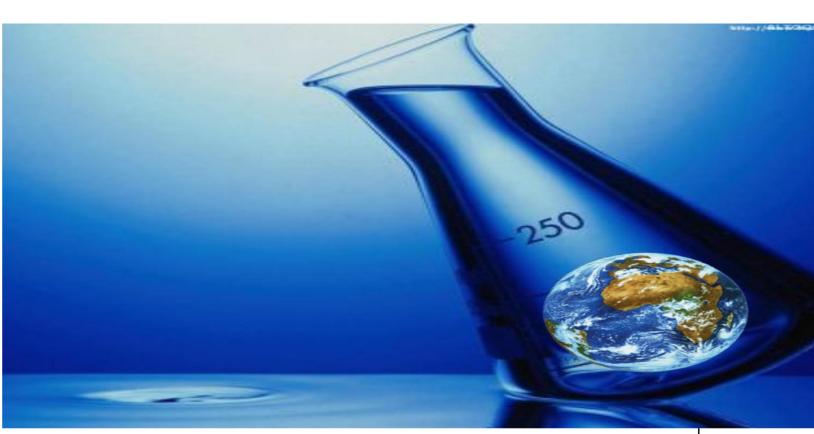
Unidad Temática 5

TERMODINÁNICA





4^{ta} CLASE

TEMARIO

4 2^{do} Principio de la Termodinámica

- Energía libre: concepto y formulación
- Condiciones de reversibilidad e irreversibilidad.
- Energía libre de reacción
- Relación entre ΔF° y Ke

4 3^{er} Ley de la Termodinámica

- Enunciado: Concepto de S absoluta
- Cálculo de la entropía absoluta de una sustancia a la temperatura T
- Ecuación de Clapeyron

Segundo Principio de la Termodinámica

En la clase anterior se ha visto que el 2^{do} Principio de la Termodinámica habla de la Irreversibilidad de los procesos espontáneos y que la Entropía del Universo aumenta en estos procesos.

Para poder asegurar la espontaneidad de un proceso la Termodinámica apela a un nuevo parámetro: la energía libre.

Energía libre

Tanto Helmbotz como Gibbs definieron el concepto de Energía Libre, el primero en función de la Energía Interna (E) y el segundo en función de la Enlapía (H).

Así, la *Energía Libre de Helmboltz* (A) se define como:

$$\mathbf{A} = \mathbf{E} - \mathbf{T.S} \qquad \text{a V cte.}$$

y la *Energía Libre de Gibbs* (F o G) se define como:

$$\mathbf{F} = \mathbf{G} = \mathbf{H} - \mathbf{T.S}$$
 a P cte.

A y F son funciones de estado como lo son E, H, S, P, V y T. Además son también propiedades extensivas. Se miden en Kcal/mol.

Procesos reversibles

Para encontrar el criterio de espontaneidad en función de la energía libre (F = G, por ejemplo), en primer lugar se escribe su diferencial:

por definición:
$$G = F = H - TS$$
 => $dF = dG = dH - TdS - SdT$

a P y T constantes: $dT = 0 \Rightarrow dF = dH - TdS$

$$dH = \delta q_p \implies dF = \delta q_p - TdS$$

pero, por definición: $TdS = \delta q_{rev} => dF = dG = \delta q - \delta q_{rev}$ entonces:

a) en un proceso reversible $\delta q_{sis} = \delta q_{rev} \implies \overline{dG = dF = 0}$ a P y T constantes

b) en un proceso irreversible $q_{sis} < q_{rev}$ y $\delta q_{sis} < \delta q_{rev} => dG = dF = (\delta q - \delta q_{rev}) < 0$ a P y T constantes

Esto se explica del siguiente modo: para el mismo cambio de estado, efectuado una vez de

Esto se explica del siguiente modo: para el mismo cambio de estado, efectuado una vez de manera reversible y otra vez de manera irreversible será:
$$q_{rev} = \Delta E + w_{rev}$$
 como el cambio de estado es el mismo, a la primera ecuación se le resta la segunda
$$q_{irrev} = \Delta E + w_{irrev}$$

$$(q_{rev} - q_{irrev}) = (w_{rev} - w_{irrev})$$

y como $w_{rev} > w_{irrev}$ (porque cuando se hace un w irreversible no hay ninguna fuerza que vencer) entonces $(q_{rev} \cdot q_{irrev}) > 0$ por lo tanto:

En un estado de equilibrio $\Delta F = 0$, por ejemplo en el equilibrio líquido \leftrightarrow vapor: $H_v > H_l \text{ pero } S_v > S_l \text{ por lo tanto:}$

$$\begin{split} \Delta F_{eq} &= (H_v - H_l) \ \ \, - T \ (S_v - S_l) = 0 \\ & y \ \, como \ \, Q_{rev} = T \ \, \Delta S \\ \\ \hline \Delta F_{eq} &= 0 \ \ \, = > \ \, \boxed{\Delta H = T \Delta S} \end{split}$$

a T constante y P cte.

1) Siendo la *Energía Libre de Helmboltz* (A): A = E - T.S a V cte.

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S$$
 en términos finitos

 $\Delta A = Q - w - T\Delta S$ por lo tanto

En los procesos reversibles $Q = T\Delta S$, por lo tanto:

$$-\Delta A = W_{\text{máx}}$$

Por lo tanto, la Energía Libre de Helmboltz corresponde a la función trabajo máximo (-A)

2) Siendo la *Energía Libre de Gibbs* (F = G): F = G = H - T.S

$$\mathbf{F} = \mathbf{G} = \mathbf{H} - \mathbf{T.S}$$
 a P cte.

por lo tanto

$$\Delta \mathbf{F} = \Delta \mathbf{H} - \mathbf{T} \Delta \mathbf{S}$$

y:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$
 y $\Delta E = Q - w$

$$\Delta E = Q - w$$

$$\Delta F = Q - w + p\Delta V - T\Delta S$$

 $Q = T\Delta S$ en procesos reversibles

$$-\Delta \mathbf{F} = \mathbf{w}_{\text{máx}} - \mathbf{p} \Delta \mathbf{V} = \mathbf{w}_{\text{útil}}$$

Por lo tanto, la Energía Libre de Gibbs corresponde a la función trabajo útil o trabajo neto (-F = -G).

Es decir, ΔH representa el calor total puesto en juego pero ΔS es el cambio de energía ligada a una determinada T, por lo tanto, la diferencia resulta en trabajo útil, disponible para realizar trabajo.

Condiciones de reacciones reversibles e irreversibles

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

- 1) <u>Proceso reversible</u>: $\Delta H = T\Delta S$ por lo tanto $\Delta F = 0$ (equilibrio químico)
- 2) Proceso irreversible: $\Delta H < T\Delta S$ por lo tanto $\Delta F < 0$

En resumen:

$$\Delta F = 0$$
 proceso reversible

 $\Delta F < 0$ proceso irreversible

Considerar que toda reacción espontánea debe ser exotérmica es caer en un error pues hay reacciones endotérmicas en que ΔF es negativo ya que $T\Delta S$ puede tener un valor positivo más alto que el de ΔH , que también es positivo, por lo tanto, la reacción es endotérmica.

Cuando el proceso No es espontáneo, $\Delta F > 0$

requiere de un operador que aporte energía para producirse

Energía libre de formación (ΔF°_f) y Energía libre de reacción (ΔF°_r)

Es la energía libre que se libera cuando se forma un mol de sustancia a partir de sus elementos en estado normal a 25°C y 1 atmósfera de presión.

La ΔF^{o}_{f} permite calcular ΔF de reacción. Por ejemplo:

$$SO_2 + CO_2 \leftrightarrow SO_3 + CO$$
 $\Delta F_r = ?$ ΔF_0 (en Kcal/mol) = -71,70 -94,30 -88,40 -32,80

$$\Delta F_r^{\circ} = (-88,40 - 32,80) - (-71,70 - 94,30) = +44,80 \text{ Kcal/mol}$$

En general se tiene:

$$\Delta F^{o}_{r} = \sum n_{i} \Delta F^{o}_{f (prod)} - \sum n_{j} \Delta F^{o}_{f (reac)}$$

Se ponen *n moles* por ser una *propiedad extensiva* y *se puede restar productos* y *reactivos por ser una función de estado*.

Otro ejemplo:

$$PbCO_3 + CaSO_4 \leftrightarrow PbSO_4 + CaCO_3 \qquad \Delta F_r = ?$$
 Cerusita Anhidrita Anglesita Calcita
$$\Delta F^o_f \text{ (en Kcal/mol)} = -149,70 -315,56 \qquad -139,89 -269,78$$
 A 25°C y 1 at,
$$\Delta F_r = +1,59 \text{ Kcal/mol}$$

Cerusita y Anhidrita son estables con respecto a Anglesita y Calcita (a 25°C y 1 atm). Solamente por cambios de T y /o presión podrían encontrarse las 4 especies en equilibrio.

Relación entre Energía libre y constante de equilibrio

Se puede expresar a partir de la **isoterma de reacción**:

Dada la reacción

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

$$\Delta F_r = RT lnL - RT lnK_e$$

$$([C]^{c}[D]^{d})$$

$$L = -----$$
fuera del equilibrio
$$([A]^{a}[B]^{b})$$

Para el caso en que todas las sustancias se encuentren al estado de **actividad igual a la unidad** (gases puros a 1 at de presión; sólidos o líquidos puros y soluciones 1 molar), L = 1 y lnL = 0

$$\Delta F_r = \Delta F^o = -RT \ln K_e$$

Sí y solo sí el valor de ΔF^o viene dado en Kcal/mol, ΔF^o = -(0,00199 Kcal/mol K x 298K x 2,303) = -1,364 log K_e. Es decir:

$$\Delta F^{\circ} = -1,364 \log K_{e}$$
 a 25°C

Ejercitación: Calcular ΔF°_r de:

$$CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{++} + SO_4^{-}$$

$$K_e = Kps = [Ca^{++}][SO_4^{-}] = 3.4 \times 10^{-5}$$

 $\Delta F_r^o = -1.364 \log Kps = -1.364 (-4.47) = +6.1 \text{ Kcal/mol}$

El número positivo significa que la reacción tiende a desplazarse hacia la izquierda cuando todas las sustancias se encuentran en a = 1.

En todo cálculo debe cumplirse que:

Si
$$\Delta F$$
 (-) => Ke > 1
Si ΔF (+) => Ke < 1
Si ΔF = 0 => Ke = 1

4 Tercer Principio de la Termodinámica

Enunciado:

"La entropía de un sólido cristalino perfecto constituido por una sustancia pura es cero a la temperatura del cero absoluto"

Cálculo de la entropía absoluta de una sustancia a la temperatura T

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T$$

De manera que el 3^{er} Principio de la Termodinámica hace posible la determinación de *valores absolutos de entropía para sólidos puros cristalinos*. Los sólidos vidriados, soluciones sólidas y cristales imperfectos tendrán valores positivos de entropía en el cero absoluto.

Ecuación de Clapeyron

Clapeyron demostró que la relación existente entre la variación de presión y la variación de temperatura en un proceso se vincula con la variación de calor de reacción respecto al cambio de volumen a una dada temperatura, por lo tanto, con el cambio de entropía respecto de la variación de volumen.

$$\frac{\mathbf{dP}}{\mathbf{dT}} = \underline{\Delta H} = \underline{\Delta S}$$

$$\underline{\Delta V}$$

Ecuación de Clapeyron

Es aplicable a transiciones líquido – vapor, sólido – líquido y sólido – vapor. Permite conocer las *pendientes de las curvas de estos equilibrios*.

Aplicaciones

La ecuación de Clapeyron es útil para analizar los diagramas de equilibrio de cambios de estado la materia de una sustancia o de variedades polimorfas, como en el ejemplo dado a continuación donde se deduce el diagrama de equilibrio entre los polimorfos del Al (Al₂O(SiO₄)):

Andalusita
$$\leftrightarrow$$
 Cianita \leftrightarrow Sillimanita $\delta(g/cm^3)$ 3,15 3,62 3,24

Mineral	V (cm ³ /mol)	S (J/Kmol)
Cianita	44,09	83,76
Andalusita	51,53	93,22
Sillimanita	49,90	96,11

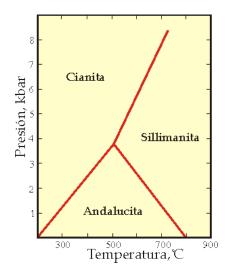
$$\left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)$$
 Cianita \leftrightarrow Andalusita es (+) por lo tanto ΔP es (+).

$$\begin{pmatrix} \underline{\Delta S} \\ \Delta V \end{pmatrix} \text{ Cianita} \leftrightarrow \text{Sillimanita} \text{ es (+) por lo tanto } \underline{\Delta P} \text{ es (+)}.$$

$$\Delta T$$

$$\begin{pmatrix} \underline{\Delta S} \\ \underline{\Delta V} \end{pmatrix} \text{Andalusita} \iff \text{Sillimanita es (-) por lo tanto} \underbrace{\underline{\Delta P}}_{\Delta T} \text{ es (-)}.$$

Por lo tanto el diagrama de equilibrio de los polimorfos del Al será:



Aplicando la ecuación de Clayperon se podrán establecer las curvas de equilibrio de diversos sistemas. En la Unidad Temática 7 veremos como ejemplo los equilibrios que se dan entre las fases sólida, líquida y vapor del agua pura.

Resumen de la Unidad Temática 7

"La Termodinámica es la parte de la Fisicoquímica que se ocupa de los cambios físicos y químicos de la materia producidos por trabajo y/o flujo de calor".

Definiciones

- > Sistema: es el material de interés.
- > Universo: está constituido por el Sistema y sus Inmediaciones.
- > Inmediaciones o Entorno o Alrededores: es lo que rodea al sistema.
- > Energía: es la *capacidad de realizar trabajo*. Todas las formas de energía son intercambiables.
- > Trabajo: es un medio por el cual se puede intercambiar energía hacia o desde sistemas mecánicos. Unidad: Joule.

<u>Características de los parámetros termodinámicos</u> (E = U; H; S; F = G)

*Funciones de estado: dependen solamente del estado inicial y final del mismo y son independientes de como se hayan alcanzado tales estados.

P, V y T también son funciones de estado. Q y w NO.

* **Propiedades extensivas**: dependen de la cantidad de sustancia involucrada, ya sea expresada como masa, volumen, número de moles, etc. y en general se expresan en unidades calóricas por mol (Kcal/mol); cal/mol).

Primer Principio de la Termodinámica

"La energía total de un sistema y sus inmediaciones (o sea, del Universo) debe permanecer constante durante un proceso, aunque puede cambiar de una forma a otra"

Energía Interna (**E** = **U**): es la energía total debida a la energía cinética y potencial de sus componentes (átomos, moléculas y partículas subatómicas). Incluye la energía traslacional, rotacional y vibracional y la energía potencial debido a fuerzas de atracción y repulsión de partículas. NO incluye la energía cinética del movimiento del cuerpo a través del espacio pero incluye la energía superficial.

 $\Delta E = O - w$ para transformaciones finitas

 $dE = \delta O - \delta w$ para transformaciones reversibles

-E es función de estado mientras que Q y w no lo son

- -El trabajo es la energía transferida en virtud de un vínculo mecánico entre los sistemas y sus entornos.
- -El calor no es una sustancia que se mueve sino (como el w) una forma de intercambiar energía entre los sistemas y sus inmediaciones. El calor es la energía transferida en virtud de una diferencia de temperatura.
- -La temperatura (T) es función de estado pero el calor (Q) no lo es.
 - -1 caloría de calor produce siempre el mismo cambio en el estado de un sistema que lo que producen 4,18 Joule de trabajo.

Transformaciones

> Transformación isotérmica (T= cte.)

$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{0} \implies \mathbf{O} = \mathbf{w}$$

$$\label{eq:wmax} Wm\acute{a}x. = Q = RT \, ln \, \frac{V_2}{V_1} = \, 2,\!303 \, log \, \frac{V_2}{V_1}$$

Al depender solo del volumen, que es función de estado, el W máximo también es función de estado.

> Transformación adiabática (Q= 0)

$$Q=0 \implies \Delta E = -w$$

> Transformación isocórica (V= cte.)

$$\Delta V = 0 \implies \Delta E = Q_v$$

> Transformación isobárica (P= cte.)

$$Q_p = H_f - H_i = \Delta H$$

-La **capacidad calorífica** (C) de un cuerpo es el cociente entre la cantidad de energía calórica (Q) transferida a un cuerpo o sistema y el cambio de T que sufre. O: es la cantidad de calor necesario para elevar en una unidad la temperatura de <u>toda la masa</u> de un cuerpo.

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

- -La <u>capacidad calorífica molar</u> es la cantidad de calor necesario para elevar en un grado la temperatura de un mol de sustancia.
- -El <u>calor específico</u> (c) es la cantidad de calor necesario para elevar en un grado la temperatura de <u>un gramo</u> de sustancia.
- -La <u>caloría</u> (cal) está definida como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua, entre 14,5°C y 15,5°C.

-Otro modo de calcular ΔH , cuando se conoce C_p :

Termoquímica

Es el estudio de los cambios calóricos que se producen en las reacciones químicas. $a P cte \mathbf{Q_p} = \Delta \mathbf{H}$.

$$\Delta \mathbf{H_r} = (\Sigma \Delta \mathbf{H_p} - \Sigma \Delta \mathbf{H_r})$$

- Cuando el sistema libera calor, la reacción es exotérmica y el ΔH de la misma será negativo
- Si es necesario aportar energía para que la reacción se produzca ésta será endotérmica y el ΔH positivo.
- Calor de formación o entalpía estándar molar de formación (ΔH°_f): es el calor puesto en juego cuando se forma 1 mol de un compuesto en estado estándar a partir de sus elementos constituyentes, en estado normal o estándar. Los valores de los contenidos calóricos para los elementos en sus estados estándar se consideran, por convención, iguales a cero (ΔH°_f = 0 Kcal/mol).

■ Ley de Hess: el cambio de entalpía de una reacción es el mismo, suceda éste en una o en varias etapas.

ΔH **no** asegura la espontaneidad de una reacción química

Segundo Principio de la Termodinámica

Permite **predecir si una reacción se producirá** y hasta qué punto. Trata sobre la **dirección** de los procesos naturales.

Procesos espontáneos

El calor siempre fluye desde la mayor T a la menor T. Nunca lo hace espontáneamente a la inversa.

Si se quiere volver al estado inicial hay que quitar calor en una cantidad Q. Pero una fracción de calor Q_1 va a transformarse en w mecánico mientras que otra parte del calor se pierde en el sistema. La fracción que se transformó en trabajo (w) dará una T que no va a ser igual a la original porque parte se perdió en el sistema

$$Q \begin{tabular}{|c|c|c|c|c|} \hline Q_1 = w \to & T_2" \neq a \ la \ T \ original. \\ \hline Q_2 \ ligada \ al \ sistema. \\ \hline \end{tabular}$$

Es imposible transformar todo el calor del que se dispone en una cantidad equivalente de trabajo mecánico. Hay una fracción que queda ligada al sistema.

Enunciados del 2^{do} Principio de la Termodinámica

Trata de la irreversibilidad de los procesos espontáneos.

- -"El calor no puede convertirse totalmente en una cantidad equivalente de trabajo sin producir cambios en algunas partes del sistema".
- -"Todos los procesos espontáneos, es decir, los que se producen naturalmente, sin interferencia externa, son irreversibles".

Concepto de Entropía (S)

Es una medida de la energía total del sistema *que no está disponible* y que está unida a la materia como movimiento térmico de átomos y disposición en *desorden* de los mismos.

• Proceso reversible e isotérmico:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Se mide en *cal/mol K*

Es la cantidad de calor que se requiere para producir orden o desorden a <u>una determinada T</u>, por lo tanto para cada T se necesitará una cantidad diferente de calor. (Observar la diferencia con la capacidad calorífica molar)

a P = cte.
$$Q_p = \Delta H$$

$$\Delta S = \frac{Q_{p \text{ rev}}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta H = T \Delta S$$

- Proceso adiabático: $Q = 0 \Rightarrow dS = 0$ ó $\Delta S = 0$, es un *proceso isoentrópico*.
- Proceso en el que el aumento de entropía está acompañado de un incremento de T:

$$\int_{\mathbf{d}\mathbf{S}}^{\mathbf{S}_2} = \int_{\mathbf{T}_1}^{\mathbf{T}_2} \mathbf{C} \, \underline{\mathbf{d}\mathbf{T}}$$

$$\mathbf{S}_1 \qquad \mathbf{T}_1 \qquad \mathbf{T}$$

$$\Delta \mathbf{S} = \mathbf{S}_{T_2} = \mathbf{S}_{T_1} + \int_{\mathbf{T}_1}^{\mathbf{T}_2} \frac{\mathbf{d}\mathbf{T}}{\mathbf{T}}$$

• Cambio de Temperatura y de Volumen

$$dS = \underbrace{\delta q}_{T} = C\underline{dT}_{T}$$

$$\Delta S = Cv \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Conclusión:

$$\Delta H = T\Delta S$$
 (en el equilibrio) => $Q_{rev} = T\Delta S$

$$Q_{rev} = T\Delta S = \frac{dS}{T} = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$Q_{irrev} < T \Delta S \qquad \Longrightarrow \quad \frac{dS > \underline{dq_{irrev}}}{T}$$

 $Q < T\Delta S$ Irreversible => Espontáneo

 $Q = T\Delta S$ Reversible

Transformación de un gas ideal

o Expansión reversible e isotérmica

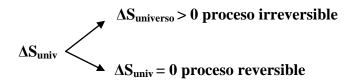
$$\Delta S_{universo} = 0$$

"En todo proceso reversible e isotérmico la variación de entropía total del sistema e inmediaciones es cero".

o **Expansión irreversible e isotérmica** (espontánea y a T = cte.)

$$\Delta S_{universo} > 0$$

"En todo proceso irreversible e isotérmico la variación de la entropía total es mayor que cero."



1^{er} Principio:
$$dE = \delta q - \delta w$$

2^{do} Principio: $dE = TdS - \delta w$

Energía libre

Energía Libre de Helmboltz (A):

$$A = E - T.S$$
 a V cte.

Energía Libre de Gibbs (F o G):

$$\mathbf{F} = \mathbf{G} = \mathbf{H} - \mathbf{T.S}$$
 a P cte.

En un **proceso reversible** $\delta q_{sis} = \delta q_{rev} \implies dG = dF = 0$ a P y T constantes

En un **proceso irreversible** $q_{sis} < q_{rev}$ y $\delta q_{sis} < \delta q_{rev} => dG = dF = (\delta q - \delta q_{rev}) < 0$ a P y T constantes

En un estado de equilibrio $\Delta F = 0$

$$\Delta F_{eq} = 0 \implies \Delta H = T\Delta S$$

La Energía Libre de Helmboltz corresponde a la función trabajo máximo (-A):

$$-\Delta A = w_{m\acute{a}x}$$

La Energía Libre de Gibbs corresponde a la función trabajo útil o trabajo neto (-F = -G)

$$-\Delta \mathbf{F} = \mathbf{w}_{\text{máx}} - \mathbf{p} \Delta \mathbf{V} = \mathbf{w}_{\text{útil}}$$

Conclusión:

 $\Delta F = 0$ proceso reversible

$\Delta F < 0$ proceso irreversible

No toda reacción espontánea debe ser exotérmica ya que hay reacciones endotérmicas en que ΔF es negativo y que $T\Delta S$ puede tener un valor positivo más alto que el de ΔH , que también es positivo, por lo tanto, la reacción es endotérmica.

AF < 0 proceso No espontáneo (Error en la 1^{ra} versión)

ΔF > 0 proceso No espontáneo

Energía libre de formación (ΔF^{o}_{f})

$$\Delta F_{r}^{o} = \sum n_{i} \Delta F_{f (prod)}^{o} - \sum n_{i} \Delta F_{f (reac)}^{o}$$

Relación entre Energía libre y constante de equilibrio

$$\Delta F_r = \Delta F^o = -RT ln K_e$$

Si
$$\Delta$$
F (-) => Ke > 1
Si Δ F (+) => Ke < 1
Si Δ F = 0 => Ke = 1

_____***____

Tercer Principio de la Termodinámica

"La entropía de un sólido cristalino perfecto constituido por una sustancia pura es cero a la temperatura del cero absoluto"

Cálculo de la entropía absoluta de una sustancia a la temperatura T

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$
 Ecuación de Clapeyron

_____***____

Bibliografia

- -Chang, R. (2002). "Química" Séptima Edición. Mc Graw Hill.
- -Faure, Gunter, (1991). "Principles and applications of Inorganic Geochemistry". Macmillan Publishing Company, New York
- -Gill, R (1996). "Chemical Fundamentals of Geology". Chapman & Hall. England
- -Glasstone, S. (1950) "Elementos de Físico- Química". Ed. "Médico-Quirúrgica", Buenos Aires.
- -Henderson, P. (1984). "Inorganic Geochemistry". Pergamon Press. Gran Bretaña.
- -Krauskopf, K. B. y Bird, D. K. (1995). "Introduction to Geochemistry". Mc Graw Hill Co. New York.
- -Mahan, B. H. (1968). "Química- Curso Universitario" "University Chemistry" (edición bilingüe). Fondo Educativo Interamericano, S.A.
- -Mason, B. (1960) "Principios de Geoquímica". Ed. Omega, Barcelona. (Bolillas 1 a 18). Rankama, K. y Sahama, G. (1962). "Geoquímica". Ed. Aguilar, Madrid
- -White, W. M. (2005). "Geochemystry".
- -Whitten, Kenneth W.; Gailey, Kenneth W.; Davis, Raymond E. Química general. México, ES: McGraw-Hill Interamericana, 1992.
- -Wood, B. J. y Fraser, D. G. (1978) "Elementary Thermodynamic for Geologist".