hidratación, Hidrólisis y Oxido reducción. Se presenta a continuación un breve resumen, ya que serán tratados mas extensamente en capítulos posteriores.

Disolución:

El agua actúa como un dieléctrico separando cargas. Afecta sólo a aquellos compuestos iónicos que son directamente solubles en agua.

$$\underset{\text{halita}}{NaCl} + H_2O \leftrightarrow Cl^- + Na^+ + H_2O \qquad (1.5)$$

Hidratación:

Las moléculas de agua son atraídas por los desequilibrios eléctricos quedando fijadas en los constituyentes edáficos.

$$\underset{\text{Anhidrita}}{CaSO_4} + 2H_2O \leftrightarrow \underset{\text{yeso}}{CaSO_4.2H_2O} \qquad (1.6)$$

Hidrólisis y ataque ácido:

Cuando el agua alcanza a un mineral, por ejemplo al feldespato albita ($NaAlSi_3O_8$), este empieza a disolverse y los iones y moléculas que se liberan del mineral llegan a la solución. El proceso de disolución continua, si la solución se empobrece de iones liberados, bien porque se precipitan para formar otros minerales, reacción incongruente, o porque sean eliminados de la solución por lavado, reacción congruente (Sposito, 1989).

El feldespato albita se meteorizará directamente a sus componentes iónicos por hidrólisis

$$NaAlSi_3O_8 + 8H_2O \leftrightarrow Na^+ + Al(OH)_2^+ + 3Si(OH)_4 + 2OH^- \qquad (1.7)$$

El pH de esta reacción puede ser cerca a un valor de 10 y puede ser de 9 para un feldespato potásico.

En condiciones del suelo abiertas al $CO_2$ y otros agentes acidificantes de meteorización la reacción sería por ataque de los protones aportados por las hidrólisis del $CO_2$, la reacción del feldespato es:

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad (1.8)$$

$$NaAlSi_3O_8 + 4H_2O + 4H^+ \leftrightarrow Na^+ + Al^{+3} + 3Si(OH)_4 \qquad (1.9)$$

Sumando las dos ecuaciones se tiene la reacción de hidrólisis ácida siguiente:

$$NaAlSi_3O_8 + 8H_2O + 4CO_2 \leftrightarrow Na^+ + Al^{+3} + 3Si(OH)_4 + 4HCO_3^- \qquad (1.10)$$

Oxidación/reducción.

La condición oxidativa en el suelo por la presencia de oxigeno hace inestable a los minerales que tienen elementos reducidos como $Fe^{+2}$, $Mn^{+2}$ (MacBride, 1984):

$$\begin{array}{lcl} \text{Olivinos } (Fe^{+2}) & O_2 & \\ \text{Piroxenso } (Fe^{+2}) & \rightarrow & Fe(OH)_3 + Mg^{+2} + Ca^{+2} + Si(OH)_4 \\ \text{Anfiboles } (Fe^{+2}) & H^+ & \end{array} \qquad (1.11)$$

Los productos de estas reacciones pueden sufrir diferentes procesos. Uno de ellos es la formación de minerales secundarios cuando el silicio y el aluminio reaccionan para formar arcillas del tipo 1:1 o 1:2 dependiendo de las concentraciones de silicio en el ambiente. El ión bicarbonato y los cationes básicos son lavados con posibilidades de precipitar en la profundidad del perfil del suelo. El hierro forma hidróxidos que posteriormente se transforma en minerales férricos como la goetita, hematita y otros.

Normalmente los minerales de las rocas se han formado en un medio pobre de oxígeno por lo que presentan sus iones en forma reducida y al contacto con el oxígeno del aire del suelo se oxidan. No obstante en los suelos permanentemente saturados en agua y con materia orgánica la tendencia, por el contrario, es de reducción.

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \leftrightarrow Fe^{+2} + 3H_2O \qquad (1.12)$$

Lo arriba expuesto se refiere fundamentalmente a la fracción mineral, pero el material orgánico también sufre una intensa transformación.

En el caso concreto de la materia orgánica la alteración puede conducir al desarrollo de dos procesos distintos: humificación y mineralización. Inicialmente tienen una misma vía de actuación, la transformación de los restos vegetales y animales al morir, pero desembocan en dos resultados completamente distintos. La humificación engloba a una serie de procesos de alteración entre productos orgánicos, es decir que siempre se conserva la estructura orgánica. Por tanto la humificación conserva el material orgánico en el suelo, forma el humus. Por el contrario la mineralización conduce a la destrucción total de los restos orgánicos descomponiéndolos en sus productos inorgánicos sencillos ($H_2O$, $CO_2$, $NH_3$, $NH_4^+$, $H_2PO_4^-$, $SO_4^{-2}$) eliminándose (realmente mineralizándose) gran parte de la materia orgánica del suelo.

### 1.3.1.2. Translocación.

Además de estos dos procesos de desagregación física y alteración química hay un tercer proceso que ejerce una importantísima acción en la formación del suelo y es la translocación de sustancias, que por un lado mezcla y agrega los materiales edáficos y por otro lado, los separa y los concentra. Todas estas acciones se realizan bien por los organismos del suelo, muy especialmente por los que excavan galerías, como las lombrices y las hormigas o por simple efecto mecánico, muy frecuentemente por la acción del agua que transporta los materiales, unas veces en suspensión y a veces en solución. Este arrastre por la acción del agua ejerce efectos muy importantes en el suelo y puede eliminar a las sustancias transportadas fuera del perfil o acumularlas a una determinada profundidad.

La translocación de sustancias se detecta fácilmente observando las sustancias que tapizan las paredes de los poros e incluso rellenando completamente las grietas del suelo o simplemente observando el material que rellena las galerías de la fauna o también por los montículos acumulados en las entradas de los hormigueros. El proceso de translocación de materiales en el suelo es muy complejo afectando a muy distintas sustancias (minerales, materia orgánica y complejos organo minerales, ya sean como soluciones o suspensiones) y por muy diferentes causas (gravedad, capilaridad, evaporación, actividad biótica, o como consecuencia del hinchamiento y contracción de la masa del suelo).

### 1.3.1.3. Procesos específicos.

Anteriormente se expuso como la formación del suelo es la consecuencia de la acción relativa de cada proceso operando en la diferenciación de horizontes en el perfil del suelo. La importancia de la acción de cada proceso es diferente entre un suelo y otro. Ahora bien, dependiendo de como se combinen en su actuación, es decir, dependiendo de la intensidad con que se desarrolle cada uno de ellos y del tipo de materiales a los que afecte preferentemente, se definen determinados procesos de formación. Al actuar estos procesos específicos conducen a la formación de un tipo concreto de suelo. Por ejemplo los Andisoles son la consecuencia directa del proceso específico de

andolización. o bien le confieren a distintos tipos de suelos una característica común a todos ellos, Otro ejemplo, el proceso específico de iluviación de arcilla confiere a tipos muy diferentes de suelos un horizonte Bt, u horizonte argílico. Tomado de Boul et al (1981) se presentan los nombres de los procesos específicos mas utilizados en la literatura de suelos.

Se presentan inicialmente los procesos en los que predomina la alteración y después se presentan aquellos en los que predomina la translocación de sustancias. Como la fragmentación actúa siempre no define ningún proceso específico concreto.

**1.3.1.3.1. Procesos específicos de alteración.**

**Melanización**. Es el proceso responsable de la coloración oscura, más o menos negra, que adquieren los horizontes A de los suelos. Es el resultado de la impregnación de los restos orgánicos en la masa del suelo. No se le identifica con letras minúsculas de procesos específicos.

**Empardecimiento**. Representa la coloración parda que aparece en el suelo como consecuencia de la alteración de los minerales primarios que liberan importantes cantidades de hierro. Se forman hidróxidos férricos más o menos hidratados y parcialmente cristalinos. Estos geles se unen a las arcillas, directamente o a través del humus, formando unos compuestos (a veces complejos organominerales) de color pardo. Es el proceso característico de las regiones templadas húmedas, y se pone claramente de manifiesto en el paisaje de estas regiones.

**Rubefacción**. Es otro proceso que también queda patente en la coloración del perfil. Es un proceso ampliamente representado en las regiones de climas cálidos y templados, con un período de larga e intensa sequía. En estas condiciones los compuestos de hierro producidos como consecuencia de la alteración mineral, sufren una deshidratación total, cristalizando en forma de óxidos, tipo hematites. Los hematites presenta un color rojo vivo, que impregna el perfil, apareciendo la coloración típica de este proceso. Es pues, totalmente imprescindible para que se desarrolle este proceso, la existencia de una estación lo suficientemente seca como para producir la deshidratación de los compuestos de hierro. Se le asocia con la letra s en algunos horizontes.

**Fersialitización**. Es el proceso de formación de silicatos de la arcilla, compuestos de hierro, sílice y aluminio, de ahí el nombre de este proceso. El cambio de una roca a suelo conlleva a una disminución del tamaño de las partículas constituyentes. Esto se puede poner claramente de manifiesto en el análisis mecánico de un suelo suficientemente evolucionado. Muy frecuentemente el suelo contiene una mayor cantidad de arcilla que la roca. Si se analiza la mineralogía de esta arcilla se observa la presencia progresiva de minerales que no existen en la roca madre y que van siendo más abundantes conforme los horizontes van siendo más evolucionados, y así, se puede demostrar el desarrollo de este proceso de fersialitización tan frecuente en muchos suelos.

**Ferralitización**. Es un proceso de alteración máxima. Se desarrolla únicamente en climas tropicales, con fuertes precipitaciones, con un drenaje intenso, con una casi constante percolación de agua. En estas condiciones se produce una intensa alteración de los minerales ya que se encuentran sometidos a la constante acción hidrolítica de un agua de lluvia constantemente renovada y por tanto, permanentemente agresiva, sin que llegue a saturarse en ningún momento con los iones liberados de los minerales. Se caracteriza pues este proceso por una alteración extrema de los minerales, con un profundo lavado de iones alcalinos y alcalinotérreos, llegándose a producir hasta importantes perdidas del silicio, aunque la eliminación de sílice del perfil no llega a ser nunca completa, ya que el silicio es poco soluble y bajo la forma de mineral de cuarzo es muy estable. En definitiva, se produce un enriquecimiento de solo los compuestos muy estables, fundamentalmente

óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, hematites, goetita y gibsita, de cuarzo y también de los filosilicatos de la arcilla más estables, como son aquellos con una razón Si/Al baja, como es el caso de la caolinita.

**Gleyzación.** La formación de este proceso está condicionada a la existencia de capas de agua que de manera más o menos permanente saturan el suelo provocando una extensa hidromorfía. El agua al desplazarse lentamente por el suelo, se irá empobreciendo en oxígeno a la vez que se irá acidificando por efecto de la materia orgánica, con lo que también el ambiente se irá volviendo reductor, lo que repercutirá en el suelo, fundamentalmente en reducción de los compuestos de hierro y de manganeso, y sus comportamientos edafoquímicos van a ser muy diferente dependiendo del potencial redox existente. Se identifica con la letra g en los horizontes donde se presenta.

El Fe es el elemento químico que mejor refleja las condiciones de hidromórficas de los suelos. En condiciones reductoras, hierro se moviliza como $Fe^{+2}$, que es bastante móvil, sufriendo una redistribución por el perfil, pues las malas condiciones de drenaje impiden su total eliminación, acumulándose compuestos ferrosos, dándole al suelo su color gris-verdoso-azulado característico.

Si las condiciones de saturación se mantienen constantes a lo largo del año, las condiciones reductoras predominan, el Fe se encuentra formando compuestos ferrosos, el perfil es de color gris verde azulado y se desarrolla la gleyzación.

Cuando el suelo atraviesa fases de desecación estacionales más o menos largas (por alternancia climática con fluctuación de la capa freática, por ejemplo), se origina una alternancia de condiciones oxidantes y reductoras, apareciendo abundantes manchas rojizas debidas a los compuestos férricos, junto a otras zonas verdosas y grises, apareciendo un horizonte abigarrado, y en este caso se habla de un proceso de pseudogleyzación ,o sea, de gleyzación parcial.

En muchas ocasiones, cuando el suelo no es tan impermeable, durante las fases reductoras, el $Fe^{+2}$ se moviliza y llega a ser eliminado del perfil quedando amplias zonas decoloradas, de colores grises más o menos claros, entre otras manchas rojizas. Estas coloraciones grises son debidas a la migración local del $Fe^{+2}$ y en las áreas rojizas el hierro se oxida y se acumula como $Fe^{+3}$, representando a zonas localmente más oxidantes.

El manganeso también se ve afectado por los cambios de humedad. Se reduce y pasa a la solución del suelo, mucho mas fácilmente que el hierro. Para oxidarse, inmovilizándose, requiere unas condiciones oxidantes más fuertes que las que necesita el Fe. Es por tanto mucho más móvil. Tiende a eliminarse del suelo y cuando se acumula lo hace formando nódulos y películas, llamadas cutanes o revestimientos, de color negro.

En definitiva, parece existir una clara relación entre las condiciones hídricas de un perfil y sus rasgos morfológicos. Este hecho es muy importante ya que para reconocer la presencia de un exceso de agua en un suelo se tendría que desarrollar complicadas y laboriosas medidas en el campo acerca de la profundidad y oscilaciones del nivel freático, del agua retenida, de su contenido en oxígeno disuelto, del potencial redox y de la temperatura edáfica, a lo largo del año y durante muchos años. Pero afortunadamente gran parte de todas estas condiciones se pueden deducir de un modo directo e instantáneo por la simple observación de los rasgos morfológicos y micromorfológicos del suelo. Por ello, el moteado de los horizontes se ha utilizado universalmente como signo de hidromorfía, si bien se debe aclarar que a veces no se cumple totalmente la relación causa a efecto (es decir, exceso de agua a rasgos hidromorfos) por la existencia de determinadas condiciones, unas que impiden la reducción, como es el exceso de oxígeno disuelto en el agua o la

ausencia de materia orgánica, y otras que dificultan la necesaria actividad microbiana, como sería una temperatura muy baja, o un pH excesivamente ácido.

**Andolización.** El proceso de Andolización ha sucedido en los suelos que son definidos por el Soil Taxonimic como Andisoles. Estos suelos tienen cantidades significativas de alófano, imogolita, ferrihidrita o complejos de Al-humus. Estos materiales se forman durante la meteorización de tefras y otros materiales con contenidos importantes de vidrio volcánico. Deben cumplir al menos las siguientes características ándicas: 1) Densidad aparente menor de 0.9 $Mgm^{-3}$, 2) El porcentaje de Al mas la mitad del porcentaje de Fe extraídos con oxalato ácido de amonio debe ser igual o mayor de 2 y 3) Retener fosfatos en mas de un 85%. Estas características solo se dan en aquellos suelos que, generalmente, se han derivado de ceniza volcánica y han tenido un ambiente de meteorización que favorezca la formación de arcillas sin cristalinidad y alto contenido de materia orgánica, que permita un proceso de complejación del hierro y del aluminio y la formación de compuestos organo minerales, como características relevantes.

**1.3.1.3.2. Procesos específicos de translocación.**

La translocación de sustancias tiene un efecto primordial en la formación del suelo. En general, la translocación se realiza por al acción del agua que se desplaza a través del suelo. Normalmente, el movimiento es vertical descendente, pero en relieves montañosos el desplazamiento lateral u oblicuo adquiere una extraordinaria importancia. Por otra parte, en los ambientes más o menos áridos los movimientos verticales ascendentes toman particular interés.

En general, es válido suponer que el agua de precipitación se desplaza desde al superficie, a través de los poros del suelo, a horizontes cada vez más profundos debido a la acción de la gravedad. En este desplazamiento el agua arrastra diversos materiales, preferentemente los más móviles, con lo cual se producen importantes pérdidas de materiales en los horizontes superiores, que pueden ser o no acumulados en los horizontes inferiores.

Por tanto, en los procesos de translocación se distinguen dos fases distintas: una inicial de movilización, transporte y pérdida de materiales que se denomina eluviación, que se presenta en los horizontes superiores, sobre todo en los horizontes E, pero también en los A, y un segundo proceso que representa la inmovilización y acumulación, o sea de ganancia o enriquecimiento de sustancias que se llama iluviación y se forman los horizontes subsuperficiales, los horizontes B, siendo siempre el agua el medio de transporte. Los conceptos de eluviación-iluviación son sinónimos de emigración-inmigración. Como es lógico, el proceso de iluviación requiere necesariamente del paso previo de la eluviación, ahora bien, la eluviación se puede producir seguida o no del proceso iluvial, así habrá suelos en los que se produzca solo la pérdida de los materiales lixiviados sin que lleguen a acumularse en ningún horizonte del suelo.

Las sustancias que se pueden translocar por la acción del agua son muy diversas y lo pueden hacer bajo muy diferentes formas, por lo que existe cierta confusión en su terminología. Las sustancias que se pueden eluviar lo hacen básicamente bajo tres formas distintas: como iones disueltos (lixiviación), en forma seudosoluble formando complejos organometálicos (queluviación), y en suspensión (iluviación de arcilla).

El hecho de que una sustancia migre bajo la forma de solución, suspensión o formando complejos va a depender fundamentalmente de su estabilidad, solubilidad y facilidad para la complejación. Se presentan a continuación los procesos específicos más comunes.

**Lavado.** Se trata de un arrastre y eliminación de los iones disueltos en la solución del suelo. Constituye un proceso que se desarrolla con mayor o menor intensidad en todos los suelos, especialmente importante en los suelos de climas húmedos.

**Desbasificación**. Representa una consecuencia de la intensificación del proceso anterior, produciéndose el arrastre y eliminación de los iones adsorbidos en el complejo de cambio del suelo. Es decir que el complejo adsorbente se desatura. Es decir, en las posiciones de cambio los cationes intercambiables, como el Ca, Mg, Na y K son sustituidos por hidrogeniones de cambio. Proceso especialmente representativo de los suelos de climas húmedos.

**Salinización.** Es el resultado de la acumulación de sales solubles en el suelo, aquellas más solubles que el yeso; como el NaCl o sal común. Se desarrolla típicamente en las regiones áridas y semiáridas, con regímenes de humedad del suelo deficitarios de agua, ya que dada la movilidad de estas sales en regímenes más húmedos tienden a lavarse y ser eliminadas del perfil. Se identifica con la letra z en los horizontes donde se acumulan las sales.

En estas regiones, con intensas evaporaciones, se produce un movimiento ascendente de las soluciones del suelo que ascienden por capilaridad por la acción de esta evaporación o por la succión de las raíces, alcanzando, frecuentemente, estas soluciones la superficie del suelo y al evaporarse el agua se depositan las sales recubriendo la superficie con unas eflorescencias blanquecinas muy características.

**Gypsificación**. Es el proceso responsable de la acumulación de yeso ($CaSO_4.2H_2O$). Forma acumulaciones blancas, parecidas a las de los carbonatos pero fácilmente distinguible en el microscopio. Los cristales de yeso presentan formas rombales, con colores de interferencia grises. El yeso es más soluble que los carbonatos por lo que es muy móvil en el suelo. Es típico de las regiones más o menos áridas. Se identifica el proceso con la letra y.

**Decarbonatación y carbonatación**. En los suelos carbonatados se produce una lixiviación particular que se llama decarbonatación. El proceso de decarbonatación representa la movilización de los carbonatos, que se disuelven bajo la forma de bicarbonatos solubles y migran con las aguas de percolación. La carbonatación se produce cuando los bicarbonatos pasan nuevamente a carbonatos insolubles y se acumulan. Se identifica el proceso con la letra k.

**Iluviación de arcilla**. El proceso de Iluviación de arcilla o ilimerzación representa la migración mecánica de la arcilla de los horizontes superficiales a los horizontes profundos del perfil. Este proceso se puso de manifiesto al analizar la distribución de los contenidos en arcilla de los suelos en función de la profundidad. Se comprobó que en numerosos suelos se producía un fuerte incremento de los porcentajes de arcilla en los horizontes subsuperficiales. Hoy día esta distribución se justifica prioritariamente por la acción de las aguas de infiltración que arrastran parte de la arcilla de los horizontes superiores y la depositan en las zonas más profundas. El proceso de iluviación de arcilla se identifica con la letra t.

**Podzolización**. Este proceso engloba la queluviación de Al y Fe, junto con materia orgánica, de las zonas superficiales y su acumulación en las zonas profundas del perfil. Las mejores condiciones para que se desarrolle la podzolización son un medio fuertemente ácido, un clima húmedo y frío y una roca permeable (Wang, et al., 1991).

Bajo estas condiciones, la intensa percolación de agua producirá un desarrollo extremo del lavado y de la desbasificación. El complejo adsorbente se desatura, los carbonatos si están presentes en el

material original son lavados fuera del perfil y el medio se vuelve cada vez más ácido. La fuerte acidez provoca una serie de consecuencias muy importantes que condicionan la evolución del suelo. En primer lugar, bajo estas condiciones, la materia orgánica evoluciona lentamente debido a la débil actividad microbiana de estos medios y libera abundantes compuestos orgánicos de carácter ácido.

**Arcilloturbación**. Un proceso también de translocación de materiales pero referido ahora a todos los materiales del suelo en conjunto es el proceso denominado unas veces como arcilloturbación y otras como edafoturbación pero que podríamos también llamar vertisolación, dado el tipo de suelos que origina. Este proceso provoca ahora la mezcla de los materiales del suelo (al contrario que los anteriores que producían la diferenciación del perfil) y conduce a la formación de suelos muy homogéneos, sin cambios importantes de las propiedades y de los constituyentes con la profundidad.

Se debe a la capacidad de hinchamiento y contracción que tienen determinadas arcillas de los suelos. En los períodos húmedos, se hidratan y aumentan de volumen, mientras que durante los períodos secos se deshidratan y disminuyen de volumen y desarrollan un amplio sistema de anchas grietas. Estos cambios de volumen producen unas fuertes presiones dentro de los horizontes del suelo que obligan a los materiales a desplazarse.

Las pruebas de estas presiones las tenemos en esas superficies lisas y brillantes y frecuentemente estriadas llamadas slickensides tan representativas de los suelos en los que se desarrolla este proceso (las partículas de arcilla son obligadas a orientarse, aplastándose unas a otras por efecto de la presión debida al hinchamiento de las arcillas y al deslizarse unas masas sobre otras, los granos de arena se clavan y dejan estrías de deslizamiento).

El proceso sería el siguiente, durante la fase seca, las arcillas del suelo contraen y producen unas anchas y profundas grietas que atraviesan el suelo hasta la superficie. Luego, estas grietas al permanecer abiertas durante todo el período seco se van rellenando de diversos materiales que caen desde las paredes superiores y desde la superficie del suelo, fundamentalmente debidas a las acciones de los animales, del viento y de la propia desecación progresiva. Las grietas quedan así parcialmente rellenadas, especialmente en profundidad, y al llegar el período húmedo, las arcillas se hinchan, aumentan de volumen, pero no pueden ocupar el espacio que ocupaban inicialmente debido a estar ahora ocupado por los materiales allí caídos; hay en definitiva un exceso de material que produce unas fuertes presiones que voltean al material sobrante a la superficie del suelo, produciendo unos montículos muy característicos llamados gilgai. Como resultado de esta mezcla periódica, de materiales que suben y bajan, se origina un suelo muy homogéneo.

De la génesis expuesta se deduce que para que se desarrolle este proceso se requiere que el suelo disponga de un alto contenido de arcillas expandibles e igualmente se necesita de un clima contrastado que facilite las fases periódicas de hinchamiento y contracción.

**Cementación**. En ocasiones, al acumularse los materiales en un horizonte, sobre todo cuando lo hacen en gran cantidad, originan un cemento que engloba a los demás materiales del suelo produciendo el endurecimiento del horizonte. Se forma lo que se llaman costras. Frecuentemente el agente de encostramiento son los carbonatos, pero también el yeso, y en ocasiones sílice o compuestos de hierro.

Como resumen se puede decir que generalmente en un mismo suelo se desarrollan varios de estos procesos edafogenéticos, que pueden actuar simultáneamente, pero muy frecuentemente se

presentan de una manera escalonada actuando en etapas sucesivas, de manera que el desarrollo de un determinado proceso prepara el terreno para la actuación del proceso siguiente y como resultado el suelo va evolucionando progresivamente, por lo que en los estudios edafogenéticos los suelos de una determinada región se agrupan en secuencias evolutivas como la que muestra en la figura 1 en la que se idealiza una clásica secuencia evolutiva para suelos desarrollados sobre un material original.

### 1.4. El perfil del suelo y sus horizontes

La pedogénesis actúa desde la superficie y va perdiendo su intensidad conforme se profundiza en el perfil del suelo, el material se altera de un modo diferencial y como resultado de la actuación de estos procesos de meteorización y translocación se pasa de un material homogéneo o isotrópico, como es la roca, a un material heterogéneo o anisotrópico, es decir, se produce la horizonación del material (Jenny, 1941). Es precisamente esta característica, representada por la variación regular de las propiedades y constituyentes del suelo en función de la profundidad, la característica más representativa de los suelos, rasgo que los diferencia claramente de las rocas y saprolitos.

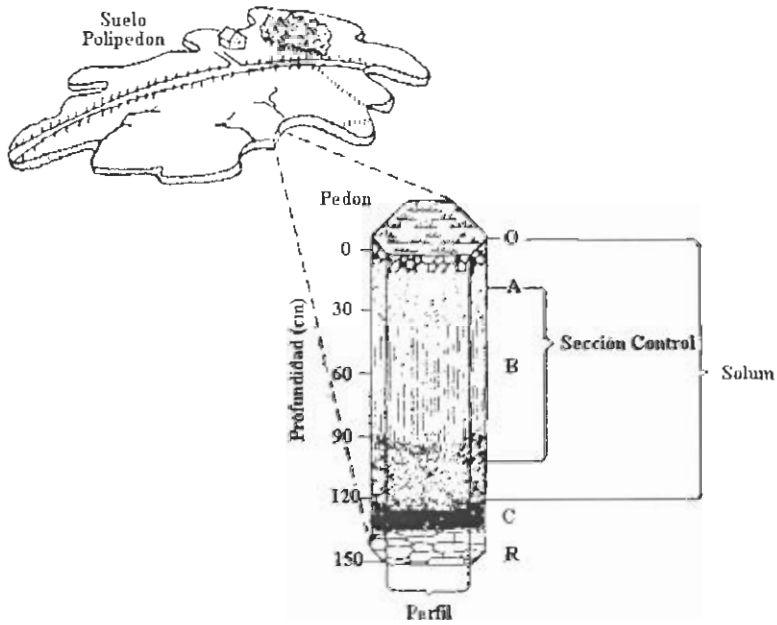



Figura 1.4. Representación esquemática de la definición de suelo que lo define como individuo con una posición en el continuo del paisaje (Buol et al , 1981.)

Los horizontes, cuya superposición constituye el perfil del suelo, constituyen las unidades para el estudio y la clasificación de los suelos. Los horizontes edáficos son franjas aproximadamente paralelas a la superficie del terreno. Se establecen en función de cambios de las propiedades y constituyentes como resultado de la actuación de los procesos de formación del suelo, con respecto a las franjas adyacentes. Los horizontes se ponen, normalmente, de manifiesto en el campo, en el perfil del suelo, pero los datos de laboratorio sirven para confirmar y caracterizar a estos horizontes. Generalmente bastan solo tres propiedades para establecer la horizonación de un suelo: color, textura y estructura, aunque otras propiedades, como la consistencia, son a veces de gran ayuda. El más mínimo cambio detectado en una sola o en varias de estas propiedades, es suficiente para diferenciar un nuevo horizonte.

El horizonte es el nivel más práctico para observar y muestrear al pedón (Simonson, 1959). Son de gran ayuda para entender el origen que ha tenido el suelo. Cada horizonte representa un volumen.

Para conocerlo es necesario definir su contenido, describir sus constituyentes, organizaciones, caracteres, propiedades y características analíticas. Igualmente, es necesario describir sus límites y su entorno. Su dimensión vertical es por lo menos de centímetros y a menudo decimétrica o métrica. Sus dimensiones laterales son por lo menos decimétricas y lo más frecuentemente hectométricas o kilométricas. El horizonte no es infinito, desaparece lateralmente o se transforma en otro horizonte. Su extensión espacial es delimitable y muy útil para mapear el suelo.

Los límites superiores e inferiores de un horizonte son generalmente conformes a la superficie del terreno. Pero un horizonte puede también presentarse bajo forma de lenguas, puede inclusive estar enteramente incluido dentro de otro horizonte. Las transiciones entre horizontes pueden ser netas o más o menos progresivas. Cada horizonte está casi siempre geométricamente asociado a otros horizontes y ligado con ellos por relaciones estrechas, relaciones pedogenéticas (evoluciones largas) y relaciones funcionales (dinámica diaria o estacional). Estas últimas poseen una gran importancia práctica.

La posición de un horizonte respecto a la interfase entre el polipedón y la atmósfera es una característica esencial. Ya que condiciona la aportación y acumulación de materias orgánicas, los flujos térmicos o hídricos que lo alcanzan o lo atraviesan, la masa de los horizontes subyacentes que pesan sobre él, la penetración debida a las raíces y los animales, etc. Y a casi todas las condiciones que regulan su evolución y su funcionamiento.

El Perfil es la secuencia de informaciones que conciernen un solum, ordenada de arriba a abajo. Estas informaciones son relativas a caracteres visuales (perfil estructural) o a una sola variable (perfil calcáreo, perfil hídrico, perfil granulométrico) o a consideraciones más sintéticas: perfil de alteración, perfil de cultivo.

Las nociones de Solum y Perfil así definidas se diferencian netamente de la noción de Pedón: unidad de volumen necesaria y suficiente para muestrear y describir al polipedón o a la cubierta pedológica en un lugar determinado.

Los pedólogos usan corrientemente el concepto de "Horizontes-Conceptos" que son el resultado de la interpretación de algunos caracteres morfológicos propios del horizonte considerado, asociados a ciertos procesos pedogenéticos, pero que resultan de la toma en cuenta de los demás horizontes y de diversos elementos del "pedopaisaje". Estos "Horizontes-Conceptos" son objeto de una tipología morfogenética y de un lenguaje sintético al cual están asociados los símbolos : O, A, E, B (Jenny, 1941).

Una vez interpretado, el solum puede ser conceptualizado y esquematizado bajo forma de una superposición, en un cierto orden, de los Horizontes de Referencia: es el "Solum-concepto".

### 1.4.1. Nomenclatura "O A E B C" para los horizontes del suelo.

Las letras mayúsculas O, A, E, B, C, y R representan a los horizontes maestros, franjas de suelo donde han actuado los procesos pedogenéticos. Estas letras mayúsculas son los símbolos a los cuales se adicionan otros caracteres para completar las designaciones. La mayor parte de horizontes y capas tienen una sola letra mayúscula; algunos requieren dos (Jenny, 1941; Soil Survey Staf, 1975; 1998).

En la etapa final, todos los constituyentes formados o liberados en la etapa inicial (minerales, humus, geles, gases, agua y soluciones), sufren una serie de procesos de mezcla y diferenciaciones

que si evolucionan in situ conducen a la formación del suelo, mientras que si son arrastrados a otros lugares, dan lugar a los sedimentos, los cuales podrán pasar posteriormente a formar nuevos suelos. Jenny (1941), considera que la anterior situación lleva al suelo a una anisotropía en sus propiedades físicas, químicas, biológicas y morfológicas y que llega a diferenciarse del material subyacente porque este es isotrópico. En general, considera que la anisotropía lleva a la diferenciación superficial del suelo en horizontes denominados por letras mayúsculas A y B del horizonte C, que es isotrópico.

Una vez que la vegetación se ha establecido sobre la roca (R), se inicia la formación de un horizonte superficial, denominado O. En los estados iniciales de formación las ganancias son mayores que las pérdidas y la materia orgánica lentamente aumenta y los horizontes A y O son delgados. Con el tiempo se alcanzan unas condiciones de estado estable y las ganancias y pérdidas se igualan. Por lo tanto, aunque el sistema está en una situación dinámica con continuas ganancias y pérdidas, la cantidad de materia orgánica en el suelo y la distribución en el perfil permanece esencialmente constantes. El periodo de tiempo necesario para alcanzar el estado estable y la cantidad de materia orgánica en el suelo dependen de acción de los Factores Formadores. Dada la dinámica que tiene el horizonte A, su edad es difícil de definir, mas aún cuando en muchos suelos se ha perdido por erosión. Los suelos poco evolucionados, son muy superficiales y se caracterizan por una capa de material orgánico descansa sobre un horizonte A y este sobre un horizonte C, formando el suelo de perfil AC. Cuando la pedogénesis continua, se forma un horizonte resultante de la alteración del material parental y por los materiales que pueden llegar del horizonte A, pobre en materia orgánica y se denomina horizonte B. Se tiene el suelo con el perfil ABC. Finalmente, procesos de translocación, caracterizan a los suelos mas evolucionados. Los horizontes superiores se empobrecen en elementos finos y solubles, como consecuencia de su arrastre por el agua de infiltración, lo que lleva a que se formen un horizonte de perdida, el horizonte E. El perfil que se formaría sería AEBC, el cual correspondería al máximos grado de evolución. Esquema de este desarrollo del suelo se presenta en la Figura 1.5.

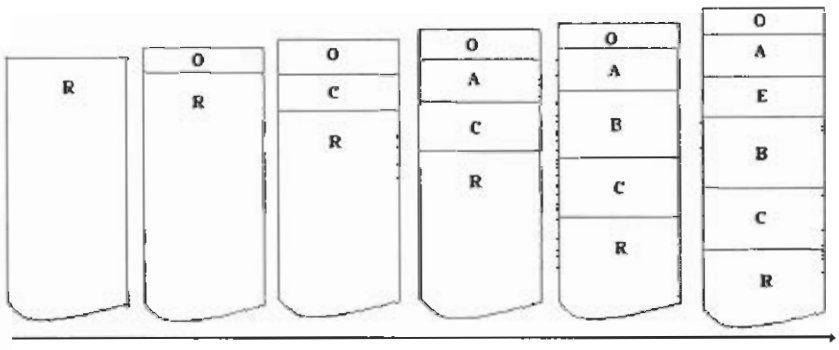



Figura 1.5. Idealización del desarrollo de un perfil de suelo.

### 1.4.1.1. Horizontes genéticos principales

Las designaciones de horizontes genéticos expresan un juicio cualitativo sobre los cambios que, se cree, han ocurrido en un suelo. Los horizontes diagnósticos tienen un carácter cuantitativo y definen los rasgos que son usados distinguir entre taxa. Un horizonte diagnóstico de las taxonomías puede abarcar varios horizontes genéticos, y los cambios implícitos en la designación del horizonte genético no pueden ser lo bastante grandes para justificar el reconocer de diferentes horizontes diagnósticos. Horizontes genéticos son designados así.

Una descripción de las propiedades de los horizontes de suelo es la siguiente (Soil Survey Staff, 1998):

**Los Horizontes O**

Los horizontes O son capas dominadas por material orgánico. Algunas están saturadas con agua durante períodos largos, o estuvieron alguna vez saturados, y ahora, están artificialmente drenados; otros nunca han estado saturados.

Algunas capas O consisten de restos no descompuestos o parcialmente descompuestos (como hojas, agujas, ramas, musgo, y líquenes) que han sido depositados sobre la superficie; ellos pueden estar arriba de suelos minerales u orgánicos. Otras capas de O consisten en el material orgánico que fue depositado en condiciones saturadas y ha descompuesto a etapas que varían. La fracción mineral de tal material constituye sólo un pequeño porcentaje de su volumen y generalmente mucho menos que la mitad de su peso. Algunos suelos consisten completamente en materiales designados como horizontes de O o capas.

Una capa de O puede estar sobre la superficie de un suelo mineral, o en cualquier profundidad debajo de la superficie si esto es enterrado. Un horizonte formado por el illuviation de material orgánico en un subsuelo mineral no es un horizonte de O, aunque algunos horizontes que se han formado en esta manera contengan las cantidades considerables de materia(asunto) orgánica.

**Los horizontes A**

Los horizontes A son horizontes minerales que se han formado en la superficie del suelo o debajo de un horizonte de O; ellos exponen la destrucción total o la mayor parte de la estructura de roca original y muestran un o ambos de lo siguiente: (1) una acumulación de materia orgánica humificada orgánica íntimamente unida con la fracción mineral y no está dominada por las propiedades de horizontes E o B definidos debajo, o 2) propiedades que son resultado de cultivos, pastoreo, o similares clases de perturbación.

Si un horizonte superficial tiene las propiedades tanto de horizontes A y E pero el rasgo acentuado es una acumulación de materia orgánica humificada, este es designado un horizonte A. En algunos sitios, como en climas calientes áridos, el horizonte no disturbado superficial es menos oscuro que el horizonte subyacente y contiene sólo pequeñas cantidades de materia orgánica; y tiene una morfología distinta de la capa C, aunque la fracción mineral sea inalterada o sólo ligeramente cambiada por el desgaste. Tal horizonte es designado como A porque está en la superficie. Sin embargo, depósitos reciente aluvial o eolicos que conservan la estratificación fina no se considera, horizontes A no ser que sea cultivado.

**Los Horizontes E**

Los horizontes E son horizontes minerales en los que el rasgo principal es la pérdida de arcilla de silicato, de hierro, o de aluminio, o alguna combinación de estos, dejando una concentración de partículas de limo y arena. Estos horizontes exponen la destrucción de todo o la mayor parte de la estructura de roca original.

Un horizonte de E comúnmente es más diferenciado de un horizonte de B subyacente en el mismo sequum por un color de valuc más alto o más abajo chroma o ambos, por la textura gures, o por una combinación de estas propiedades. En algunos suelos el color del horizonte E es el de la arena y

DEPTO. DE
BIBLIOTECA "EFK"

partículas de limo, pero en muchos suelos los óxidos de hierro u otros compuestos enmascaran el color de las partículas primarias. Un horizonte de E comúnmente es más diferenciado del horizonte superficial A por su color mas claro. Generalmente contiene menos materia orgánica que el horizonte A. Un horizonte de E está comúnmente cerca de la superficie debajo de un horizonte O o de un horizonte A y encima de un horizonte B, pero el símbolo E puede ser usado para los horizontes eluvial que están dentro de o entre las partes del horizonte B, o que se extiende a profundidades mayor que la observación normal si el horizonte es pedogénico.

**Los Horizontes B.**

Los Horizontes B se han formado debajo de un horizonte A, de un horizonte E, o de horizonte de O. En los horizontes B se ha destruido todo o la mayor parte de la estructura de la roca original y muestran un o más de lo siguiente características: Concentración iluvial de arcilla, de hierro, de aluminio, de humus, de carbonatos, de yeso, o sílice, sola o en combinación. Evidencia de remoción de carbonatos. Concentración residual de sesquióxidos. Capas de sesquióxidos que hacen el horizonte visiblemente bajar el value del color, más alto en chroma, o más rojo el matiz (hue), sin evidente iluviación de hierro, con relación a horizontes adyacentes arriba o debajo de él. Proceso de alteración que forma arcilla o libera óxidos, o ambos, y que se forma una estructura granular, blocosa o la prismática si los cambios de volumen acompañan cambios del contenido de humedad. Fragilidad.

Todas las clases diferentes de horizontes de B son, o eran al principio, horizontes subsuperficiales. Incluido como los horizontes de B, donde contiguo a otros horizontes genéticos, son capas de concentración iluvial de carbonatos, de yeso, o de silicio que es el resultado de procesos de pedogenesis (y puede o no poder estar cementado), y las capas frágiles que muestran otra evidencia de alteración, como estructura prismática o acumulación iluvial de arcilla.

Los ejemplos de las capas que no son horizontes de B son: las capas en las que películas de arcilla cubren fragmentos de roca o cubren sedimentos finos estratificados y no consolidados, independientemente de si las películas fueron formadas en el lugar o por iluviación; capas en las que los carbonatos han sido iluviados, pero que no es contiguo para un horizonte genético que cubre; y capas con gleysado pero sin ningún otros cambios pedogeneticos.

**Los Horizontes o Capas C.**

Los Horizontes o capas C, excluyendo a las capas de roca dura, que están poco afectados por procesos de pedogenéticos y carece de las propiedades de horizontes O, A, E, o B. Muchos son capas minerales. El material de las capas C puede ser igual o diferente del material del que el solum se ha formado. El horizonte C podría haber sido modificado, incluso si no hay ninguna evidencia de pedogénesis.

Se incluyen como capas C todos los sedimentos, saprolitos, roca no consolidada, y otros materiales geológicos que comúnmente no están cementados y caracterizados por una baja o moderada dificultad para su excavación. Algunos suelos, que se han formado de material que esta muy meteorizado, y si tal material no cumple las exigencias para horizontes A, E, o B, es designado horizonte C. Los cambios no considerados pedogenéticos son aquellos que no están relacionados con horizontes superiores. Las capas que contienen las acumulaciones de sílice, carbonatos, el yeso, o sales más solubles son incluidas en horizontes C, incluso si están endurecidos. Sin embargo, si una capa endurecida obviamente es afectada por procesos de pedogenéticos, este es considerado un horizonte de B.

**Las Capas R: Roca dura**

El Granito, el basalto, la cuarcita, y la caliza endurecida o arenisca son los ejemplos de capa R. Las capas R están cementadas, y es difícil excavarla. La capa R es suficientemente coherente en húmedo para cavar a mano o con una azada, aunque esta pueda ser picada o raspada. Algunas capas de R pueden ser picadas con el equipo pesado. La roca puede contener grietas, pero estos son generalmente demasiado pocas y pequeñas para permitir penetrar a las raíces. Las grietas pueden ser cubiertas o llenadas con la arcilla u otro material.

**1.4.1.2. Los Horizontes de transición.**

Se presentan cuando el límite entre los horizontes contiguos es muy difuso, existiendo una capa ancha de transición con características intermedias entre los dos horizontes. Se representan por la combinación de dos letras mayúsculas (p.ej., AE, EB, BE, BC, CB, AB, BA, AC y CA). La primera letra indica el horizonte principal al cual se parece más el horizonte de transición.

**1.4.1.3. Los Horizontes mezcla.**

En algunas ocasiones aparecen horizontes mezclados que constan de partes entremezcladas. Están constituidos por distintas zonas en cada una de las cuales se puede identificar a un horizonte principal ( en la misma capa existen trozos individuales de un horizonte completamente rodeados de zonas de otro horizonte). Se designan con dos letras mayúsculas separadas por una raya diagonal (E/B, B/C); la primera letra indica el horizonte principal que predomina. .

**1.4.2. Uso de sufijos para indicar procesos específicos en los horizontes genéticos o maestros.**

Se usan letras minúsculas como sufijo para designar a los procesos específicos que se identifican en los horizontes maestros. Los sufijo y sus significados se resumen en el cuadro 1.2.

Cuadro 1.2. Letras minúsculas usadas como sufijos con las letras mayúsculas de los horizontes maestros.

| Letra | Característica que identifica en el horizonte. |
|---|---|
| a | Materia orgánica muy descompuesta, se usa con el horizonte O |
| b | Horizonte genético enterrado |
| c | Concreciones o nódulos |
| d | Resistencia física a la penetración de raíces |
| e | Materia orgánica de mediana descomposición, se usa en horizonte O |
| f | Suelo congelado permanentemente. |
| g | Horizonte fuertemente gleizado. Si se usa en B se debe tener otra evidencia genética. |
| h | Acumulación iluvial de materia orgánica, se usa con el horizonte B. |
| i | Materia orgánica ligeramente descompuesta, se usa con el horizonte O. |
| k | Acumulación de carbonatos |
| m | Cementación o endurecimiento, acompaña a otra letra para indicar el material cementante. |
| n | Acumulación de sodio intercambiable |
| o | Acumulación residual de sesquióxidos |
| p | Arado u otras acción sobre el suelo |
| q | Acumulación de sílice |
| r | Roca meteorizada o suelta, se usa con C para indicar resistencia a las raíces |
| s | Acumulación iluvial de sesquióxidos y materia orgánica, se usa en horizontes B. |

| Continuación Cuadro 12. | |
|---|---|
| ss | Presencia de caras de fricción y otras características vérticas. |
| t | Acumulación de arcillas |
| v | Plintita |
| w | Desarrollo de color o estructura, se usa con el horizonte B. |
| x | Característica que indica dureza y fragilidad. |
| y | Acumulación de yeso |
| z | Acumulación de sales más solubles que el yeso. |

**Referencias.**

Anderson, H.A, M.L Barrow, V.C Farmer, A. Hepburn, J.D Russell y A.D Walker. 1982. A reassessment of podzol formation processes. J. of Soil Sci. 33: 125-136.

Arnold, R.W (1983). Concepts of soil and pedology. En L.P. Wilding, N.E Smeck y G.F Hall (Eds.) Pedogenesis and soil taxonomy. I: Concepts and interactions. Chapter 1. Editorial Elsevier, New York. pp 1-21.

Amundson R.G, O.A. Chadwinckk, J. M. Sowers y H.E. Doner (1989). Soil evolution along an altitudinal transect in the eastern Mojave Desert of Nevada, U.S.A. Geoderma, 4:349-371.

Ahmad, N. (1983). Vertisols. En Wilding L.P, N.E Smeck, y G.F Hall (Eds.) Pedogenic and soil taxonomy. Capítulo II: The soil orders, Chapter 3, Editorial Elsevier, New York, pp: 91-123.

Baize, D., M.C. Girard J. Boulaine, C. Cheverry y A. Ruellan. 1995. Porque un referencial pedológico.?. http://menbers.aol.com/rp95/esp/porque.htm

Birkeland, P.W. 1984. Soil and Goemorphology. Oxford University Press. Inc. N. Y. 372 pp.

Buol S.W, F.D. Hole y R.J Mc Cracken (1981). Génesis y clasificación de suelos. Capítulo 6: Procesos edafológicos. Ed. Trillas. México. 111-124 pp.

Bravard S.W. y D. Righi. 1989. Geochemical differences in an oxisol-spodosol toposequence of Amazonia, Brazil, Geoderma 44: 29-42.

Chadwick, D. A. y J. Chorover. 2001. The chemistry of pedogenic thresholds. Geoderma: 100:321-353.

Dijkerman, J.C. (1974). Pedology as a science: The role of data, models and theories in the study of natural soil systems. Geoderma, 11, 7-93 p

Desphande, T.L, D.J. Greenland y J.P. Quirk (1968). Changes in soils properties associates with the removed of iron and aluminium oxides. J. Soil Sci. 29 (1): 108-122.

Edwards, A.P. y J.M. Bremner 1967a. Dispersion of soil particles by sonic vibration for separation of soil particles. J. Soil Sci. 18: 46-63.

Edwards, A.P. y J.M. Bremner 1967b. Microaggregates in soils. J. Soil Sci. 18: 64-73.

Greenland, D.J. (1967a). Interaction between clays and organic compounds in soils. Part 1. Soils and Fert. 28: 412-425.

Greenland, D.J. (1965b). Interaction between humic and organic compounds in soils. Part 2. Soils and Fert. 28: 521-532.

Greenland, D.J. (1971). Interaction between humic and fulvic acids and clays. Soils Sci. 111 (1): 34-41.

Greenland, D.J. (1979). Structural organization of soil and crop production. In D.J. Greenland and R. Lal. (Eds.) Soil physical properties and crop production in the tropics. England, pp. 47-57.

Gibbs, W. W. 1995. Ciencia del tercer mundo, Investigación y Ciencia, Diciembre, 70-79.

Huggett, R. J. 1995. Geoccology: An Evolutionary Approach. Routledege, London, UK. 320 pp.

Huggett, R. J. 1988. Dissipative systems: Implications for geomorphology. Earth Surf. Proc. and Landforms, 13: 45-49.

Huggett, R.J. (1975). Soil landscape systems: a model of soil genesis. Geoderma, 13: 1-22.

Hamblin, A.P. and D.B. Davies (1977). Influence of organic matter on the physical properties of some east anglian soils of high silt content. J. of Soil Sci. ce. 28: 11-22.

Hamblin, A.P. and D.J. Greenland (1977). Effect of organic constituents and complexed metal ions on aggregate stability of some east anglian soils. J. of Soil Sci. 28: 410-416.

Harter, R.D. (1977). Reactions of minerals with organic compounds in the soil. In Dixon J.B. y Weed S.B. (Eds.) Minerals in soil environments, Chapter 20. Soil Sci. Soc. of Am. Madison, Wisconsin, U.S.A. pp. 709-739.

Haken, H. 1983. Synergetics (3nd ed.). Springer-Verlag, 371 p. Berlin.

Ibañez, J. J. y S. Alba. 2000. Pedodivesity, sacling laws and fractals relationships. Geoderma, en prensa (Aceptado, Letter to Editor).

Ibáñez, J. J. y A. García-Álavarez. 1991. Suelos y cambio global. Un enfoque histórico-tennodinámico. Rev. Écol. Biol. Sol., 28: 349-375 (since 1992 retitled European Journal of Soil Biology).

Ibáñez, J. J., S, de Alaba, F. F. Bermúdez, F. F. and A. García-Álvarez. 1995. Pedodiversity: concepts and tools. Catena 24, 215-232.

Ibáñez, J. J., de Alaba, S., V. Zuccarello, y A. García-Álvarez. 1994. Pedodiversity and Global Soil Patterns. 1th Meeting of the Soils Information Focal Point's. EU-Working Group on Soils Information System Development.

Ibáñez, J. J., R. Jiménez, y A. García-Álvarez. 1991. Sistemología y termodinámica en edafogénesis. II. Suelos, estructuras disipativas y teoría de catástrofes. Rev. Écol. Biol. Sol, 28: 237-254.

Jackson M. L. y G. D. Sherman. 1953. Chemical weathering of mineral in soils. Adv. Agron. Vol 5:221-317.

Jenny, H. (1941). Factors and soil formation. A system of quantitative pedology. McGraw-Hill. New York, 281 p.

Jenny, H. 1961. Derivation of state factor equation of soils and ecosystems. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25:385-388.

Jenny, H. 1980. The soil rersourde, origin and behavior. Springer Verlag, New York.

Jaksobsen, B.H. 1989. Evidence for translocations into the B horizon of a subartic podzol in Greenland. Geoderma, 45: 3-17.

Katyal, J.C y B.D. Sharma. 1991. DTPA-extractable and Zn, Cu, Mn y Fe in Indian soils and their association with some soil properties. Geoderma, 45: 3-17.

Kemp, R.A. 1987. Genesis and environmental significance of a buried middle pleistocene soil in eastern England. Geoderma, 49: 165-179.

Kemper, W.D., R.C. Rosenau y A.R. Dexter. 1987. Cohesion development in disrupted soils as affected by clay and organic matter content and temperature. Soil Sci. Soc. Am. J. 51 (4): 860-867.

Malagón, D. (1979). Fundamentos de mineralogía de suelos. Mérida, CIDIAT, Venezuela. Tomo II. Capítulo 5. pp. 597-747.

McBride, M.B. 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York, NY.

Muir, A. (1961). The podzol and podzolic soils. Adv. Agronomy, 13: 1-56.

Muir, J. W and J. Logan. (1982). Eluvial/iluvial coefficients of major elements and the corresponding losses and gains in three soil profiles. J. Soil Sci. 33: 295-308.

Pedro, G. (1983). Structuring of some basic pedological processes. Geoderma, 31: 289-299 pp.

Phillips, J. D. 1989. An evaluation of the state factor model of soil ecosystem. Ecol. Model., 45: 165-177.

Prigogine, I. e I, Stenfers. 1983. La Gran Alianza. (Edición española corregida y extendida del original francés). Alianza Univ. Madrid, 287 pp.

Prigogine, I. e I, Stenfers. 1990. Entre el Tiempo y la Eternidad. (Spanish version from the Oroginal French), Alianza Univ., Madrid, 241 p.

Ranger, J., E. Dambrine, M. Robert, D. Righi y C. Felix. 1991. Study of current soil-forming processes using bags of vermiculite and resins placed within soil horizons. Geoderma, 48: 335-350.

Rode, A.A. (1961). The soil forming process and soil evolution. E. V. S. Volyskoya. (Eds.). Israel program for scientific translations. Jerusalem, 100 p.

Rondón de R. C. y G. Elizalde. 1992. Características de microagregados en dos paisajes de sábana del estado Guárico. Proyecto de tesis doctoral en Ciencia del Suelo. Mimeografiado. Universidad Central de Venezuela. Maracay. 93 p.

Rotini, O.T. (1977). The historial importance of organic matter for soil productivity in the Mediterranean area. Soil and Fertilizers, 4 (15): 409.

Simonson, R.W. 1959. Outline of a generalized theory of soil genesis. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23:152-156.

Simonson, R.W. (1968). Concept of soil. Ad. in Agronomy, 20. 2:1-47

Simonson, R. W. 1985. Soil classification in the past: Roots and Philosophies. ISRIC Annual Report 1984:6-18

Simonson, R. W. 1991. Soil science-goals for the nest 75 years. Soil Sci., 151: 7-18.

Sposito, G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, New York, NY.

Soil Survey Staff (1975) Soil Taxonomy. Agric. Handbook 436, Washington DC, 754 pp

Soil Survey Staff, 1998. Keys to Soil Taxonomy, 8th Edition. Soil Survey Staff, USDA/NRCS, Washington D.C., USA, 326 pp.

Tabatabay, M.. A. y J. J. Hanway. 1968. Some chemical and physical properties of different sized natural aggregates from Iowa soils. Sci. Soc. Am. Proc. 32: 588-591.

Yaalon, D.H. (1975). Conceptual models in pedogenesis: Can soil-forming fuctions be solved?. Geoderma 14: 189-205.

Volobuyev, V.R. (1984). Two key solutions of the energetic of soil formation. Soviet Soil Sci. 16 (4): 1-8.

Wang, CH. y R.W. Arnold. 1973. Quantifyng pedogenesis for soils with discontinuities. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37: 271-278.

Wilding, L.P., N.E. Smeck y G.F Hall. (1983). Pedogenic and soil taxonomy. Tomos I y II. Editorial Elsevier, New York. 310 and 410 p.

Wang, CH., G. J. Ross, J.K. Torrence y H. Kodama. 1991. The formation of podzolic B horizons and pedogenic imolgolite as influenced by microrelief within a pedon. Geoderma, 48: 63-77.

# CAPÍTULO 2.

# ASPECTOS TERMODINÁMICOS EN LA FORMACIÓN DEL SUELO.

Una de las preguntas que normalmente se hacen en la Química de suelos es ¿Por que suceden los procesos pedogenéticos en el suelo? ¿Por qué cuando los minerales de una roca son expuestos a la atmósfera ocurren unas transformaciones químicas y por qué otros minerales de esta misma roca, en estas condiciones similares no se transforman? Por qué el perfil de un suelo se organiza en horizontes si parte de un material parental isotrópico.? Lo que se pregunta en realidad es ¿Cuál es la fuerza inductora de estas transformaciones? ¿Por qué unos procesos son espontáneos o por qué tienen el potencial para actuar sin tener la asistencia de un agente externo?

La experiencia de cada día demuestra que el agua penetra libremente en el suelo en sentido descendente. El proceso es espontáneo porque comienza tan pronto se vierte agua en la superficie del suelo y no requiere asistencia externa. De igual modo el feldespato en unas condiciones de humedad adecuadas producen una montmorillonita y el proceso continúa hasta formar caolinita y gibsita. Estos procesos son espontáneos pues ocurren por sí mismos en una dirección.

El agua no asciende en el perfil del suelo por sí misma, ni la caolinita forma montmorillonita espontáneamente Aunque no les está prohibido hacerlo. Estos procesos no pueden invertir su dirección por sí mismo. Es conveniente hacer notar que pueden volver al estado anterior mediante el empleo de una fuerza externa. El agua puede ascender por la demanda evapotranspirativa. Si a la caolinita y a la gibsita se le adiciona sílice se forma montmorillonita. Un proceso espontáneo es por sí mismo irreversible y sólo puede ser invertido cuando se hace trabajo sobre el sistema. Una evidencia de la génesis del suelo es la formación de horizontes a medida que transcurre el tiempo.

Cada uno de los procesos arriba anotados, tiene un punto común: disminución de la energía interna en la dirección del cambio espontáneo. La energía que pierde el sistema se puede utilizar para hacer un trabajo o para calentar el entorno. Se puede postular, que un proceso es espontáneo cuando pasa de un estado de mayor energía a otro estado de menor energía, o cuando los productos tienen menor energía que los reactivos El feldespato pierde energía para formar caolinta y gibsita. Es obvio pensar que se pierde energía en los procesos espontáneos. Esta energía se pierde en únicamente en dos formas, como trabajo o como calor. Se piensa así, que el cambio de energía, medido por el desprendimiento de calor en una reacción química, constituye la fuerza impulsora de la reacción Es el caso de las reacciones exotérmicas que son bastante comunes. Pero también hay que pensar que las reacciones endotérmicas ganan calor e igualmente son espontáneas. Por lo que es necesario pensar que existe algo mas que explica la espontaneidad de los procesos, que no es la simple pérdida o ganancia de calor.

## 2.1. Cantidad y calidad de la energía.

En la naturaleza existen varias formas de energía; ejemplos de ellas son: la gravitacional, la nuclear, la eléctrica y la química. La energía gravitacional predomina en el Universo, ya que toda masa posee esta energía. La energía química es poca,

comparada con la gravitacional; pero juega un papel muy importante en los procesos de la naturaleza. Una característica notable de estas energías es que es posible convertir una forma de energía en otra; por ejemplo, la energía gravitacional se puede convertir en energía química.

La cantidad y la calidad de la energía son propiedades formalizadas por la Primera y Segunda Leyes de la termodinámica, respectivamente. La primera de estas leyes establece la conservación de la energía, lo que significa que esta no se pierde sino que se transforma. La Segunda establece una característica cualitativa asociada a ella que se denomina entropía. Esta característica se relaciona con el flujo: la energía fluye en la dirección en que aumente la entropía.

La energía se puede jerarquizar en orden de méritos con base en su calidad. La de más alta calidad es aquella de menor entropía. La energía de mayor calidad puede transformarse espontáneamente, es decir sin ayuda, a una energía de menor calidad, pero no en sentido contrario.

La energía gravitacional predomina en cantidad y calidad en la naturaleza. Esta energía tiene una entropía igual a cero, por lo tanto es la de más alta calidad, es decir, es la primera en orden de méritos. Es esta la razón por lo que las centrales hidroeléctricas pueden convertir la energía potencial del agua a energía eléctrica con una eficiencia casi del 100%, lo cual no se logra con otros tipos de energía. En el cuadro 1 se presentan las distintas formas de energía que existen en la naturaleza en orden de calidad.

Cuadro 2.1. Valor de la entropía para las distintas formas de energía.

| FORMAS DE ENERGÍA | ENTROPÍA ($JK^{-1}$) |
|---|---|
| Gravitacional * | 0 |
| Rotacional * | 0 |
| Movimiento orbital * | 0 |
| Reacciones nucleares * | $10^{-6}$ |
| Radiación solar | 1 |
| Reacciones químicas | 1-10 |
| Radiación terrestre | 10-100 |
| Radiación cósmica de micro onda | 10000 |

* Energías no asociadas en su transporte a la temperatura.

### 2.1.1. Leyes de la Termodinámica

La termodinámica se basa en unos pocos principios relativos al comportamiento de la energía en el curso de sus transformaciones y son enunciados muy resumidos de la observaciones experimentales. A estos enunciados se les llama Leyes.

La Primera Ley enuncia que la energía se conserva (antiguamente se pensaba que lo que conserva era el calor). La noción de energía es intuitiva y una definición, restringida pero adecuada, es la siguiente: capacidad para realizar trabajo y/o calentar un cuerpo.

DEPTO. DE
BIBLIOTECA

La Segunda Ley admite que en la naturaleza existe una disimetría en los fenómenos(Atkins, 1992). Ejemplos de disimetría son los siguientes: los cuerpos calientes se enfrían, mientras que ningún cuerpo frío se calienta espontáneamente; una pelota que rebota, al cabo del tiempo se detiene, pero ninguna pelota en reposo se pone de súbito a rebotar. Aunque la cantidad de energía se conserva en cualquier proceso, la calidad de ésta energía cambia de forma irreversible, hacia su degradación. Es así como, la Segunda Ley trata sobre el sentido natural del cambio de la calidad de la energía; hecho que es independiente de la cantidad total de ella.

### 2.1.1.1. Identificación de la disimetría

Para identificar y darle un simbolismo matemático a la disimetría de la naturaleza, se utilizará una máquina de vapor como lo hizo Carnot. Se buscará en ella la base atómica de la disimetría de los sucesos; esto es lo que descubrió Clausius y desarrolló Boltzmann.

En la máquina de vapor, la energía en forma de calor se convierte en trabajo. Este es un dispositivo que opera cíclicamente, que puede funcionar indefinidamente a expensas de la energía que suministra una fuente caliente, que a su vez se alimenta del combustible que quema. Para iniciar el estudio, conviene examinar el Ciclo de Carnot, él cual es una abstracción muy sencilla de las etapas que realizan las máquinas reales.

La máquina de Carnot consta de un gas encerrado en un cilindro provisto de un pistón. El cilindro tiene tres posibilidades relacionadas con la transferencia de calor: a) obtener energía calórica de una fuente caliente, b) o transferir energía en forma de calor a una fuente fría c) o permanece aislado. Para explicar su funcionamiento, mientras completa el ciclo, se mide el cambio de presión del gas en el interior del cilindro y se registra en un diagrama cuyos ejes de coordenada son presión y volumen de cada una de las etapas del ciclo.

Para seguir la evolución de la máquina a lo largo de su ciclo, se necesita conocer algunas propiedades de los gases: si una cantidad dada de un gas se confina en un volumen cada vez más pequeño cuando penetra en el pistón en el cilindro, aumenta la presión del gas encerrado en él. La magnitud de este aumento de presión depende de cómo se realice la compresión. Si el gas se mantiene en contacto con una fuente térmica, un depósito de calor, su temperatura permanecerá constante y la compresión se llama isotérmica. Otra posibilidad es que el gas se aísle térmicamente, recubriendo el cilindro con un material aislante; así, no puede entrar ni salir calor del cilindro; la compresión se llama adiabática. En la compresión adiabática el gas aumenta su temperatura y la presión aumentará más rápidamente que en una compresión isotérmica.

El proceso de aumento en la presión cuando el volumen se reduce isotérmicamente y el aumento incluso mas pronunciado, cuando la compresión es adiabática, se invierte con la expansión del gas; si es isotérmica la presión disminuye a medida que aumenta el volumen; pero si es adiabática, la disminución resulta mayor, ya que el gas además, se enfría.

Retomando el funcionamiento de la máquina, el estado inicial se simboliza por A en Figura 1. La fuente caliente está en contacto con el cilindro, por lo que el gas se mantiene a una temperatura constante e igual a la de la fuente; el pistón a penetrado todo cuanto a podido y el volumen es pequeño. Debido a esto, la temperatura y la presión son altas. El gas sometido a esta condición empuja el pistón y provoca el giro del cigüeñal. Durante el recorrido del pistón, la máquina suministra potencia mecánica, y se le llama carrera de potencia. Como este proceso es isotérmico, para compensar la tendencia del gas a enfriarse, debe fluir energía hacia éste desde la fuente caliente. Es la etapa en que el gas absorbe calor de la fuente caliente.

Para obtener provecho del ciclo, se tiene que disponer las cosas de tal manera que no todo el trabajo obtenido en la carrera de potencia, sea requerido para restablecer el cilindro a sus valores iniciales de presión, de temperatura y de volumen. Esto se logra rebajando la presión del gas en el interior del cilindro de tal manera que durante la compresión, se tenga que realizar menor trabajo para llevar el pistón a la posición inicial. Lo anterior se puede obtener mediante una expansión adiabática incluida en el ciclo. Para el efecto se suspende el contacto térmico con la fuente caliente, antes de que el pistón llegue al final de su recorrido, representado por la posición B de la Figura 1.

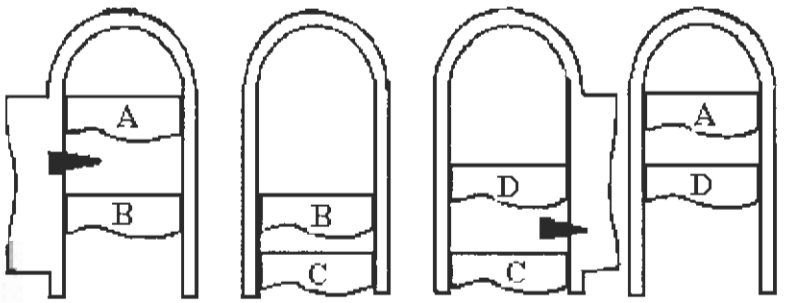



Figura 2.1. El Ciclo de Carnot consta de cuatro etapas: de A a B el proceso es una expansión isotérmica; de B a C el proceso es una expansión adiabática. En estos procesos se produce trabajo. De C a D el proceso es de compresión isotérmico y de D a A el proceso de compresión adiabática. En estos procesos se consume trabajo. Cada etapa se realiza cuasiestáticamente.

El cigüeñal continúa girando y el gas se expande adiabáticamente, la presión y la temperatura disminuyen. La posición C de la Figura 1 representa las condiciones del pistón al final de esta operación. El tránsito de B hacia C, sin dejar de ser una carrera de potencia, se realiza a expensas de la energía almacenada en el gas, ya que no puede extraerla de la fuente caliente.

Alcanzando este punto C, se ha de llevar el gas a sus condiciones de partida. El primer paso consiste en empujar el pistón, hacer trabajo sobre el gas y reducir el volumen hasta el valor inicial. Este proceso de C hacia D en la Figura 1, acontece cuando el gas se pone en contacto con la fuente fría, para asegurar que la presión se mantenga muy baja y que el trabajo de compresión sea mínimo. Cuando el pistón penetra en el cilindro, tiende a calentar el gas, pero el contacto con la fuente fría lo mantiene a una temperatura baja y constante ya que puede ceder su energía a la fuente fría. Se realiza una compresión isotérmica. Esta compresión lleva el ciclo al punto D de la Figura 2.1; ahora el volumen del gas confinado es casi el inicial, aunque su temperatura es baja. Antes de que el

cilindro halla dado una vuelta completa, se suspende el contacto con la fuente fría y se deja que el trabajo de compresión sea adiabático, para lo cual se aísla el cilindro y así, aumente la temperatura del gas. De esta forma el gas llega a las condiciones iniciales de volumen, temperatura y presión y está de nuevo en la posición A.

Se ha operado el ciclo y se ha producido trabajo; se ha logrado que el trabajo producido durante la carrera de potencia sea mayor que el gastado en el proceso de restitución del sistema a su condición inicial. Lo anterior se logró porque, parte de la energía que se extrajo de la fuente caliente se cedió a la fuente fría Este trabajo está representado por el area no nula del diagrama P-V de la Figura 2.2.

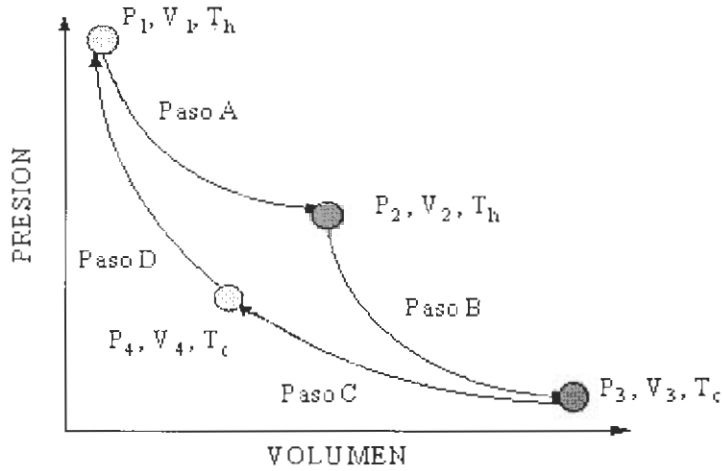



Figura 2.2. Diagrama P - V para el Ciclo de Carnot. Los pasos A y C son isotermas y los pasos B y D son adiabatas. El trabajo producido durante el ciclo es proporcional al área dentro de las líneas.

Un punto relevante del ciclo, es que sin la fuente fría, no se transforma la energía extraída de la fuente caliente en trabajo. En cuanto se permita que la máquina ceda energía a la fuente fría, el área del diagrama P-V aumenta. De esta forma se paga un precio en energía, para poder generar trabajo: se ha desperdiciado algo del calor obtenido de la fuente caliente al cederlo a la fuente fría. Esto es lo enuncia de la Segunda Ley: todo el calor no se puede convertir en trabajo en una máquina cíclica; parte de la energía ha de cederse a una fuente fría. Así, la naturaleza acepta la conversión de calor en trabajo, a condición que se pague una cuota cada vez que suceda la conversión. La disimetría queda en evidencia: la naturaleza no grava la conversión de trabajo en calor; lo contrario sí. El calor está sometido a un gravamen; el trabajo no.

Se ha visto la necesidad de fuentes frías cuando se convierte calor en trabajo. El planteamiento formal de esta realidad se denomina enunciado de Kelvin de la Segunda Ley: "No es posible proceso alguno cuyo único resultado sea la absorción de calor de una fuente y su conversión completa en trabajo". Cabe agregar que esta Ley no dice nada de la posibilidad de convertir trabajo en calor; ya que toda la energía que transmite una máquina al mundo exterior puede disiparse por fricción. La disimetría está aquí presente en el enunciado de Kelvin de la segunda Ley.

Clausius anuncia la Segunda Ley del modo siguiente: "No es posible proceso alguno cuyo único resultado sea la transmisión de energía de un cuerpo frío a uno caliente". No se ha observado que la energía se transfiera espontáneamente; esto es sin intervención externa, desde un cuerpo frío a otro caliente. Según este enunciado de la Segunda Ley, aunque el calor no fluya espontáneamente hacia un cuerpo más caliente, se puede forzar su flujo en sentido contrario, si el evento se acopla a otro proceso natural. Los procesos no espontáneos tienen que ser ayudados por procesos naturales. Por consiguiente, la Segunda Ley explica qué procesos son no espontáneos, pero no los prohíbe.

Igual que el enunciado de Kelvin, el enunciado de Clausius establece la disimetría de la naturaleza: Kelvin establece la disimetría entre calor y trabajo. El enunciado de Clausius implica una disimetría en la dirección en los procesos naturales, ya que la energía puede bajar espontáneamente de calidad por la pendiente que conduce a temperaturas más bajas, pero no puede subir sin ayuda.

No se puede hablar de dos segundas leyes de la termodinámica. Los dos enunciados, aunque en apariencia diferentes, son equivalentes desde el punto de vista lógico matemático y sólo existe una segunda Ley, las dos aparentes disimetrías son una sola.

#### 2.1.1.2. Naturaleza del calor y del trabajo

La energía desplazó al calor en el papel de magnitud eternamente conservada y se observó que calor y trabajo son disimétricos. Además, que son nombres de procesos y no de cosas.

Calor y trabajo son términos relativos a la transferencia de energía. Por calentar un cuerpo se transfiere a éste energía, recurriendo a la diferencia de temperatura entre dos cuerpos, uno frío y otro caliente. Enfriar es sacarle energía a un cuerpo caliente poniéndolo en contacto con un cuerpo frío. Cabe recordar que el calor no es una forma de energía, sino que constituye el nombre del proceso para transferirla. Lo mismo sucede con el trabajo, es el proceso para la transferencia de energía mediante el desplazamiento de materia, por ejemplo, comprimir un gas dentro de un cilindro. (Atkins, 1992).

Aunque se conozca el significado de calor y trabajo, se sigue usando expresiones como: el calor se ha convertido en trabajo. Si se requiere hablar con precisión se debería expresar: la energía se transfiere al sistema desde una fuente produciendo calentamiento, y luego se transfiere del sistema a otra fuente, realizando trabajo.

#### 2.1.1.3. Significado cuantitativo del concepto de espontaneidad.

La Ley cero trata del equilibrio térmico entre los cuerpos (los cuerpos, las cosas donde se centra la atención reciben el nombre de sistema). Se dice que existe un equilibrio térmico entre un sistema A y un sistema B, cuando puestos ambos en contacto y con paredes diatérmicas no se produce ningún flujo de energía entre ellos. Para expresar esta condición se necesitó introducir el concepto de Temperatura del sistema. Se entiende que si dos sistemas A y B tienen la misma temperatura, están en equilibrio térmico. Así, la Ley cero introduce una propiedad del sistema que permite decir si un estado particular

del mismo es accesible o no. En principio un sistema aislado puede cambiar de un estado a otro de la misma energía, de A a B y A a C en la Figura 2. Pero no podrá pasar a estados cuya energía sea distinta, de A a D ó de A a E en la misma Figura 2. Se debe realizar mas o menos trabajo o calentar más o menos para que la energía suministrada al sistema tenga el valor apropiado.

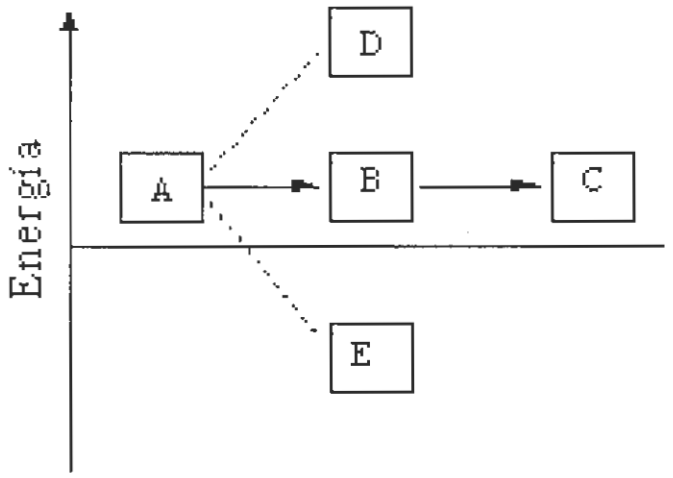



Figura 2.3. Un sistema aislado puede pasar de una estado a otro de la misma emergía ( de A a B, o C). La Primera Ley prohibe que se produzcan cambios a estados cuya energía es distinta (de A a E o D).

Lo dicho hasta aquí, también sugiere la posibilidad de contar con una propiedad de los sistemas que traduzca la información que proporciona la Segunda Ley. Tal propiedad debiera informar de una manera directa, sobre la accesibilidad espontánea hasta ese estado y no sobre la accesibilidad de un estado de un sistema a partir de otro, tarea reservada a la energía a través de la Primera Ley. Debe haber una magnitud que sirva de poste indicador de los procesos naturales o espontáneos. Tal propiedad es la entropía del sistema y debe ser más fácil de entender que la energía de éste.

**2.1.1.4. Entropía**

Cuando se dice que la energía es constante, se hace referencia a un sistema aislado, un sistema que no interactua de ningún modo con sus alrededores o entorno, por lo tanto, es un sistema en el que no puede entrar calor y sobre el que no se puede hacer trabajo, este sistema suele denominarse Universo. La entropía que se define aquí, se refiere a un sistema aislado o Universo.

Dos bloques de hierro pueden tener la misma energía total, pero si uno de ellos está caliente, difiere de un bloque similar, si está frío. Debe haber una propiedad en estos sistemas, que no es la energía, a la que le corresponda determinar el sentido del flujo espontáneo de la energía: de la fuente caliente a la fría y no al contrario, como ya se indicó.

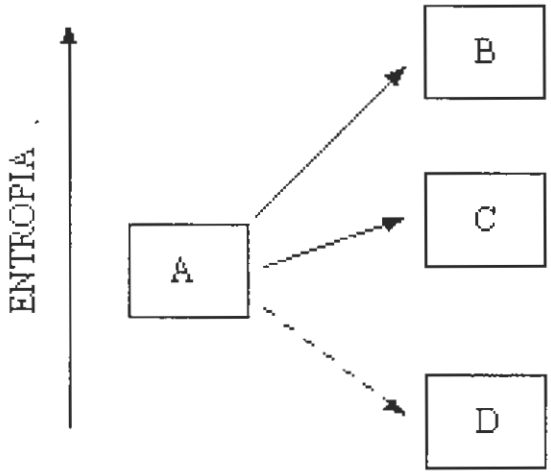



Figura 2.4. Los estados A, B, C y D tienen la misma energía pero distinta entropía. Los cambios de A a C y de A a B se producen espontáneamente, ya que cada uno de ellos corresponde a un aumento de entropía. El cambio de A a D no se produce espontáneamente, pues requeriría de una disminución de la entropía del universo. El universo siempre aumenta su entropía.

Se debe tener una definición de entropía de suerte que los procesos espontáneos de cualquier Universo lleven consigo siempre un aumento de esta magnitud y los no espontáneos, que deben ser realizados con ayuda de procesos espontáneos, tengan una disminución. Además, debe abarcar los enunciados de Kelvin y Clausius de la Segunda Ley: una propiedad que aumenta cuando se calienta el sistema y permanece constante cuando se realiza trabajo y disminuya cuando se enfría el sistema. Además, que cuando el sistema se calienta la entropía aumente y que el aumento sea mayor cuanto menor es la temperatura del sistema. La definición que recoge lo anterior sería:

$$\text{Cambio de Entropia} = \frac{\text{Calor suminstrado}}{\text{Temperatura}} \qquad (2.1)$$

Este enunciado matemático de la entropía debe dar cuenta de todo cuanto se ha dicho:

- Si se suministra energía un sistema calentándolo, entonces el calor suministrado es positivo, por lo tanto, el cambio de entropía lo será también; la entropía crece.

- Si el sistema cede la energía al entorno en forma de calor, el calor suministrado es negativo y decrecerá la entropía del sistema.

- Si la energía se suministra en forma de trabajo y no como calor, el calor suministrado será igual a cero y la entropía permanecerá constante.

- Si el suministro de calor sucede a alta temperatura, la temperatura tendrá un valor alto y para una cantidad fija de calor el cambio de entropía será pequeño. Mientras que para la misma cantidad de calor, si el calentamiento ocurre a baja temperatura, el cambio de entropía será alto.

Para que la expresión matemática de la entropía tenga sentido, la temperatura debe permanecer constante durante la transferencia de energía en forma de calor. Generalmente, la temperatura del sistema aumenta al calentarlo; si el sistema es bastísimo, por ejemplo si se halla en conexión con el resto del Universo real, la temperatura permanecerá constante por mucho calor que se le suministre. Tal comportamiento del Universo se le denomina depósito térmico. Un líquido en ebullición es un sistema que funciona de este modo: la temperatura del líquido no cambia aunque se le suministre energía en forma de calor.

Es importante entender cómo se transfiere energía al sistema en forma de calor. Una máquina que realice trabajo sobre su entorno, a menos que se sea extremadamente cuidadoso, cualquier proceso producirá turbulencia, vórtices y vibraciones que disiparán energía por rozamiento y calentará el entorno. En este caso la transferencia de energía en forma de trabajo contribuirá el cambio de entropía. Para eliminar estas eventualidades, se debe especificar cómo se debe hacer la transferencia de energía. El proceso de debe hacer lentamente (rigurosamente el tiempo necesario es infinito) para eliminar la producción de rozamiento, en un proceso cuasiestático. Se dice que el proceso es reversible.

### 2.1.1.5. Disipación de la calidad de la energía.

Supóngase que se dispone de cierta cantidad de energía, que se puede extraer de una fuente caliente y de una máquina que la puede convertir en trabajo. La Segunda Ley establece que se debe tener una fuente fría, para que la máquina funcione. Se transforma una cantidad apropiada de energía, extraída en forma de calor de la fuente caliente, en trabajo y se paga tributo a la naturaleza cediendo una parte de calor a la fuente fría. La energía introducida a la fuente fría no estará en capacidad de hacer trabajo, a no ser que se tenga una fuente más fría, pero no toda puede transformarse. Del análisis anterior, se colige que la energía almacenada a alta temperatura posee una mejor calidad, es una energía mas disponible para realizar trabajo, mientras que la energía de baja calidad, la energía degradada, es menos aprovechable para hacer trabajo.

Como ya se dijo, la calidad de la energía se puede medir con la entropía: se extrae una cantidad de energía, en forma de calor, de la fuente caliente y se le permite que fluya hacia la fuente fría. Así, la entropía del Universo disminuye en una cantidad dada por la expresión: (calor extraído)/(temperatura fuente caliente), pero se incrementa en otra cantidad dada por: (calor absorbido)/(temperatura fuente fría). El resultado neto de la suma de las dos contribuciones será positivo, porque la primera fracción es mayor que la segunda. Por consiguiente, la entropía señala la calidad de la energía. Si se almacena a alta temperatura su entropía es baja y es de alta calidad; mientras, si se almacena la misma cantidad de energía a temperaturas bajas, su calidad es baja y su entropía es alta. Aquí se puede señalar, entonces, que los cambios naturales, los cambios espontáneos, son los que originan una disminución de la calidad de la energía. En resumen, la entropía indica la calidad de la energía almacenada.

### 2.1.1.6. Rendimiento del Ciclo de Carnot

El trabajo realizado sobre el entorno por la máquina ideal que funciona según el ciclo de Carnot, representado en la Figura 5, no incrementa su entropía, por ser cuasiestático. Los únicos cambios de entropía se producen en la fuente caliente, donde la entropía, $\Delta S_C$, decrece en una cantidad igual a:

$$\Delta S_C = Q_C/T_C \tag{2.2}$$

donde: $Q_C$ es el calor cedido por la fuente caliente y $T_C$ es la temperatura de la fuente caliente. En la fuente fría la entropía, $\Delta S_F$,se incrementa en una cantidad:

$$\Delta S_F = Q_F/T_F \tag{2.3}$$

donde $Q_F$ es el calor ganado por la fuente fría y $T_F$ es la temperatura de la fuente fría.

Como se explicó, el cambio de entropía global será positivo. Por consiguiente, la cantidad mínima de calor cedido a la fuente fría alcanzará un valor lo suficientemente grande para incrementar la entropía de esta fuente, de modo que supere la disminución de la entropía de la fuente caliente, tanto como sea posible. Expresada esta idea en una ecuación y despejando el calor mínimo cedido a la fuente fría para que la máquina funciones, se tiene:

$$Q_F = Q_C \frac{T_C}{T_F} \tag{2.4}$$

De esta ecuación se obtiene un importante resultado en la Termodinámica, que es el siguiente: para minimizar la energía que se toma como calor de la fuente caliente y que no se aprovecha como trabajo, se debe mantener la fuente fría, tan fría como sea posible y a la fuente caliente, tanto como se pueda. El trabajo generado por la máquina de Carnot es igual al calor cedido por la fuente caliente menos el calor cedido a la fuente fría; por lo que el rendimiento será el cociente entre el trabajo que se genera y el calor que se absorbe:

$$\text{Rendimiento} = 1 - \frac{T(\text{fuente fria})}{T(\text{fuente caliente})} \tag{2.5}$$

Aparece un límite inferior para la temperatura, impuesto por las limitaciones de la conversión eficiente de calor en trabajo, ya que no se puede lograr un rendimiento superior a la unidad, situación que incumpliría la Primera Ley. Esto implica que la temperatura fría no puede ser negativa lo que conduce a un límite inferior natural para la temperatura fría que corresponde a cero. Este es el cero absoluto de la temperatura, límite de todos los procesos de enfriamiento. Cuando el depósito frío llegue a cero, será posible la conversión completa de calor en trabajo y el rendimiento sería la unidad.

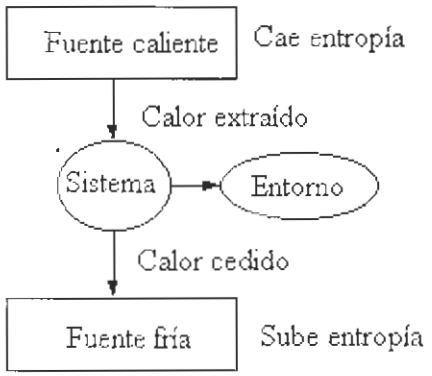



Figura 2.5. Se debe ceder cierta cantidad de calor a una fuente fría para generar suficiente entropía, de forma que se compense la disminución que tiene lugar en la fuente caliente.

En el ciclo de Carnot, cuanto menor es la temperatura que se debe alcanzar en la expansión adiabática, mayor será el recorrido que debe hacer el pistón. Para alcanzar una temperatura cada vez más baja, se necesitará un pistón cada vez más grande y para reducir la temperatura a cero se necesitará una máquina infinita. Por lo que el cero absoluto se hace inalcanzable. De aquí se infiere la Tercera Ley de la termodinámica: El cero absoluto de la temperatura no se puede alcanzar en un número finito de pasos. Lo anteriormente expuesto conduce al siguiente resumen irónico de la Termodinámica (Atkins, 1992):

Primera Ley: El calor se puede convertir completamente en trabajo.
Segunda Ley: Sólo cuando se alcance el cero absoluto de temperatura
Tercera Ley: y el cero absoluto es inalcanzable.

**2.1.1.7. El movimiento de las partículas.**

Una partícula situada en el campo gravitatorio de la tierra tiene una energía potencial que depende de la diferencia de la altura con relación a un plano de referencia. Del mismo modo, la energía potencial de un resorte depende de su grado de extensión o compresión. Las partículas cargadas cercanas entre ellas, poseen una energía potencial en virtud de su interacción electrostática. Una partícula en movimiento tiene energía cinética debido a la velocidad. La suma de la energía potencial y cinética es igual a la energía total de la partícula. Estas dos energías son equivalentes, en el sentido que la energía potencial se puede convertir en energía cinética y su suma, en un objeto aislado, permanece constante.

Es de la naturaleza de la termodinámica tratar con sistemas que contienen un número muy grande de partículas; por lo que las propiedades termodinámicas de estos son valores promedios de un conjunto estadísticamente grande de partículas. Así, la energía de un sistema termodinámico es la suma de la energía cinética y potencial de las partículas del sistema.

Ahora, considérese la energía cinética de un conjunto de partículas; si poseen todas la misma velocidad y dirección, todo el sistema se comportará como si fuese una partícula

solitaria dotada de masa. Todas las partículas se moverán en una forma coherente y se aplicaran las leyes ordinarias de la dinámica. Pero existe otro tipo de movimiento, el caótico, tal que las partículas sé mueven en todas las direcciones con igual o diferente velocidad. La energía total del sistema puede ser igual al ejemplo anterior, pero no hay un movimiento global. La dirección de movimiento y las velocidades de las partículas se superponen sin ningún orden en el caos. La característica fundamental es la falta de coherencia entre el movimiento de las distintas partículas; el movimiento es incoherente. El movimiento al azar, caótico, sin correlación o incoherente se denomina movimiento térmico. La noción de movimiento térmico no se puede aplicar a partículas individuales. Este es el caso donde se aplican las Leyes Termodinámicas. Se ha establecido que las partículas de un sistema se pueden mover en dos formas: una coherente, cuando las partículas se mueven acompasadas y otra incoherente, cuando éstas se mueven en forma caótica.

Al tratar la Primera Ley se vieron dos formas de transmitir energía a un sistema: realizando trabajo sobre él o calentándolo. Cuando se realiza trabajo sobre un sistema, se comunica a sus partículas un movimiento coherente. Cuando el sistema realiza trabajo sobre el entorno, también le comunica un movimiento coherente. Cuando se calienta un sistema, se le comunica a sus partículas un movimiento incoherente. En el entorno es igual, cuando se le comunica energía en forma de calor.

Lo anterior queda mejor entendido con el siguiente ejemplo: Se desea cambiar la energía a un cubo de hierro de 5 cm de lado. Una forma de hacerlo es elevarlo 1 m, el bloque incrementa su energía potencial en 10 J. Todos sus átomos se han movido en forma coherente a lo largo de 1 m. Ahora, si se lanza el bloque en una dirección horizontal a una velocidad de 4.5 $ms^{-1}$, todos los átomos del bloque se desplazarán a la misma velocidad y dirección y el bloque adquiere una energía cinética de 10 J. Si se aplica una llama al bloque, su temperatura sube y el bloque aumenta su energía, aunque permanece en el mismo sitio. Si la temperatura se eleva sólo 0.03°C, el suministro de energía será de 10 J. En el bloque la energía se almacenará en forma de movimiento térmico de los átomos, como energía cinética y potencial; las posiciones y movimiento de estos serán incoherentes; y se habrá transferido energía el bloque comunicándoles movimientos incoherentes a sus átomos. Para que el bloque se mueva no basta que se le suministre energía. Es necesario que las partículas de este se muevan coherentemente cuando se le suministre energía y esto solo se logra con trabajo y no con calor. En este último caso los átomos transmiten energía al azar por colisiones.

**2.1.1.8. Dirección natural del cambio.**

La causa fortuita del cambio se ha identificado con la dispersión caótica de la energía. La segunda Ley es el reconocimiento, por observación, de las consecuencias de estas tendencias sin rumbo de la energía. La energía trata de dispersarse sin ninguna tendencia determinada y es la dispersión de la energía la que explica los cambios que caracterizan a la naturaleza.

Lo esbozado hasta aquí, guarda relación con el enunciado de Clausius de la Segunda Ley que niega la posibilidad de que el calor supere la pendiente de la temperatura. La consideración de la dispersión de la energía no niega que ésta pueda fluir a una zona

térmicamente mayor, pero su probabilidad es muy remota, tanto que se puede considerar como imposible.

La dispersión de la energía se relaciona, también, con el enunciado de Kelvin. El trabajo implica un movimiento coherente de las partículas y el calor, un movimiento incoherente. Se puede identificar el fundamento atómico de la disimetría con la libertad de la interconversión de movimientos mediante el siguiente ejemplo: Se tiene una pelota rebotando que al final del tiempo se detiene. Cada vez que la pelota golpea el piso, el movimiento coherente de sus átomos se degrada ligeramente en movimiento térmico de sus átomos y los del resto del universo. Tras cada rebote, la pelota y la superficie del piso están cada vez más calientes, porque las colisiones han estimulado el movimiento térmico a expensas del movimiento coherente. Con el tiempo, el movimiento coherente de los átomos de la pelota se degradan poco a poco en un movimiento incoherente, que al final, se distribuirá uniformemente en todo el Universo. Además, la pelota y la superficie estarán a la misma temperatura, ya que el movimiento coherente se habrá disipado uniformemente entre ambos.

Se dirá que la energía cinética de la pelota se ha disipado en el movimiento térmico, energía que no estará disponible por la razón siguiente: La energía está distribuida en todos los átomos del universo. Para el caso de la pelota, tendría que acumularse la energía dispersada, para que ella inicie su rebote espontáneamente, proceso que no es probable. Aunque la pelota se calentara, esta no sería situación suficiente ya que la energía tendría que almacenarse en la pelota en forma de movimiento coherente y no en forma de movimiento incoherente como lo hace el calentamiento. Así se ha llegado al núcleo de la interpretación del enunciado de Kelvin de la segunda Ley: el concepto de dispersión debe tener en cuenta que, en los sistemas termodinámicos, la coherencia del movimiento y la localización de las partículas son rasgos esenciales y distintos. Se ha de interpretar la dispersión de la energía en el sentido de que engloba, no solo la diseminación espacial entre los átomos del universo, sino también, la destrucción de la coherencia; por lo que el enunciado: la energía tiende a dispersarse, encierra el fundamento de la Segunda Ley.

La tendencia natural de la energía a disiparse, diseminarse por el espacio mediante la dispersión de las partículas que la poseen y a perder coherencia, establece la dirección de los procesos naturales. Los procesos naturales degradan la calidad de la energía. La energía de alta calidad es energía sin dispersarse, energía altamente localizada o energía almacenada en el movimiento coherente de partículas.

### 2.1.1.9. Movimientos coherentes e incoherentes de las partículas de gas en la máquina de Carnot.

La reflexión sobre los procesos realizados por la máquina de vapor ha permitido descubrir una disimetría en los mecanismos de la naturaleza, disimetría que se puede resumir en la observación del crecimiento de la entropía del universo en cualquier proceso natural y la consecuencia de esta disimetría es la existencia del rendimiento no unitario en la conversión de calor en trabajo.

Universidad Nacional de Colombia
DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA EFREN GOMEZ

La reflexión sobre el mundo microscópico de los átomos, ha llevado a asociar a los procesos naturales con la dispersión de la energía. Dispersión que consiste en la diseminación de la energía por el movimiento de las partículas que la portan o por su propia transferencia de una partícula portadora a otra. El puente que une el mundo macroscópico, el mundo de las experiencias observables, con el mundo microscópico, el de los átomos y partículas, fue lo que desarrolló Boltzmann con su ecuación, que relaciona la entropía: magnitud del mundo de la experiencia, con una medida de la dispersión y pérdida de coherencia, en el mundo microscópico.

Con estas ideas en mente, se observará el interior del cilindro de la máquina de Carnot. En ella, la fuente caliente suministra energía sin límite y la fuente fría es un sumidero en el que no llega a llenarse. Debe establecerse como obtener movimiento coherente en las partículas del pistón a partir de la dispersión al azar de la energía suministrada al gas por la fuente caliente. Para el efecto se debe examinar a escala microscópica, el mundo de Boltzmann, la conversión de calor en trabajo.

En el punto A de la figura 1, la fuente caliente y el gas tienen la misma temperatura. Las partículas del gas reciben energía de ésta y se mueven en forma incoherente en todas las direcciones dentro del cilindro; unas golpean las paredes del cilindro y otras la pared del pistón y lo empujan en una sola dirección. Se presenta una disimetría esencial: hay una respuesta direccional a los impactos recibidos. La superficie del pistón actúa como un tamiz, recoge y responde al movimiento de las partículas que lo golpean y empujan, y es insensible a las partículas que pasan paralelas a su superficie. Después del choque en las paredes del cilindro y en la superficie del pistón, las partículas del gas pierden energía, energía que recuperarán de nuevo de la fuente caliente, para de nuevo volver a golpear el pistón y las paredes del cilindro. Las partículas de gas que golpean el pistón serán las únicas que generan trabajo. Es así como, el movimiento incoherente de estas partículas se convierte en movimiento coherente del pistón.

En el paso del pistón de B a C, las partículas que golpean las paredes del cilindro y del pistón, pierden energía y no la recuperan ya que se ha suspendido el contacto con la fuente caliente, pero se ha aprovechado la energía que tenían almacenada empujando el pistón. En el punto C gira el cigüeñal iniciando el movimiento de retroceso del pistón en el cilindro. El movimiento coherente de éste golpea a las partículas del gas, comunicándoles movimiento incoherente, haciendo trabajo sobre éstas. Como las partículas del gas están en contacto con la fuente fría, le ceden a ésta la energía ganada por el empuje del pistón. En el punto C se suspende el contacto con la fuente fría; al movimiento coherente del pistón continúan golpeando las partículas del gas. Como el sistema está aislado, las partículas aumentan su movimiento incoherente y no pueden ceder su energía, aumentando de ésta forma su temperatura y presión. Se llega a las condiciones iniciales para repetir el ciclo.

En la descripción anterior, se observó que para producir movimiento coherente en las partículas del pistón a partir del movimiento incoherente de las partículas del gas, éstas cedían la energía al chocar en las paredes del cilindro. Energía que fue necesario pagar, para que se convirtiera calor en trabajo.

Durante el cierre del ciclo se ha generado más desorden que orden en el Universo. El trabajo que ha generado la máquina, movimiento coherente del pistón en una carrera de potencia, es un proceso que no produce ninguna entropía siempre que se haga en una forma cuasi estática.

En resumen, la Primero Ley de la Termodinámica declara que la materia y la energía del universo son constantes, que no pueden ser creadas ni destruidas. Su forma puede cambiar, pero nunca su esencia. La Segunda Ley, Ley de la Entropía, afirma que materia y energía solo pueden cambiar en un sentido, a saber, de utilizable inutilizable, o de disponible a no disponible, o de ordenado a desordenado. En esencia, la Segunda Ley dice que todo lo que existe en el Universo comenzó con estructura y calidad y está moviéndose irrevocablemente hacia el desorden y el deshecho. La entropía es la medida de hasta que punto la energía disponible está cambiando a una forma no utilizable. Es una Ley que rige el mundo horizontal del tiempo y el espacio.

### 2.1.2. Transformaciones químicas.

Se ha visto que a partir de la disipación de energía, y del desorden asociado a ella, que esta puede ser constructiva. Se puede obtener coherencia de la incoherencia, basta que, en el proceso se genere mayor desorden del que se destruye, la energía sobrante se aprovecha como movimiento coherente. Conviene en este momento estudiar la interpretación atómica de la Segunda Ley aplicada a los procesos químicos.

Uno de los procesos físicos más simples es el enfriamiento, proceso que sucede por dispersión de la energía entre el cuerpo caliente y su entorno. Las reacciones químicas, procesos en los cuales unas sustancias se transforman en otras, no son más que una forma más elaborada de enfriamiento (Atkins, 1992). Durante el proceso de enfriamiento, los átomos de una sustancia ceden su movimiento térmico al entorno sin sufrir otro cambio. En una reacción química, además de disiparse energía, los átomos cambian su agrupamiento. En virtud de ellos, se forma una nueva sustancia a partir de la(s) original(es).

En una reacción química es necesario distinguir dos cosas: la espontaneidad o tendencia a que la reacción suceda y la velocidad con que lo hace. Ambos procesos están determinados por la dispersión de la energía, aunque de forma distinta en cada uno de los casos.

El refinamiento del proceso de enfriamiento se logra mediante la transformación de la materia. Se expuso que el caos produce coherencia cuando se transformaba localmente calor en trabajo. Aquí se estudiará la producción de materiales cuando ciertas sustancias dan lugar a productos más ordenados.

Para apreciar de que forma las reacciones contribuyen al enfriamiento del universo, se debe abordar la noción de enlace químico. La razón por la cual se establece un enlace químico, reside en la disminución de la energía de las especies involucradas, que conlleva la formación de dicha ligazón. Si la energía de las especies enlazadas en la molécula es menor que la energía de los átomos separados, el enlace es estable y la molécula perdura como entidad. Se buscan posiciones más favorables para los

electrones y protones desde el punto de vista energético. Cada material tiene sus propias moléculas, cuyos átomos se agrupan de una forma característica y la cantidad de energía, contenida en ella, difiere en cada caso.

De lo expuesto, conviene resaltar que, cuando los átomos se agrupan y dan lugar a otras sustancias, la cantidad de energía almacenada difiere en cada caso. No es igual la energía almacenada en un conjunto de moléculas de oxígeno, que en un trozo de hierro o en un montón de óxido de hierro, como tampoco es la misma cantidad de energía la que contiene en un trozo de hierro caliente o frío. Esta es la razón por la que los procesos de reacción y de enfriamiento se considerados similares: se almacenan diferentes energías en sustancias diferentes y en estados diferentes de la misma sustancia. Se puede decir que los procesos físicos y químicos implican cambios en la cantidad y en la forma como se almacena la energía, implica cambios en la calidad.

- La formación de un enlace hierro-oxígeno y en consecuencia, la ruptura de los enlaces originales de átomos hierro-hierro y oxígeno-oxígeno, se acompaña de una liberación de energía, siempre y cuando este nuevo enlace sea más estable que los anteriores, energía que recogen los átomos vecinos. Esta energía se reparte rápidamente en el sistema y los átomos quedan atrapados en la nueva configuración, al formase una molécula de óxido de hierro. Esta nueva entidad no puede volver a su configuración inicial de los reactivos, ya que eso implica que la energía se recoja y se acumule en el sitio donde estaba, de una manera espontánea, es lo mismo que sucede con la energía en el proceso de enfriamiento. Es tan remoto este hecho que se puede considerar perpetuo el enlace oxígeno-hierro. La reacción es irreversible como lo es el enfriamiento.

Si los productos tienen menor energía que los reactivos, la diferencia de energía entre unos y otros se dispersa en forma de movimiento térmico. La reacción ha discurrido hacia valores inferiores de energía en los productos. No obstante esta última observación resulta engañosa si se usa como criterio para decidir en torno a la espontaneidad. La dirección del cambio no guarda relación directa con la energía que almacenan los enlaces. Aunque los productos tengan menor energía que los reactivos, esto no es la razón para que la reacción tenga lugar. Todo lo que ha ocurrido es que una cantidad de energía confinada inicialmente en un lugar, se ha dispersado. Ahí reside la causa de la transformación química: lo mismo que en los procesos físicos, el motor de los cambios químicos naturales que ocurre en química, es la dispersión de la energía en forma desordenada, sin objeto ni dirección.

Continuando con la misma idea. Se requieren 300 L de oxígeno para reaccionar con 1 kg de hierro; el producto será un poco más de 1 kg de óxido de hierro. Inicialmente, la energía del oxígeno se halla muy dispersa por ser un gas. Después de la reacción, los átomos de oxígeno se encuentran ordenados en el óxido. Que la energía en conjunto se disperse o no, dependerá de quien resulte vencido de una pugna. Por una parte, se confina energía cuando el gas se reorganiza en el producto sólido; por otra parte, se desencadena una dispersión de la misma como resultado de la formación de enlaces más estables en la molécula de óxido de hierro. La mejor manera de entender este proceso de reacción es enumerando las variables que aportan a la entropía total en el transcurso de la reacción.

Una contribución a la entropía procede de la formación de nuevos enlaces. El cambio de entropía se calcula con la fórmula:

$$\Delta S = \frac{Calor\,liberado}{Temperatura} \qquad (2.6)$$

Esta variación de entropía es positiva para el entorno, ya que la energía se libera hacia éste. La otra contribución procede del cambio de entropía que se produce en el sistema, cuando las sustancias implicadas reaccionan, el oxígeno desaparece como gas y se confina en él óxido, a su vez los átomos de hierro forman iones. Por consiguiente, lo que hay que hacer es evaluar el cambio de entropía para los productos y para los reactivos y calcular su diferencia. En este caso, la formación del oxido de hierro, la entropía total de las sustancias decrece durante la reacción; ello se debe en parte, a que el oxígeno queda confinado y a que se modifica la energía que queda almacenada en cada tipo de enlace. Los productos, en este caso, son sustancias menos dispersas físicamente que los reactivos, por lo tanto, poseen menos entropía.

Para esta reacción, la disminución de entropía de las sustancias que intervienen, que se denomina el sistema, resulta menor que el incremento de entropía que se produce en el entorno, ya que la reacción libera bastante energía y crea mucho desorden en éste. Hay por lo tanto, un incremento de la entropía total del universo cuando se forma óxido de hierro, porque la entropía en el entorno aumentó en mayor proporción, que la disminución de esta en el sistema.

Hasta aquí, se ha visto que la aparición de un producto más estructurado, con menor entropía, a partir de unos reactivos menos estructurados, con mayor entropía, se debió a que se genera mayor entropía en el entorno. El proceso es análogo a la producción de trabajo a partir de calor.

Una reacción química también puede suceder por calentamiento del sistema. Para comprobarlo, considérese un segundo tipo de reacción química, en donde una molécula se rompe en dos fragmentos, lo que se simboliza por $A_2 \rightarrow 2A$. Se supone que el reactivo y el producto son dos gases y que la presión y la temperatura se mantienen constantes durante la reacción. Para que la reacción se desarrolle es necesario suministrar energía del entorno al sistema para poder romper el enlace A-A. Los productos tendrán mayor energía que los reactivos ya que estos la han tomado del entorno. Una interpretación ingenua según la cual, las reacciones se producen porque los reactivos tienen mayor energía que los productos, no explicaría una reacción como esta: $A_2 \rightarrow 2A$.

Una reacción se produce porque se corresponde, no con una disminución de la energía, sino con una degradación de la calidad de ésta. Aunque en el caso que se está presentando, la energía fluye hacia dentro del sistema y se caliente. Al hacerlo, éste se las arregla para que la energía quede más dispersa después de la reacción; por consiguiente, la acumulación de energía en el sistema corresponde, también, a un proceso de enfriamiento, en el sentido que se tiene una dispersión de energía.

Las contribuciones a la dispersión en una reacción del tipo $A_2 \rightarrow 2A$ son las siguientes: Hay una reducción de la dispersión de la energía, ya que el movimiento térmico del entorno decrece cuando entra energía al interior de la sustancia y se usa para romper el enlace. Así, se crean dos partículas, como se desea que la presión no cambie, el volumen se tiene que duplicar. Esto corresponde a una dispersión física de los productos y de la energía de la que son portadoras y, por lo tanto, hay un incremento de entropía. En suma se pueden identificar tres contribuciones al cambio de entropía del universo: 1) Cuando $A_2$ se disocia a presión y temperatura constantes, se produce un aumento de entropía por la sustitución a una molécula de $A_2$ por dos de A. Las moléculas $A_2$ y A almacenan sus energías de forma diferente, del mismo modo que la entropía del hierro sólido difiere de la del óxido de hierro, las entropías de estas moléculas difieren entre ellas. El cambio de entropía cuando una molécula $A_2$ se rompe en dos moléculas A, que puede ser positivo o negativo, según el tipo de sustancias que forma a $A_2$. 2) La segunda contribución procede del cambio de entropía que sucede por el cambio de volumen de los reactivos y productos. Este cambio es positivo porque los productos ocupan un mayor volumen y 3) Aporte que se debe al cambio de entropía del entorno al ceder energía al sistema para romper el enlace $A_2$.

Hasta ahora se ha pensado en el cambio de entropía de una sustancia $A_2$ que se transforma en una sustancia A. Pero nada se ha dicho de las mezclas de las sustancias. Cuando se tiene varias especies ($A_2$ y A) en un mismo volumen y en una etapa intermedia de reacción, la entropía es mucho mayor, que si se tuviera una de ellas. En la reacción que se ha planteado, existe una mezcla desde el mismo momento en que rompe la primera molécula de $A_2$. Al principio sólo hay $A_2$, que no produce una contribución al desorden, tampoco habrá contribución cuando, al final, sólo exista A. Pero, en las etapas intermedias se tendrá una mezcla y se genera más desorden, lo que corresponde a una contribución positiva a la entropía y que alcanza un máximo cuando $A_2$ y A, en el mismo volumen, sean iguales en cantidad.

En resumen, la variación total de entropía de la reacción $A_2 \rightarrow 2A$ no tiene tres componentes, sino cuatro, ellos son: 1) la de las propias moléculas, 2) el cambio de volumen 3) la contribución del entorno al tener que ceder energía al sistema y 4) el efecto de la mezcla en las etapas intermedias.

Si se estudia el proceso inverso $2A \rightarrow A_2$, cabe esgrimir un razonamiento parecido. Se sabe que la dirección que incrementa el desorden es aquella en la que unas moléculas de A se unen para formar $A_2$. Da la impresión que el desorden retrocede, pero la verdad es que el Universo está subiendo la pendiente de la derecha de la gráfica de la entropía total de la Figura 2.6. Aunque se formen moléculas $A_2$ a partir de A, de todas maneras la mezcla evoluciona hasta llegar a la misma composición intermedia de antes, que corresponde al máximo de entropía, o sea, un máximo desorden de éste Universo.

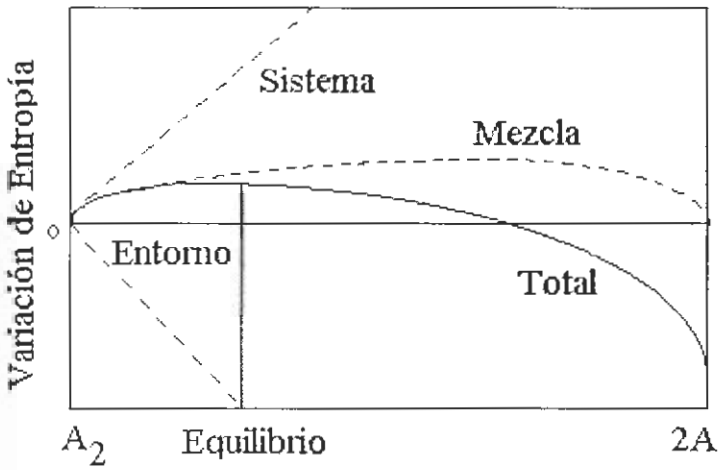



Figura 2.6. Las tres contribuciones a la entropía total de la reacción de disociación:1) incremento de la entropía del sistema, 2) la disminución de la entropía del entono y 3) la contribución de la entropía de la mezcla.

Se ha planteado que algunas reacciones químicas podrían generar desorden al permitir que la energía se escape hacia el entorno, llamadas reacciones exotérmicas. Y que otras reacciones tienen lugar tomando energía del entorno, llamadas reacciones endotérmicas, y la usa para generar dentro del sistema, más desorden del que se había eliminado en el entorno. La dirección natural de cualquier tipo de reacción, ya sea exotérmica o endotérmica, es hacia la dirección de la máxima entropía del universo y es en este sentido que se dice que las reacciones químicas se parecen al proceso físico de enfriamiento.

Cuando se habla de las reacciones químicas, es preciso distinguir entre dirección de los procesos naturales y la velocidad en que se producen. Espontáneo significa que es un proceso natural, un proceso que se realiza sin que se necesite aportar trabajo para ello. Pero la espontaneidad no es la única clave para explicar las reacciones químicas. Con la dispersión se vio que era la clave para explicar la dirección de las reacciones, pero también ayuda a explicar la velocidad con que avanza la reacción. La velocidad de reacción depende claramente de la frecuencia con que los átomos alcancen amplitudes grandes en la vibración de sus enlaces, permitiendo acercarse a otros que están en la misma condición y así formar un enlace de menor energía como producto. Por lo tanto, los productos de la reacción son el resultado del ordenamiento de átomos acaecidas por azar y mantenidas luego por dispersión de la energía. El ritmo de estas transformaciones espontáneas depende del grado en que los átomos puedan situarse en posiciones cuyas longitudes de enlace resulte más o menos expuestos a que se rompan.

El avance de la reacción depende de la capacidad que poseen los átomos de vibrar en una forma vigorosa alrededor de sus posiciones de equilibrio, esto implica que se halla dado una acumulación de movimiento térmico, lo que a su vez implica, una densa acumulación de energía. La velocidad de reacción depende de la frecuencia con la se crean estas acumulaciones.

La energía que se ha de acumular para que una partícula intervenga en una reacción se denomina Energía de Activación. La facilidad con que esta energía se alcanza, depende

de la temperatura, ya que la probabilidad de que un número elevado de átomos en estado excitado, vibrando, se acumulen cerca a otro depende de la proporción de átomos que se hallen en dicho estado. Si la proporción es alta, es muy probable que ésta acumulación se produzca con frecuencia y que los choques tengan éxito. La probabilidad de que se acumule energía de activación a cierta temperatura viene dado por la expresión denominada: La probabilidad de estados excitado de Boltzmann (P). Esta expresión garantiza que las velocidades de reacción aumentan con la temperatura, que es lo que suele suceder. La expresión que recoge lo dicho es:

$$P = e^{-(\text{energía de activación, temperatura})} \qquad (2.7)$$

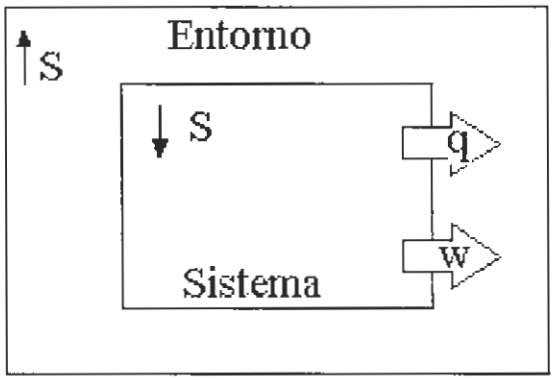
### 2.1.3. Trabajo útil de una reacción química.

El hombre inicialmente utilizaba la reacción de combustión para generar calor y hacer confortable la vivienda. Tardó millones de años para aprovechar el calor generado en la reacción de combustión, para generar trabajo a voluntad y no depender de los animales.

La máquina de Carnot permite generar trabajo con el movimiento coherente del pistón en su carrera de potencia. Así mismo, la Termodinámica posibilita el cálculo de la cantidad de trabajo que se puede obtener cuando sucede una reacción, de tal modo que no toda la energía producida por esta, se desperdicie en movimiento incoherente.

Josiah Willard Gibbs desarrolló la de aplicación de la Termodinámica a la química. Convirtió a la Fisico-Química en una ciencia deductiva (Sposito, 1989). Gibbs, representa la unión intelectual entre la máquina de vapor y las reacciones químicas. Kelvin, Joule y Clausius habían establecido el formalismo de la Termodinámica y a Boltzmann le correspondió profundizar en ella para obtener justificaciones microscópicas; pero se debe a Gibbs la máxima generalización de los dominios de la disciplina.

Para explicar como se obtiene trabajo de una reacción química, se considera una reacción que libera energía en forma de calor a su entorno, reacción exotérmica, se supone que la reacción reduce la entropía del sistema al permitir la salida de energía. Se desea, además, que toda la energía que produce la reacción no se utilice totalmente para calentar el entorno, sino también, se use para realizar trabajo.




389665

Figura 2.7. Variación de entropía que se produce durante el curso de una reacción química.

Aunque no se puede disponer de toda la energía liberada por la reacción para realizar trabajo, se puede permitir que parte de ella se escape en forma de calor y se genere suficiente entropía en el entorno para que el proceso sea espontáneo y que la energía restante se transforme en trabajo. Aquí cabe la pregunta: Cuál será la mínima cantidad de energía que se debe ceder al entorno en forma de calor para que la entropía generada resulte suficientemente alta y la reacción sea espontánea?.

La reacción reduce la entropía del sistema en una cantidad que se denomina cambio de entropía ($\Delta S$); para que la reacción se produzca espontáneamente, debe producirse como mínimo, la misma entropía en el entorno, que se calcula como: calor suministrado/temperatura, por lo que, la mínima energía que la reacción exotérmica ha de suministrar en forma de calor al entorno se obtiene al igualar éstas dos expresiones y despejar la magnitud calor suministrado:

$$\text{Calor minimo} = \text{Temperatura} \times \Delta S$$

Por lo tanto, la energía disponible para generar trabajo será la diferencia entre la energía total liberada en la reacción y la cantidad mínima de energía que se debe ceder al entorno en forma de calor. El producto de esta diferencias se denomina energía libre; función que permite juzgar los recursos energéticos de las reacciones químicas. Es la energía para realizar trabajo y viene dada por la expresión:

$$\text{Energía libre} = (\text{Energía total liberada} - \text{Calor mínimo cedido})$$

$$\text{Energía libre} = (\text{Energía total liberada} - T\Delta S) \qquad (2.8)$$

Existen otras reacciones, las reacciones endotérmicas, en las cuales la entropía del sistema aumenta porque gana energía del entorno en forma de calor. En esta condiciones, se deja que fluya energía en forma de calor hacia el interior del sistema, con reducción de la entropía del entorno y que vuelve a emerger hacia el exterior en forma de trabajo, proceso que no modifica la entropía. Es decir, si la reacción libera energía se puede extraer toda en forma de trabajo y convertir en movimiento coherente la energía que el sistema ha extraído del entorno en forma de calor. Por consiguiente, se obtiene más energía de la reacción en forma de trabajo que la que se hubiese sacado en forma de calor, las reacciones según éste comportamiento se denominan convertidores de energía: convierten al energía de baja calidad del entorno en trabajo útil, o energía de alta calidad.

La importancia del concepto de energía libre radica en dos interpretaciones de su significado:1) Indica la cantidad máxima de trabajo que se puede obtener de una reacción química que se desarrolla en contacto térmico con el entorno y 2) Remite a la espontaneidad de una reacción. Si un proceso puede realizar trabajo, será espontáneo. Así, si en un proceso la energía libre disminuye durante la reacción, ésta será espontánea en esta dirección. Las reacciones químicas tienden a disminuir la energía libre.

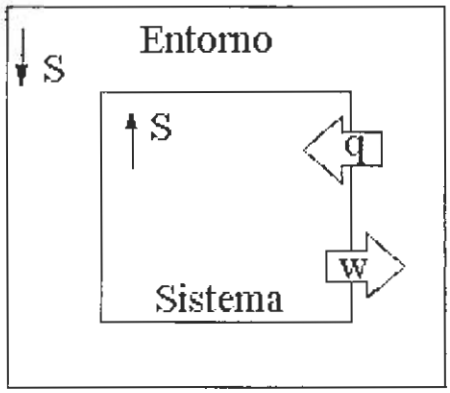



Figura 2.8. Variación de entropía que se produce durante el curso de una reacción químicas que gana energía en forma de calor de su entorno.

La caída de las reacciones hacia valores más bajos de energía libre, no pueden interpretarse literalmente como una caída hacia estados de menor energía. La única Ley para los procesos espontáneos es que la entropía del universo aumenta. De hecho, la energía libre no es más que una forma enmascarada de expresar la entropía total del universo, a pesar de que lleve el nombre de energía.

Un ejemplo para explicar como obtener energía libre de una reacción es el siguiente: Si se introduce un perdigón de hierro en una solución de cobre, en la superficie del perdigón se depositan átomos de cobre y el perdigón se disuelve lentamente. Los iones de cobre capturan los electrones del hierro y se convierten en átomos de cobre, mientras los átomos de hierro pierden sus electrones y pasan a la solución en forma de iones. El proceso sucede en dos etapas: la captura de electrones por los iones de cobre y la pérdida de electrones por los átomos de hierro. El proceso es espontáneo porque se incrementa la entropía del universo; en otras palabras corresponde a una disminución de la energía libre.

Cuando se arroja un pedazo de hierro a una solución de cobre, se intercambian los electrones en direcciones incoherentes entre el hierro y el cobre. De esta forma no se produce un movimiento coherente de electrones o trabajo eléctrico. Será el mismo caso de una hoguera, cuando la energía almacenada en el leño, se convierte en movimiento térmico, en calor.

Si el cobre y el hierro están en compartimientos separados, pero unidos externamente por un conductor, la tendencia del hierro y del cobre a intercambiar electrones produce un flujo coherente y ordenado de electrones a través del cable que los une. La corriente eléctrica que se genera en la reacción, podrá producir trabajo. Será el mismo caso de la máquina térmica.

## 2.2. Aspectos formales

En esta parte se establecen ciertas ecuaciones de la termodinámica clásica, desarrolladas sobre la base de lo expuesto inicialmente. De estas ecuaciones se presentan únicamente las expresiones, sin profundizar en su desarrollo, la cual se encuentra en textos de

termodinámica. Se alienta al lector a que consulte la bibliografía recomendada (Castelan, 1970; Sposito, 1981, 1989).

### 2.2.1. Tipos de sistemas

Los sistemas a los cuales se les aplican los métodos de la termodinámica están formados por los contenidos dentro de un volumen de dimensiones macroscópica. Los límites de este volumen lo separan del mundo exterior o entorno. El sistema y el entorno constituyen el Universo.

Es útil clasificar los sistemas termodinámicos de acuerdo al intercambio de energía, calor y trabajo, y de materia a través de sus límites. Así, es posible distinguir los sistemas aislados, los cuales no intercambian ni materia ni energía con su entorno, los sistemas cerrados, que intercambian energía pero no materia y los sistemas abiertos, los cuales intercambian materia y energía.

### 2.2.2.Propiedades extensivas e intensivas.

Propiedades de los sistemas como la masa y el volumen son definidos como un todo y son llamadas propiedades o variables extensivas. Tales variables son aditivas; así, la masa total del sistema es igual a la suma de cada una de las masas diferentes partes que lo conforman. Son variables que dependen del tamaño del sistema. Otras variables como la presión y la temperatura que tienen igual valor en cualquier parte del sistema son llamadas propiedades o variables intensivas y son variables que no dependen del tamaño del sistema.

### 2.2.3.El primer principio de la termodinámica.

El estado de un sistema puede ser definido por medio de variables extensivas e intensivas, como volumen, número de moles y presión. Cualquier función que pueda ser expresada en términos de estas variables es llamada función de estado del sistema.

El principio de conservación de la energía será introducido con mínimo detalle. Es el resumen de una vasta experiencia. Nadie ha podido construir una máquina que pueda generar trabajo sin consumir combustible. Esto se expresa como una ley: "La energía no se puede crear ni destruir". En su forma general, este principio postula la existencia de una función de estado, llamada energía del sistema. Se planteó anteriormente que existen dos formas de transmitir energía a un sistema, ellas son el trabajo y el calor. Por ejemplo, se puede transmitir energía a un recipiente con agua, el sistema, agitándolo vigorosamente, con el fin de aumentar su temperatura. Para aumentar la temperatura de 20 a 25 C a 500 $cm^3$ de agua, es necesario suministrarle energía por un valor de 10.4 KJ. Esto equivale a que un motor con una potencia de 100 W agite unas paletas dentro del agua, durante 104 segundos. O dejar caer, desde una altura de 106 m, una masa de 10 kg que este unidas a una polea y mueva las paletas. Conocido como el Experimento de Joule. Otra forma de aumentar la temperatura del agua es sumergiendo en ella un calentador y generando 10.4 KJ de calor; es decir, haciendo funcionar el calentador de 100 W durante 104 segundos. En los ejemplos anteriores se le transmitió la misma energía al sistema en dos formas diferentes: con trabajo o con calor.

La energía transferida como trabajo se escribe como w. Si el trabajo se hace sobre el sistema, w es positivo y si este es realizado por el sistema w es negativo. La energía transferida como calor se expresa como q. Si se transfiere energía como calor al sistema, q es positivo. Si se transfiere desde el sistema al entorno, *q* es negativo.

La primera ley se puede expresar en función de w y q. Se designa a la energía que posee el sistema, su energía interna, como U; el cambio de la energía interna cuando se transfiere energía al sistema como calor o como trabajo, se escribe ΔU, por lo que el cambio de energía interna es:

$$\Delta U = w + q \qquad (2.9)$$

**2.2.3.1. Energía Interna y Entalpía**

Cuando un gas se expande contra una presión p, el trabajo realizado para un cambio infinitesimal de volumen dV será:

$$dW = -pdV$$

Si durante la expansión, la presión del gas está casi exactamente compensada por la presión externa, el proceso es reversible. En general, un proceso reversible es el que puede tener lugar en sentido inverso mediante una modificación infinitesimal de las condiciones externas.

Supóngase que se transfiere energía como calor a 500 $cm^3$ de agua en un recipiente abierto a la atmósfera. Además de aumentar la temperatura, el agua se expande y empuja la atmósfera. Este empuje significa que el sistema hace trabajo sobre el entorno. En otras palabras, cuando una cantidad de energía q, se transfiere a un sistema abierto a la atmósfera, el cambio en la energía interna del sistema no es simplemente ΔU = q, porque simultáneamente éste pierde algo de energía al empujar la atmósfera. La cantidad que toma en cuenta automáticamente esa pérdida es la entalpía, H. Así, se tiene que el cambio de entalpía, ΔH, de un sistema es:

$$\Delta H = q \qquad (2.10)$$

*q*: transferido a presión constante.

Cuando la misma cantidad de energía se transfiere a volumen constante, de manera que no se puede hacer trabajo sobre el entorno, existe un cambio en la energía interna de magnitud igual a q:

$$\Delta U = q \qquad (2.11)$$

*q*: transferido a volumen constante.

El cambio de volumen en los líquidos cuando se transfiere energía a presión constante es normalmente pequeño y la energía que se pierde como trabajo es igualmente

pequeña, por lo que ΔH y ΔU son casi iguales. Sin embargo las reacciones que incluyen gases producen con frecuencia grandes cambios de volumen, por lo que se realiza mucho trabajo. Para estas situaciones ΔH y ΔU pueden ser significativamente distintos.

Los procesos que suceden en la naturaleza suceden a presión constante, por esto es el interés que se pone en la entalpía. Una vez conocidos los cambios de entalpía que tienen lugar durante las reacciones, se puede saber cuanta energía gana o cede como calor una reacción, cuando se efectúa a presión constante.

### 2.2.3.2. Capacidad Calórica.

La capacidad calórica está relacionada con el aumento de temperatura que experimenta un sistema cuando recibe determinada cantidad de calor; a mayor capacidad calórica, menor aumento de temperatura. La capacidad calórica depende las condiciones en que se desarrolla el proceso. Las situaciones más frecuentes son: la capacidad calórica a volumen constante, Cv y la capacidad calórica a presión constante, Cp. Sus expresiones formales son:

$$C_v = \frac{(\delta U)}{(\delta T)} \qquad (2.12)$$

$$C_p = \frac{(\delta H)}{\delta T} \qquad (2.13)$$

### 2.2.4. El segundo principio de la termodinámica

El segundo principio postula la existencia de una función del estado, llamada entropía, S. Palabra que viene del griego que significa evolución. Relacionada con los intercambios calóricos con el entorno. Pero, contrariamente a la energía, la entropía no se conserva. Ella posee las siguientes características.

- La entropía de un sistema es una propiedad extensiva. Si el sistema consta de varias partes, la entropía total es igual a la suma de la entropía de cada una de las partes.

- El aumento de entropía se representa por la suma de dos términos relacionados. Uno ΔSe, con el aporte externo de entropía al sistema, y el otro, ΔSi, con la producción de entropía dentro del propio sistema:

$$\Delta S = \Delta Se + \Delta Si \qquad (2.14)$$

El Segundo Principio se resume en la siguiente desigualdad:

$$\Delta Si > 0 \qquad (2.15)$$

Lo que significa que los fenómenos irreversibles que se desarrollan dentro del propio sistema, solo pueden generar entropía. Para un sistema aislado, el flujo de entropía, ΔSe, es nulo. De esta forma se llega al enunciado clásico:

$$\Delta S > 0 \qquad (2.16)$$

El signo de igualdad se alcanza en un estado particular, el estado de equilibrio al que llega el sistema al cabo de un largo lapso de tiempo. Por lo tanto, el Segundo Principio implica que, para un sistema aislado, llamado universo, existe una función del estado instantáneo del sistema, la entropía S, que inevitablemente aumenta con el transcurrir del tiempo. Así, la entropía de un sistema aislado es máxima en condiciones de equilibrio termodinámico.

El comportamiento de la función de entropía provee un criterio que capacita para detectar la presencia de procesos irreversibles. Por lo que solamente el criterio general de irreversibilidad esta dado por la producción de entropía de acuerdo a las ecuaciones (2.7) y (2.8).

**2.2.4.1. Entropía de las sustancias.**

Para definir la entropía, S, de un sistema se indica que, cuando se transfiere una cantidad de calor, dq, de forma reversible a un sistema a temperatura T, su entropía varía de acuerdo con la ecuación;

$$dS = dq/dT \qquad (2.17)$$

De esta expresión y de la información anterior, se tiene que la entropía de una sustancia a la temperatura, es S(T) y guarda relación con su entropía a T = 0 mediante la relación siguiente:

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \qquad (2.18)$$

En consecuencia, midiendo la capacidad calórica desde baja temperatura hasta la temperatura deseada, se puede calcular el valor de la entropía. Se obtienen entropías basadas en la Tercera Ley de la Termodinámica estableciendo que la S(0) = 0 para las formas cristalinas perfectas de las sustancias.

Se puede calcular la variación de entropía asociada a algunos procesos simples. La variación de entropía durante la expansión isotérmica de un gas ideal desde un volumen $V_1$ hasta un volumen $V_2$ es igual a:

$$\Delta S = nR\log(V_2/V_1) \qquad (2.19)$$

La variación de entropía cuando $n_1$ moles de un gas perfecto se mezclan con $n_2$ moles de otro gras perfecto a presión y temperatura constantes se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Delta S = nR[X_1\log X_1 + X_2\log X_2] \qquad (2.20)$$

donde $n = n_1 + n_2$ y $X_1$ y $X_2$ son las razones molares $n_1/n$ y $n_2/n$, respectivamente.

La definición matemática de entropía conduce a una forma de medición de entropías mediante un experimento directo de laboratorio con un calorímetro, así se pueden compilar tablas como las que se presentan en los textos de Termodinámica.

### 2.2.4.2. Cambios de entropía

El cambio de entropía cuando los reactivos se convierten completamente en productos se puede calcular fácilmente tomando las combinaciones apropiadas de las entropías de las tablas. Los valores tabulados se refieren a estados estándares de los componentes, por ejemplo, para una reacción de oxidación de hierro, el cambio de entropía que se obtiene a partir de estos datos, es el valor del oxígeno gaseoso a 1 atm. de presión que se combina con el hierro sólido y reacciona completamente para producir un óxido sólido.

Como ejemplo del empleo de los datos tabulados, se considera la formación del óxido de hierro a 25 C a partir de oxígeno y de hierro. El cambio de entropía molar $\Delta Sm$, que acompaña a la reacción:

$$4\ Fe_{(S)} + 3O_{2(g)} \leftrightarrow 2Fe_2O_{3(s)}$$

con todas la especies en estado estándar es:

$$\Delta Sm = (\text{Suma entropía productos}) - (\text{Suma entropía de reactivos})$$

$$\Delta Sm = 2(87.14) - 4(27.3) - 3(205.0) = -549.4\ Jk^{-1}$$

En esta reacción hay una gran disminución de entropía del producto debido a que el oxígeno, altamente disperso, reacciona para formar un sólido. El punto interesante acerca de este resultado es que se pudo asignar un valor numérico a la reducción de la dispersión ocasionada por la reacción. Queda faltando explicar por qué esta reacción es espontánea, irreversible. El cálculo muestra que se tiene una disminución de la entropía. El aspecto que falta es que todavía no se ha tenido en cuenta el cambio de entropía en el entorno.

El cambio de entropía en el entorno, resulta sencillo de calcular en base a la energía que se transmite del sistema, el vaso de reacción, en forma del calor al entorno que está a presión constante, lo que se denomina entalpía. Si la entalpía de reacción es $\Delta H$ y la temperatura es T, entonces el cambio de entropía del entorno está dado por:

$$\Delta Se = -(\Delta H/T) \qquad (2.21)$$

La ecuación (2.13) proviene de la definición matemática de la entropía. Esta ecuación concuerda con el sentido común sobre la forma como las reacciones afectan la dispersión de la energía. Si la reacción es exotérmica, la energía que libera en forma de calor al entorno incrementa su entropía y esto es lo que dice la ecuación (2.13), ya que en el caso de una reacción exotérmica $\Delta H$ es negativo y por tanto, $\Delta Se$ es positivo, correspondiendo a un aumento de la entropía.

Universidad de Colombia
DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA "EDIN" GOMEZ

Los cambios de entropía en el entorno que acompañan a las reacciones químicas se obtiene fácilmente a partir de los valores tabulados de entalpía de reacción. Para el caso que se viene tratando, la oxidación del hierro, la entalpía estándar de reacción es de -1648.4 KJ $mol^{-1}$ y el cambio de entropía molar estándar del entorno a 25 C (298.15 K) es:

$$\Delta Se = -(-1648.4)/298.15 = 5529.0\ JK^{-1}$$

De esta forma se tiene un incremento de entropía en el entorno, que se produce porque la reacción libera energía en forma de calor.

El cambio total de entropía ΔS es la suma de los cambios de entropía que tienen lugar en el vaso de reacción, ΔSi, y en el entorno, ΔSe. Por consiguiente, según la ecuación (2.6) se puede escribir:

$$\Delta S = \Delta Se + \Delta Si$$

$$\Delta S = \Delta H/T + \Delta Si$$

$$\Delta S = 5529 - 549.4 = +\ 4979\ JK^{-1}$$

Esto significa que por cada 4 moles de hierro convertidos en dos moles de $Fe_2O_3$ hay un aumento global de la entropía del universo de 4979 $JK^{-1}$, es una cantidad grande y positiva, por lo tanto, es una reacción espontánea. Esta es la razón de la corrosión del hierro y para eliminarla hay que evitar que el oxígeno se acerque al hierro, por ejemplo, pintando las superficies férricas.

**2.2.5. La función de Gibbs.**

La tendencia natural de una reacción a ocurrir bajo condiciones dadas, depende del valor de ΔS (total). Una cantidad que se compone de dos partes. Una es el cambio de entropía en el vaso de reacción, el sistema, la otra indica la magnitud de dispersión de energía en el entorno y se calcula en base a la entalpía de la reacción. Por consiguiente el cambio total de entropía será la suma de estas dos entropías relativas a la reacción:

$$\Delta S\ (total) = -\ \Delta H\ /T + \Delta S \qquad (2.22)$$

donde ΔH es la entalpía de la reacción y ΔS es el cambio de entropía del sistema reaccionante.

Para usar la ecuación (2.14) es necesario conocer la entalpía de reacción y la entropía de las especies químicas. Es conveniente reunir estos dos datos en uno solo, lo que se logra si se multiplica la ecuación (2.14) por -T, se tiene:

$$-T\Delta S\ (total) = \Delta H - T\Delta S \qquad (2.23)$$

La cantidad -TΔS (total) recibe el nombre de función de reacción de Gibbs y se designa por ΔG. La ecuación (2.15) queda de la forma siguiente:

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \tag{2.24}$$

La variación de la Energía Libre de Gibbs de un proceso coincide con el trabajo máximo no mecánico (es decir excluido el de expansión) que el proceso puede desarrollar a presión constante. Asi, un cambio infinitesimal a temperatura constante es:

$$dG = dH - TdS \tag{2.25}$$
$$dH = dU + pdV + Vdp \tag{2.26}$$
$$dU = dq = dw \tag{2.27}$$

en condiciones reversibles:

$$dq = TdS \tag{2.28}$$
$$dw = -pdV + dw_{extra} \tag{2.29}$$

teniendo en cuenta todas esta relaciones, se deduce:

$$dG = Vdp + dw_{extra} \tag{2.30}$$

si la presión es constante dp = 0 y

$$dG = dw_{extra} \tag{2.31}$$

El trabajo realizado por el sistema tiene signo opuesto al trabajo realizado sobre el sistema, por lo tanto, el trabajo máximo que puede hacer un sistema en un determinado proceso a temperatura y presión constantes será:

$$dw_{extra} = dG \tag{2.32}$$

Esta es una de las ecuaciones más relevantes en termodinámica y se llama también Energía Libre de Gibbs. Lo importante de esta función es que indica a simple vista si una reacción tiene o no tendencia a ocurrir. Se sabe que una reacción tiene tendencia a ocurrir si ΔS (total) es positivo. En términos de ΔG, que es proporcional a ΔS (total), una reacción tiene tenencia a reaccionar si ΔG es negativo. Para un gran número de reacciones ΔH es mayor que TΔS, por lo que en estos casos ΔG es igual a ΔH, como una aproximación inexacta. Por lo que, las reacciones exotérmicas que tienen un ΔH negativo, tiene un ΔG negativo y por consiguiente, es espontánea. Una reacción endotérmica, con ΔH positivo, será espontánea si TΔS es lo suficientemente grande, ya que solo así, la diferencia ΔH - TΔS será negativo. Las reacciones espontáneas exotérmicas son inducidas por la gran cantidad de entropía que generan en el entorno; las reacciones espontáneas endotérmicas son inducidas por la gran cantidad de entropía generada en la propia mezcla de reacción.

El desarrollo de la termodinámica teórica puede ser muy detallado, pero su utilidad puede ser observada solamente si las expresiones se pueden medir. Por ejemplo, el cambio de entalpía ($\Delta H$) en el cuadro 2.2 puede ser descrito por la ecuación $dH = dq + VdP$; si $dP = 0$ (proceso a presión constante), luego $dH = dq_p$. Esta expresión es particularmente útil para determinar los efectos de la temperatura, ya que a la capacidad calórica, Cp, a presión constante se puede medir, ecuación ( ).

Cuadro 2.2. Variables, funciones termodinámicas y ecuaciones de estado

| Variables | Unidades | Funciones | Ecuaciones |
|---|---|---|---|
| Temperatura (T) | Grados (K) | Entalpía (H) | $dH = TdS + VdP$ |
| Entropía (S) | $JK^{-1}$ | Energía libre Helmhltz (A) | $dA = -SdT - PdV$ |
| Presión (P) | KPa | Energía libre Gibbs (G) | $dG = -SdT + VdP$ |
| Volumen (V) | L | Energía interna (E) | $dE = TdS - PdV$ |
| Potencial Químico ($\mu$) | $Jmol^{-1}$ | | |
| Cantidad | mol | | |

En ausencia de trabajo externo $q_p = \Delta H$. Bajo condiciones de presión y temperatura constantes, el estado del sistema está caracterizado por dG.

Para trabajos reversibles los cambios son:

$$dG = -VdP + SdT < 0$$

Y para cambios reversibles:

$$dG = -VdP + SdT = 0$$

Estas ecuaciones son aplicadas a sistemas de composición química constante, es decir dni = 0. Cundo cambia la composición química de la especie i se tiene:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,T,nj} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,nj} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T,nj} dn_i$$

**2.2.6. El potencial químico.**

Hasta este punto se ha supuesto que el sistema está compuesto de una sola sustancia puro, o si se trata de una mezcla, que su composición permanece constante durante los cambios de estado. Pero a medida que sucede una reacción, cambia la composición del sistema y cambian las propiedades termodinámicas. En consecuencia se debe introducir en las ecuaciones de la Primera y Segunda Leyes de la Termodinámica la dependencia de la composición.. Para una sustancia pura o para una mezcla de composición fija, la ecuación fundamental de la Energía Libre de Gibbs es:

$$dG = -SdT + Vdp \qquad (2.33)$$

si varia el número de moles $n_j$ de las sustancias presentes, entonces $\Delta G = G(T, p, n_j)$ y la diferencial total es:

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i \qquad (2.34)$$

si el sistema no sufre ningún cambio en su composición, entonces:

$$dn_i = 0$$

por lo tanto, la ecuación (2.26) se reduce a:

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_{T,n_i} dp \qquad (2.35)$$

Comparando las ecuaciones (2.34) y (2.35) se tiene que:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{p,n} = -S \qquad (2.36)$$

$$\left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_{T,n} = V \qquad (2.37)$$

Si se define a:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta n}\right)_{p,n_i} = \mu_i \qquad (2.38)$$

En razón de las ecuaciones (2.28), (2.29) y (2.30), la diferencial total de G en la ecuación (2.26) se transforma en:

$$dG = -SdT + Vdp + \Sigma\mu_i dn_i \qquad (2.39)$$

Cualquier propiedad extensiva de un sistema puede considerarse como una función de T, p y $n_i$. Por lo tanto, en correspondencia con las propiedades extensivas (U, V, S, H y G) existen otras propiedades intensivas (Ui, Vi, Si, Hi y Gi) llamadas propiedades molares parciales. Las cantidades parciales molares están definidas así:

$$E_i = \left(\frac{\delta E}{\delta n_i}\right)_{T,p,n_j} \qquad H_i = \left(\frac{\delta H}{\delta n_i}\right)_{T,p,n_j} \qquad S_i = \left(\frac{\delta S}{\delta n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

$$V_i = \left(\frac{\delta V}{\delta n_i}\right)_{T,p,n_j} \qquad G_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{T,p,n_j} \qquad (2.40)$$

Como las propiedades molares parciales son intensivas tienen el mismo valor en cualquier parte del sistema en equilibrio, por lo que se puede establecer la regla de aditividad:

$$S = \Sigma n_i dS_i \qquad V = \Sigma n_i dV_i \qquad H = \Sigma n_i dH_i \qquad G = \Sigma n_i dG_i \tag{2.41}$$

Cualquier propiedade extensiva J de un sistema cumple la regla de aditividad:

$$J = \Sigma n_i dJ_i$$

Diferenciando la energía libre molal o potencial químico, $G_i$, con relación a la temperatura, manteniendo a p y $n_i$ constantes, se tiene:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{p,n_i} = \sum_i n_i \left(\frac{\delta \mu_i}{\delta T}\right)_{p,n_i} \tag{2.42}$$

Según la ecuación (2.31), la derivada de la izquierda de la ecuación (2.34) es igual a -S. La derivada de la derecha se evalúa diferenciando la ecuación (2.30) con respecto a T:

$$\left(\frac{\delta \mu_i}{\delta T}\right)_{p,n_i} = \frac{\delta}{\delta p}\left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right) = \frac{\delta}{\delta n_i}\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right) = -\left(\frac{\delta S}{\delta n_i}\right)_{T,p,n} = -S_i \tag{2.43}$$

Procediendo de forma similar, diferenciando la ecuación (2.33) con respecto a p, manteniendo constante T y ni, se tiene:

$$\left(\frac{\delta \mu_i}{\delta p}\right)_{p,n_i} = \frac{\delta}{\delta p}\left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right) = \frac{\delta}{\delta n_i}\left(\frac{\delta G}{\delta p}\right) = -\left(\frac{\delta V}{\delta n_i}\right)_{T,p,n} = V_i \tag{2.44}$$

### 2.2.6.1. Propiedades del Potencial Químico

Si se adiciona una cantidad pequeña de sustancia i, dn moles, manteniendo constante la temperatura, la presión y el número de moles restantes de otras sustancias, el aumento de la energía libre estará representado por la ecuación (2.31), la cual se reduce a:

$$dG = \mu_i dn_i \tag{2.45}$$

el aumento de energía libre por mol de sustancia i añadida es:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta n}\right)_{p,n_i} = \mu_i \tag{2.46}$$

$\mu$ es una propiedad intensiva del sistema, debido a que es una derivada de una variable extensiva con respecto a otra extensiva y debe tener el mismo valor en cualquier parte del sistema en equilibrio.

Supóngase que $\mu$ tiene los valores $\mu^A$ y $\mu^B$ en dos regiones A y B del sistema. Manteniendo p, T y a las demás sustancias constantes, si se trasladan dn moles, desde la región A a la región B, el cambio de energía libre en las dos regiones, según la ecuación (2.31) es:

$$dG^A = \mu^A(-dn) \quad y$$
$$dG^B = \mu^B(dn)$$

debido a que dn moles llegan a B y -dn moles salen de A. El cambio total de energía libre del sistema es la suma:

$$dG = (\mu^B - \mu^A)dn \qquad (2.47)$$

Si $\mu^B$ es menor que $\mu^A$, dG es negativo y esta transferencia de materia disminuye la energía libre del sistema por lo cual la transferencia sucede espontáneamente desde la región de alto $\mu$ a la región de bajo $\mu$. Este flujo continua hasta que el valor de $\mu$ sea uniforme en todo el sistema, que el sistema alcance el equilibrio. El hecho de que el potencial químico deba tener el mismo valor en todo el sistema es una condición importante de equilibrio que siempre se aplicará repetidamente. Es importante resaltar que el potencial químico es una propiedad intensiva y que la energía libre de Gibbs es una propiedad extensiva.

**2.2.6.2. Ecuación de Gibbs-Duhen**

Una relación adicional entre los potenciales químicos se puede obtener diferenciando la ecuación:

$$dG = \Sigma n_i \mu_i$$

$$dG = \Sigma(n_i d\mu_i + \mu_i dn_i)$$

Según la ecuación fundamental (2.31), la sustitución de las dos ecuaciones produce como resultado la ecuación siguiente:

$$\Sigma n_i d\mu_i = -SdT + Vdp \qquad (2.48)$$

La ecuación (2.40) es la ecuación de Gibbs-Duhem. Si T y p permanecen constantes y solo se producen variaciones en la composición, la ecuación (2.40) se transforma en:

$$\Sigma n_i d\mu_i = 0 \qquad (2.49)$$

La ecuación (2.40) muestra que si la composición varía, los potenciales químicos no variarán independientemente, sino de una manera relacionada. Para un sistema de dos componentes, la ecuación (2.40) queda de la forma siguiente:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

$$d\mu_2 = (n_1/n_2)d\mu_1 \tag{2.50}$$

Estas ecuaciones pueden ser manipuladas para producir ecuaciones de potencial químico de componentes en varias fases. El resultado depende de las consideraciones hechas durante la derivación de ellas.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} =\right)_{T,n} = V \tag{2.51}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} =\right)_{T,n} = \frac{nRT}{P} \tag{2.52}$$

Si la ecuación (2.52) es integrada desde G° (energía libre estándar) a G y desde P° (presión estándar) a P, el resultado es:

$$G - G^0 = nRT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \tag{2.53}$$

Diferenciando con respecto a n y tomando la definición de potencial químico:

$$\mu - \mu^0 = nRT\ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) \tag{2.54}$$

donde $\mu_i^o$ es el potencial químico para el gas ideal en su estado estándar.

**2.2.6.3. Potencial Químico y actividades en la solución ideal.**

Las expresiones más importantes de potencial químico en la solución del suelo son aquellas relacionadas con la concentración de electrolitos. Un caso clásico es la disolución de NaCl en agua. Esta sal es un electrolito fuerte, lo que significa que se disocia totalmente y no deja en solución moléculas de NaCl° sin disociar. El potencial químico de esta solución para $Cl^-$ y $Na^+$ es:

$$\mu_{NaCl} = \mu_{Na^+} + \mu_{Cl^-} \tag{2.55}$$

En una solución ideal diluida, las ecuaciones para los potenciales químicos de los iones individuales con concentraciones $C_{Na^+}$ y $C_{Cl^-}$ sería:

$$\mu = \mu_{Na}^o + nRT\ln(C_{Na}) \tag{2.56a}$$

$$\mu = \mu_{Cl}^o + nRT\ln(C_{Cl}) \tag{2.56b}$$

El potencial estándar para la solución acuosa de NaCl está definido por:

$$\mu^o_{NaCl} = \mu^o_{Na^+} + \mu^o_{Cl^-}$$

y el potencial químico total es:

$$\mu_{NaCl} = \mu^{o}_{NaCl} + TR\ln(C_{Na} + C_{Cl}) \qquad (2.57)$$

Si la concentración de la sal está definida como $C_{NaCl} = C_{Na+} + C_{Cl-}$, luego:

$$\mu_{NaCl} = \mu^{o}_{NaCl} + TR\ln(C_{NCl})^2 \qquad (2.58)$$

**2.2.6.4. Actividades y coeficientes de actividades en soluciones ideales.**

Para soluciones no ideales se introduce el concepto de actividad y coeficiente de actividad (Pitzer, 1979). Para una solución una solución no ideal la disolución de un electrolito es:

$$AB \leftrightarrow A^{+} + B^{-} \qquad (2.60)$$

El producto de actividad de esta sal es expresado por el producto $a_+a_-$, donde $a_+$ y $a_-$ son las actividades del catión y del anión, respectivamente. La actividad media $a_{+/-}$ es:

$$A_{+/-} = (a_+a_-)^{0.5} \qquad (2.61)$$

La actividad de cualquier ion está relacionada con la concentración $C_i$ por el coeficiente de actividad $f_i$:

$$a_i = f_iC_i \qquad (2.62)$$

Como resultado, el producto de actividad puede ser ahora expresado en función de la concentración:

$$a_+a_- = (f_+C_+)(f_-C-) = (f_+f_-)[A^+][B^-] \qquad (2.63)$$

Los corchetes indican concentración. Si las expresiones son aplicadas a la disociación del $Na_2CO_3$ en agua, estas quedan de la forma siguiente:

$$Na_2CO_3 \leftrightarrow 2Na^{+} + CO_3^{-2}$$

El producto de solubilidad es $a^2_{Na}a_{CO3}$, y los coeficientes de actividad media son:

$$a_{+/-} = [(a_{Na})^2(a_{CO3})]^{1/3}$$

$$f_{+/-} = (f^2_{Na}f_{CO3})^{1/3}$$

$$\text{Producto de solubilidad} = a^2_{Na2CO3} = (a_{+/-})^3$$

Lo anterior sucede porque en termodinámica no es posible determinar la actividad de iones individuales.

El potencial químico para $Na_2CO_3$, según lo expuesto arriba sería:

$$\mu_{Na2CO3} = \mu^o_{N2CO3} + TR\ln(f^2_{Na}C_{Na}fC_{CO3})$$

Constantes de equilibrio

La energía libre de Gibbs puede ser relacionada con la composición del sistema a través de los potenciales químicos:

$$\mu_i = \mu_i^o + nRT\ln(a_i) \qquad (2.64)$$

y ΔG sería:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i \qquad (2.65)$$

en la cual vi es el coeficiente estequiométrico de un componente i en la reacción. Combinando estas ecuaciones se tiene:

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i^o + RT\ln(a_i) \qquad (2.66)$$

Para una reacción general como:

$$aA + bB \quad cC + dD \qquad (2.67)$$

la expresión que relaciona los productos y reactivos de esta ecuación (2.67) es:

$$Q = \frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b} \qquad (2.68)$$

La ecuación (2.66) para esta reacción queda de la forma siguiente:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln Q \qquad (2.69)$$

En el equilibrio ΔG = 0 y Q = K

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln K \qquad (2.70)$$

Las constantes K y Q son escritas en función de la actividad ($a_i$) de sus iones individuales.

**2.2.6.5. Coeficientes de actividad para iones simples.**

Los electrolitos funcionan en disolución acuosa mediante las especies iónicas que proceden de la propia sustancia. El empleo de valores de energía libres tabulados de

estas especies requieren de unas cuantas modificaciones. Estas se pueden justificar utilizando de nuevo el equilibrio entre el gas y la sustancia disuelta con el fin de conocer el comportamiento de la parte disuelta. El tratamiento y las características generales se pueden generalizar a todos los solutos.

El $HCl_{(g)}$ se disuelve en agua para formar una disolución de especies iónicas $H^+$ y $Cl^-$ Las medidas del equilibrio:

$$HCl_{(g)} \leftrightarrow H^+_{(l)} + Cl^-_{(l)} \qquad (2.80)$$

se han realizado para concentraciones del gas mayores de 4m medidas experimentalmente y se presentan en el cuadro 2.3.

Cuadro 2.3. Concentraciones molales y presiones de vapor en equilibrio de las disoluciones acuosas de HCl.

| [m] | P (atm) | P/[m] | P/[m]2 |
|---|---|---|---|
| 0.001 | 4.4x10-13 | 4.4x10-10 | 4.4x10-7 |
| 0.01 | 4.0x10-11 | 4.0x10-9 | 4.0 x10-7 |
| 0.1 | 3.1x10-9 | 3.1x10-8 | 3.1 x10-7 |
| 1.0 | 3.2x10-7 | 3.2x10-7 | 3.2 x10-7 |
| 4.0 | 2.0x10-4 | 6.0x10-6 | 15.0 x10-7 |
| 5.0 | 7.0x10-5 | 1.4x10-5 | 27.9 x10-7 |
| 6.0 | 1.8x10-4 | 3.1x10-5 | 51.2 x10-7 |
| 7.0 | 4.6x10-4 | 6.5x10-5 | 93.4 x10-7 |
| 8.0 | 1.1x10-3 | 1.4x10-4 | 174 x10-7 |

La tercera columna del cuadro representa el valor de K(P/m) de la Ley de Henry. Se observa que este valor varía aún para las soluciones más diluidas. Esta falta de ajuste es obvia en parte al reconocer que la sustancia disuelta, HCl(g), se puede considerar como iones H+ (ac.) y Cl- (ac.) en lugar de HCl (ac.). El equilibrio está dado por:

$$HCl_{(g)} \leftrightarrow H^+_{(ac)} + Cl^-_{(ac)} \qquad (2.80a)$$

Cabe esperar que al menos en el límite de disolución infinita, se satisfaga la relación de proporcionalidad:

$$P \propto m\, H^+_{(ac)} m\, Cl^-_{(ac)} \qquad (2.80b)$$

Además, puesto que $m\, H^+_{(ac)} = mCl^-_{(ac)} = m$, siendo m el número de moles de $HCl_{(g)}$ disueltas en 1 kg de agua, esto corresponde a:

$$P \propto m^2 \qquad (2.80c)$$

Una comprobación de esta proporcionalidad se puede hacer si se demuestra que $P/m^2$ es constante. En la cuarta columna se observa que este valor es constante para soluciones diluidas inferiores a 1 m. Este resultado sugiere un indicio de haber encontrado una relación más aceptable que describa los datos presión - concentración que lo basa en la proporcionalidad presión del $HCl_{(g)}$ y concentración del $HCl_{(ac.)}$.

DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA "EFE" GOMEZ



La consistencia de la relación $P/m^2$, para concentraciones elevadas, destaca la no idealidad del sistema, aspecto común de las soluciones electrolíticas. Suponiendo dos estados, se puede establecer para el electrolito HCl que:

$$G(HCl_{ac})_2 - G(HCl_{ac})_1 = RTLn\frac{P_2}{P_1} \qquad (2.81)$$

$$G(HCl_{ac})_2 - G(HCl_{ac})_1 = RTLn\frac{m_2^2}{m_1^2}$$

donde m es la molaridad del HCl, los subíndices 1 y 2 representan a los estados. Además, si se consideran disoluciones con diferentes concentraciones de $H^+$ y $Cl^-$ el término $m^2$ se puede interpretar como $mH^+$ $mCl^-$ y se tiene:

$$G(HCl_{ac})_2 - G(HCl_{ac})_1 = RTLn\frac{(mH^+mCl^-)_2}{(mH^+mCl^-)_1} \qquad (2.82)$$

Si se pasa a energía libre de formación ($G_f$) y se supone que uno de los estados es el estado de referencia para las disoluciones de HCl, se puede establecer:

$$\Delta G_f(HCl_{ac}) = \Delta G_f(HCl_{ac}) + RTLn(m_{H^+}.m_{Cl^-}) \qquad (2.83)$$

$$\Delta G_f(HCl_{ac}) = \Delta G_f(HCl_{ac}) + RTLn(m_{H^+}) + RTLn(m_{Cl^-}) \qquad (2.84)$$

Los términos de energía libre de formación del $HCl_{(ac.)}$ se puede separar en forma idéntica:

$$\Delta G_f^o(HCl_{ac} = \Delta G_f^o(H_{ac}^+) + \Delta G_f^o(Cl_{ac}^-) \qquad (2.85)$$

De forma arbitraria se ha asignado a la energía libre del protón el valor de cero. De tal manera que se puede encontrar valores de formación para otros iones:

El valor de la energía de formación del HCl (ac.) es de -31,35 kcal, esto permite obtener:

$$\Delta G_f^o(Cl_{ac}^-) = -31.35\text{Kcal} \qquad (2.86)$$

Regresando a la ecuación (2.85).

$$\Delta G_f(H^+, m) = 0 + RTLn(mH^+) \qquad (2.87)$$

$$\Delta G_f(Cl^- m) = -31.35 + RTLn(mCl^-) \qquad (2.88)$$

Al sumar las ecuaciones se tiene la energía libre del electrolito disuelto.

$$\Delta G_f(HCl,m) = \Delta G_f(H^+,m) + \Delta G_f Cl^-,m) \quad (2.89)$$

$$\Delta G_f(HCl,m) = 31.35 + RTLn(m_H.m_{Cl^-}) \quad (2.90)$$

Las disoluciones de electrolitos muestran una gran desviación de la idealidad como consecuencia de la interacción entre las especies cargadas como son los iones presentes en ellas.

El reconocimiento de la no idealidad de las soluciones de electrolitos conduce a reemplazar a mHCl, en la expresión de la energía libre por aHCl, o más bien, por: $(f_{HCl})$(mHCl), donde f es el coeficiente de actividad. Así se puede escribir:

$$\Delta G_f(HCl_{ac}) = \Delta G_f^o(HCl_{ac}) + RTLn(aH^+aCl^-) \quad (2.91a)$$

$$\Delta G_f(HCl_{ac}) = \Delta G_f^o(HCl_{ac}) + RTLn(fmH^+fmCl^-) \quad (2.91b)$$

$$\Delta G_f(HCl_{ac}) = \Delta G_f^o(HCl_{ac}) + RTLn(fH^+fCl^-m^2HCl) \quad (2.91c)$$

No existe un procedimiento experimental que permita conocer los coeficientes de actividad iónicos. Lo que se puede obtener es un producto de coeficientes de actividad de los iones correspondientes. Por ejemplo el $fH^+fC^-$ para el electrolito HCl. Esto obliga a que se tenga coeficientes de actividad medio, para $fH^+fCl^-$ se debe usar

$$\sqrt{(fH^+fCl^-)} = f_{+,-} \quad (2.92)$$

como notación.

Para electrolitos de relación estequiométrica 1:2 ó 2:1, la media adecuada es:

$$f_{+,-} = (f_+^2 f_-)^{1/3} \text{ o } f_{+,-} = (f_+ f_-^2)^{1/3} \quad (2.93)$$

**2.2.6.6. Teoría de Debye-Huckel sobre el concepto de actividad.**

El coeficiente de actividad de un electrolito depende notablemente de la concentración. En soluciones diluidas la interacción entre iones es una simple atracción o repulsión coulómbica, lo cual ejerce su influencia a través de la solución, mucho más que otras fuerzas intermoleculares. La distribución de los iones en una solución electrolítica a disolución infinita puede considerarse completamente casual, pues los iones están demasiado separados para ejercer alguna atracción entre ellos. A concentraciones más alta los iones están más próximos, y las fuerzas de atracción y repulsión se hacen importantes.

**2.2.6.7. Evaluación de los coeficientes de actividad.**

Para las soluciones diluidas el coeficiente de actividad es menor que la unidad, lo que significa que la energía libre de un electrolito disociado es menor a la que hubiera correspondido a su concentración. La teoría de estos autores atribuye esta disminución de la energía libre, a la estabilización electrostática de cada ión, considerado como una

carga puntual, a consecuencia de la presencia de otros iones en solución. Esta idea lleva a pensar en una interpretación cuantitativa de los coeficientes de actividad de los iones, aunque solo para disoluciones diluidas, esto es, de concentraciones inferiores a 0,01 m.

De acuerdo a la Ley de Coulomb

$$Fuerza = \frac{Q_1 Q_2}{\varepsilon r^2} \qquad (2.94)$$

donde $Q_1$ y $Q_2$ son las magnitudes de la carga, E es la constante dieléctrica del medio y r es la distancia entre las cargas. A causa de esta interacción de los iones, la concentración de los iones positivos es ligeramente superior en la proximidad de un ion negativo, y viceversa, que en el seno de la solución. A causa de las fuerzas de atracción entre un ión y la atmósfera iónica que lo rodea, se reduce el coeficiente de actividad del electrolito. Este efecto es mayor en los iones de carga elevada y es mayor en los disolventes con constante dieléctrica baja, donde las interacciones electrostáticas son más fuertes.

A la tendencia de un ión de rodearse de una atmósfera de iones con cargas opuestas, se oponen los movimientos térmicos de los iones. Debye y Huckel desarrollaron una teoría cuantitativa para explicar este efecto en las soluciones diluidas de electrolitos. Su deducción está basada en la Ley de distribución de Boltzmann utilizada para calcular la densidad de carga en una atmósfera iónica. Para un electrolito 1:1, las concentraciones $n^+$, de iones positivos, y $n^-$ de iones negativos a una distancia r de un ión positivo situado en el seno de la solución, están determinadas por medio de:

$$n_+ = n^{-e\Psi KT} \qquad (2.95)$$

donde n representa el número total de iones positivos o iones negativos por centímetro cúbico, K es la constante de Boltzmann (R/No), e es la carga unitaria del electrón y $\Psi$ es el potencial eléctrico a una distancia r desde el ión central. El potencial eléctrico es el trabajo necesario para movilizar una carga positiva unitaria, desde una distancia infinita, hasta un punto dado en la solución.

Los autores mencionados obtuvieron para soluciones diluidas la siguiente ley :

$$Lnf_i = \left(\frac{-e^3 Z_i^2}{\sqrt[3]{\varepsilon KT}}\right)\left(\sqrt{\frac{2\Pi N_o I}{1000}}\right) \qquad (2.96)$$

donde fi = coeficiente de actividad del ión i
Zi = carga del ión i, independiente del signo.
e = carga del electrón = 4,8 x 10-10 ues.
ε = const dieléctrica de la solución 78,56 para el agua a 298 °K.
No = Número de Abogadro (6,02 x 1023)
K = const. de Boltzmann 1,3805 x 10-16 erg °K-1
I = fuerza iónica de la solución

La ecuación muestra que en soluciones diluidas el coeficiente de actividad de un ión depende únicamente de su carga, de la fuerza iónica, de la constante dieléctrica del medio y de la temperatura. Por lo tanto, en soluciones diluidas todos los iones de una misma carga (cationes o aniones) y en la misma solución, tendrán el mismo coeficiente de actividad, independiente de la naturaleza química del ión.

La fuerza iónica de la solución fue definida como:

$$I = 0.5\sum m_i Z_1^2 \qquad (2.97)$$

Si se sustituyen los valores de la ecuación y se toma una temperatura de 25 °C y en agua:

$$Logf_i = -0.509 Z_1^2 \sqrt{I} \qquad (2.98)$$

Esta ecuación indica el coeficiente de actividad de un solo ión, pero la cantidad que se determina experimentalmente, es el coeficiente medio de actividad. Para el electrolito Mv+Xv- se tiene:

$$f_{+,-} = (f_+^{v+} f_-^{v-})^{1/(v^+ + v^-)} \qquad (2.99)$$

tomando log :

$$Logf_{+,-} = \frac{1}{(V_+ + V_-)}(V_+ Logf_+ + V_- Logf_-) \qquad (2.100)$$

sustituyendo en ( ) para cada coeficiente de actividad
:

$$Logf_{+,-} = -0.509\sqrt{I}\left(\frac{V_+ Z_+^2 + V_-^2}{V_+ + V_-}\right) \qquad (2.101)$$

si $V_+Z_+ = V_-Z_-$

$$Logf_{+,-} = -0.509 Z_+ Z_- \sqrt{I}$$

Esta ecuación concuerda excelentemente con los valores experimentales hasta una fuerza iónica de aproximadamente 0,01 m.

A título de ejemplo se mostrará como se hace uso de la ecuación para calcular los coeficientes de actividad de una sal como $BaCl_2$. En termodinámica de soluciones se manejan relaciones del tipo:

$$(Ba^{+2})(Cl^-)$$

$$f_+ f_-^2 [Ba^{+2}][Cl-]^2$$

donde los paréntesis, ( ), y los corchetes, [ ], significan actividad y concentración, respectivamente.

Las anteriores expresiones se puede escribir de la forma:

$$f_{\pm}^{3}\,[Ba^{+2}][Cl^{-}]^{2}$$

para una solución de concentración 0,01 M:

$$I = 0.5x[0{,}01 \text{ x } 2^2 + 0{,}01 \text{ x } 1^2] = 0{,}025$$

Se procede a calcular el coeficiente de actividad de los iones independientes, así:

$$\log f_{+} = -0{,}509\ (2)2\ (0{,}025)1/2 = -0{,}32$$
$$\log f_{-} = -0{,}509\ (-1)2\ (0{,}025)1/2 = 0{,}08$$
$$f_{+} = 0{,}479$$
$$f_{-} = 0{,}832$$

Para el coeficiente de actividad media:

$$f_{+}f_{-}^{2} = (0.479)(0.832)^2 = 0.33$$

El cálculo directo del coeficiente de actividad media se puede hacer de la forma siguiente:

$$\log f_{\pm} = -0{,}509\ (2)(1)\ (0{,}025)1/2 = -0{,}161$$
$$f_{\pm} = 0{,}690$$
$$f_{\pm}^{3} = 0{,}33$$

Por cualquier camino usado, se puede establecer que:

$$(Ba^{+2})(Cl^{-}) = 0{,}33\ [Ba^{+2}][Cl^{-}]^{2}$$

Para soluciones que tengan fuerzas iónicas hasta 0,1, se ha encontrado que los datos de actividad se ajustan mejor a la ecuación de la forma:

$$\log f_{+,-} = \frac{-AZ_{+}Z_{-}\sqrt{I}}{1 + ba\sqrt{I}}$$

donde b es una constante empírica $b = 0{,}3AZ^2$; A es una constante dependiente de la temperatura, a 25°C, A = 0,509. Con los valores de A y b la ecuación forma la ecuación llamada de Davies:

$$\log f = -0.509\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I\right)$$

Esta ecuación puede ser usada para I < 0,5 m.

### 2.2.7. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura.

La combinación de las ecuaciones de Gibbs y la isoterma de Van't Hoff, conduce a una ecuación conocida como la isocora de Van't Hoff, que describe el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio:

$$\Delta G^o = \Delta H^o + T\frac{d(\Delta S)}{dT} \tag{2.71}$$

$$\Delta G^o = -RTLnK \tag{2.72}$$

diferenciando con respecto a T

$$\frac{d(\Delta G^o)}{dT} = -RTLnK - RT\frac{d(LnK)}{dT} \tag{2.73}$$

de aquí:

$$T\frac{d(\Delta G^o)}{dT} = -RTLnK - RT^2\frac{d(LnK)}{dT} \tag{2.74}$$

$$T\frac{d(\Delta G^o)}{dT} = \Delta G^o - RT^2\frac{d(LnK)}{dT} \tag{2.75}$$

Sustituyendo (2.71) en (2.75):

$$-\Delta H^o = -RT\frac{d(LnK)}{dT} \tag{2.76}$$

$$\frac{d(LnK)}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \tag{2.77}$$

Integrando esta última expresión (2.77):

$$LnK = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \text{ constante} \tag{2.78}$$

Para dos temperaturas diferentes $T_1$ y $T_2$ se tiene:

$$Ln(\frac{K_1}{K_2}) = -\frac{\Delta H^o}{RT}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) \tag{2.79}$$

El gráfico de LnK vs 1/T de la ecuación (2.79) dará la pendiente negativa igual a -ΔH° /R.

### 2.2.8. El potencial electroquímico.

El trabajo útil máximo, que puede producir la reacción es igual a la disminución de la energía libre del sistema reaccionante como consecuencia del proceso. Por lo tanto:

$$\Delta G = -nFE \tag{2.102}$$

donde: E es el potencial o fuerza electromotriz de la celda y debe tener signo positivo para que ΔG sea negativo. F es el número de Faraday igual a 96490 coulombios, n es el número de electrones en la reacción redox. Para la reacción redox:

$$aA + bB = cC + dD \tag{2.103}$$

Se tiene:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RTLn\frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b} \tag{2.104}$$

al tomar:

$$\Delta G = -nFE, \quad \Delta G^o = -nFE^o \tag{2.105}$$

se tiene:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}Ln\frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b} \tag{2.106}$$

La Ecuación (5) se conoce como la ecuación de Nernst. Con ella se puede calcular la fuerza electromotriz (E) de una celda. Cuando las actividades de todos los reactivos son iguales a uno, el término logaritmo se anula y E = E°.

Tomando la ecuación (5) a una temperatura de 25 °C, queda de la siguiente forma:

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n}Ln\frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b} \tag{2.107}$$

Para cualquier reacción redox, la relación entre el potencial de electrodo y pe, el logaritmo negativo de la actividad del electrón, -loge, puede ser escrito de la manera siguiente:

$$pe = \frac{F}{2.303RT}E \tag{2.108}$$

o pe = Eh/59.2, a condiciones normales y Eh está en voltios

### 2.2.9. Interacción de los gases con la solución del suelo.

Las reacciones químicas de los gases y la solución del suelo son importantes en el suelo, en los sistemas biológicos, en las aguas superficiales y profundas y en la atmósfera. La oxidación del C, S y N genera gases en la atmósfera como, $CO_2$, $NO_2$, NO, $SO_2$, que reaccionan y producen ácidos. El grado en el cual los gases se disuelven en el agua puede ser descrita por la Ley de Henry

La Ley de Henry describe el equilibrio de destribución de especies entre las fases gaseosa y líquida. L axpresión esta basada en el potencial qu´mico y requiere la determinaqción del coeficiente de partición para cada gas. La expresión termodinámica es:

$$f_A = Ka_A \tag{2.109}$$

en la cual K es la constante de Henry, fA es la fugacidad del gas, y aA es l actividad de la especie en la fase acuosa. Asumiendo una solución diluida y buscando una expresión mas usable con términos mediables, la Ley de Henry se puede escribir asi:

$$\frac{[A_{(ac)}]}{[A_{(g)}]} = H \tag{2.110}$$

Las unidades de concentración para las fases pueden ser las mismas. La segunda forma de la Ley de Henry, el coeficiente de partición no tiene dimensiones

$$\frac{[A_{(ac)}]}{P_A} = K_H \tag{2.111}$$

Aunque la Ley de Henry dicta que la solubilidad de los gases en el agua es una función lineal con respecto a la presión parcial del gas, muchas de las especies reacción con el agua en reacciones de hidrólisis. Por lo anterior el pH es una variable que controla la solubilidad de estos gases. Algunos cálculos pueden ser observados en Stumm y Morgan (1996).

**2.2.10. Aplicación de la termodinámica y los conceptos de equilibrio a la solución del suelo.**

La aplicación de la termodinámica de equilibrio a la solución del suelo tiene varios requerimientos que se deben cumplir para ser exitosa, y esta dependerá de las interpretaciones individuales que se hagan. Algunas reacciones en el suelo son extremadamente lentas, pero otras son muy rápidas y alcanzan en tiempo razonable el equilibrio. El tiempo de muestreo puede ser adecuado para lograr los objetivos de equilibrio o se pueden adaptar las metodologías y medir el cambio de la variable termodinámica en el tiempo y extrapolar al equilibrio (Sposito, 1981). Por ejemplo para un sólido disociable, la reacción general de disolución precipitación puede ser expresada por:

$$C_{\nu 1}A_{\nu 2(s)} \leftrightarrow \nu_1 C^{+m}{}_{(ac)} + \nu_2 A^{-n} \tag{2.112}$$

donde las valencias iónicas ($\nu_1$, $\nu_2$) y los coeficientes estequiométricos ($m^+$, $n^-$) están sometidos a la neutralidad eléctrica $\nu_1 m = \nu_2 n$. La constante de equilibrio de esta reacción es:

Universidad Nacional de Colombia
Depto. de Bibliotecas
Biblioteca Central

$$K_{dis} = \frac{(C^{m+})^{v_1}(A^{n-})^{v_2}}{(C_{v_1}A_{v_2})} \quad (2.113)$$

El concepto de $\Delta G°r$ y K° puede ser extendido a iones en soluciones acuosas:

$$\mu(C_{v1}A_{v2}) = v_1\mu(C^{+m}) + v_2\mu(A^{-n}) \quad (2.114)$$

Se asume que existe un método para determinar el potencial químico ($\mu°$) en solución acuosa en su estado estándar, lo cual resulta:

$$\mu° (C_{v1}A_{v2}) = v_1\mu(C^{+m}) + v_2\mu(A^{-n})) \quad (2.115)$$

Es posible definir la actividad de un par iónico como:

$$\mu_C = \mu_C^o + RTLn(C^{m+}) \quad (2.116)$$

$$\mu_A = \mu_A^o + RTLn(A^{n-}) \quad (2.117)$$

$$\mu_{AC} = \mu_{AC}^o + RTLn(C_{v_1}A_{v_2}) \quad (2.118)$$

Reemplazando estas ecuaciones en (3.4), se tiene:

$$Ln\,(C_{v1}A_{v2}) = v_1Ln(C^{+m}) + v_2Ln(A^{-n}) \quad (2.119)$$

$$(C_{v1}A_{v2}) = (C+m)^{v1}(A^{-n})^{v2} = PAI \quad (2.120)$$

La actividad del electrolito en solución es igual al producto de actividad iónico (PAI), el cual es el producto ponderado de las actividades de los iones individuales.

El PAI está relacionado con la $K_{dis}$ por la expresión :

$$PAI = K_{dis}(C_{v1}A_{v2(s)}) \quad (2.121)$$

Cuando la actividad de la fase sólida es uno:

$$PAI = K_{so}(\text{constante de solubilidad}) \quad (2.122)$$

Si la fase sólida no está en estado estándar, PAI estará en función de todas las variables termodinámicas que afectan la actividad del sólido.

La $K_{dis}$ puede ser calculada así:

$$LogK_{dis} = \frac{1}{5,708}(\mu^o C_{v_1}A_{v_2} - v_1\mu^o C^{m+} - v_2\mu^o A^{n-}) \quad (2.123)$$

para una temperatura de 298,15 °K

Para el cálculo de la constante se necesitan buenos datos termodinámicos, alternativamente se pueden calcular las actividades de las especies en experimentos de solubilidad. El valor PAI puede ser determinado directamente en experimentos de disolución. En el siguiente ejemplo de Sposito (1987) logra identificar la presencia de gibsita con ayuda de un modelo termodinámico al comparar el PAI con la $K_{so}$ de este mineral.

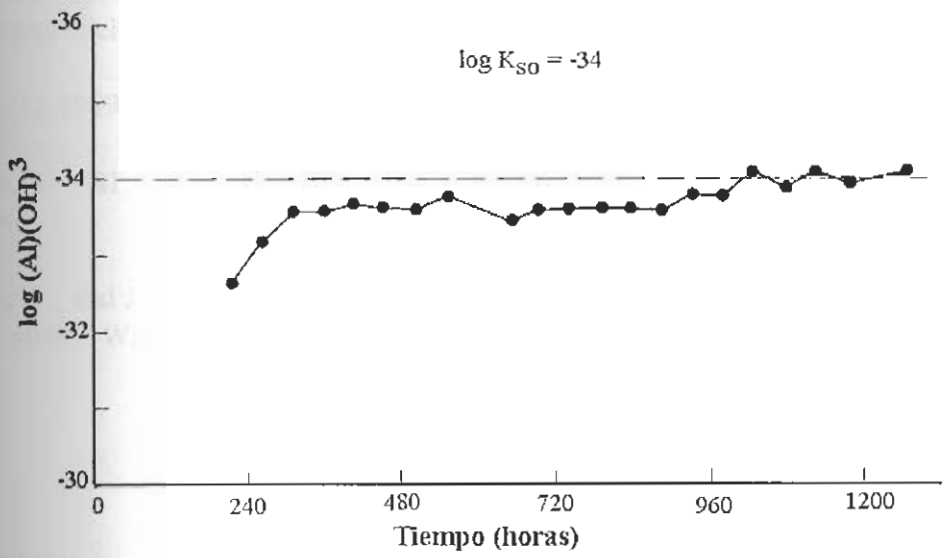



Figura 2.9. Producto de actividad iónico $(Al^{+3})(OH)^3$ de extracciones sucesivas de un suelo. Después de 960 horas el valor de PAI se acerca al de $K_{so}$ de la gibista y cuya presencia sea ha detectado por difracción de rayos X (Sposito, 1989).

La aplicabilidad de los conceptos termodinámicos al suelo depende de muchas variables y del concepto que se tenga de equilibrio. Algunas de la variable podrán mantenerse constantes, como es el caso de la temperatura y presión, pero otras será difícil hacerlo, es el caso de la actividad de los sólidos, que no siempre estarán en su estado estándar y asumir su actividad igual a uno, puede traer errores. El éxito de la aplicación de un modelo termodinámico depende de la calidad de las constantes que se tenga y de la calidad de los datos.

**Referencias**

Atkins, P. W. 1992. La Segunda Ley. Prensa cientifica, Barcelona, 230p.

Castellan, G. W. 1970. Physical Chemistry. Addison-Wesley, Massachusetts.

Pitzer, K.S. 1979. Theory: ion interaction approach. En R. M. Pytkowicz (ed.) Activity coefficients in electrolyte solutions. CRC Press, Boca Raton, FL.

Sposito, G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, New York, NY.

Sposito, G. 1981. The thermodynamics of soil solutions. Oxford University Press, New York, NY.

Stumm, W., and J.J. Morgan. 1996. Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley Interscience, New York, NY.