



**UNIVERSIDAD DE MATANZAS
"CAMILO CIENFUEGOS"
FACULTAD DE INGENIERIAS QUÍMICA – MECANICA.**

MONOGRAFÍA

**APRENDER EQUILIBRIO QUÍMICO
1^{Ra} Parte**

Dr. Andrés Hassán Hernández
Departamento de Química e Ingeniería Química.

Noviembre, 2007

Aprende Equilibrio Químico. Parte I.

Dr. Andrés Hassán Hernández. Profesor Titular.

Dpto. Química e Ingeniería Química. Facultad de Ingenierías Química y Mecánica. Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”. Matanzas, Cuba.

Temática.

I.1 Introducción.

I.2. Termodinámica del Equilibrio Químico. La constante de Equilibrio.

I.3. Expresiones de la Constante de Equilibrio.

I.4. Influencia de diferentes factores en la constante de equilibrio.

I.5. Análisis de la espontaneidad de una reacción.

I.6. Factores que influyen en el rendimiento de una reacción.

I.7. Conclusiones.

Bibliografía.

I.1. Introducción.

A nuestro alrededor, ya sea en el hogar, en la industria, en fin, en cualquier lugar que dirijamos nuestra atención, sin que nos percatemos de ello en muchas ocasiones, constantemente están ocurriendo procesos de diferente naturaleza entre ellos reacciones químicas deseadas o no. Todos estos procesos se caracterizan porque el sistema considerado pasa de un estado de no equilibrio en que algunas de sus variables termodinámicas difieren de las de su medio ambiente, hasta un estado de equilibrio, en que cesan aparentemente los procesos. En las reacciones químicas, al establecerse el equilibrio siempre están presentes tanto las sustancias reaccionantes como los productos, independientemente que el grado de conversión o completamiento de la reacción pueda ser muy diferente en dependencia de su naturaleza y de las condiciones en que esta se efectúe. Así por ejemplo: la conversión de una mezcla en cantidades estequiométricas de hidrógeno y dióxígeno en agua a TPA no es significativa y puede permanecer esta mezcla, en un recipiente cerrado sin que haya evidencias de reacción.. Sin embargo, la combustión de la gasolina en un motor de un automóvil ocurre de manera casi completa. ¿Qué determina el grado de conversión de una reacción? ¿Se podrá incrementar el rendimiento de una reacción? ¿Cómo? Una vez que estudies esta temática serás capaz de dar respuesta a las preguntas formuladas.

I.2. Termodinámica del Equilibrio Químico. La constante de Equilibrio.

La Energía libre como fue estudiado en el curso de Termodinámica Química, da la posibilidad de un criterio termodinámico de espontaneidad y equilibrio de modo que:

$$\Delta G_{T,p} \leq 0 \quad \text{Ec.I.1}$$

Ocurrirá un proceso espontáneo cuando a temperatura y presión constantes la energía libre del sistema disminuye ($\Delta G < 0$), hasta que se alcanza la mínima

energía que se establece el estado de equilibrio ($\Delta G = 0$) como se aprecia en el siguiente gráfico.

Si se analiza la síntesis del amoníaco a una T y P dadas se puede observar un comportamiento como el de la fig. I.1.



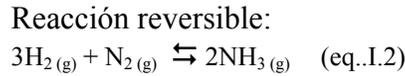
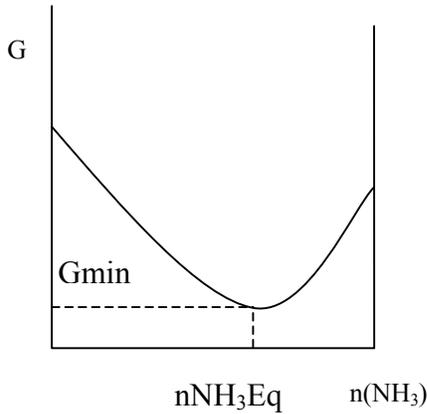
En esta figura se ha graficado la energía libre en las ordenadas (eje y), mientras que en las abscisas (eje x) se cuantifica el amoníaco formado, asumiendo cantidades estequiométricas de dinitrógeno y dihidrógeno a una temperatura y presión determinadas las condiciones iniciales de reacción. Es evidente que al inicio de la reacción no hay presente amoníaco, mientras que la $n(\text{NH}_3)$ de este presente, va creciendo con el progreso de la reacción.

Como se aprecia en la grafica luego del inicio de la reacción, la energía libre a medida que se va formando el amoníaco va disminuyendo hasta que alcanza un mínimo (G_{min}). ¿Será posible que continúe incrementándose la $n(\text{NH}_3)$? Se hace evidente que no es posible de modo espontáneo, o sea, sin variar las condiciones de la reacción mediante una acción exterior, No puede acrecentarse la cantidad formada de amoníaco pues esto implicaría que de forma espontánea se produjera un proceso con aumento en la energía libre del sistema, lo cual prohíbe la termodinámica. Si se considerará ahora la probabilidad termodinámica de la reacción inversa en estas condiciones, esto es, descomponer el NH_3 , para producir dihidrógeno y dinitrógeno, veremos si se analiza la grafica I:1 que desde el punto de vista termodinámico, la reacción será espontánea y precisamente el proceso de conversión debe concluir cuando se hallan formado $n(\text{NH}_3)_{\text{eq}}$, como se aprecia en la gráfica, pues una mayor conversión implicaría un aumento en la energía libre. Por ello es fácil comprender que al establecerse el estado de equilibrio en una reacción química, al hacerse la energía libre mínima, entonces:

$$\Delta G_{T,p} = 0 \quad (\text{Ec.I.1})$$

Una generalización de lo anteriormente expuesto, permite afirmar que el rendimiento o conversión de la reacción va a estar determinado por la energía libre. De este modo podemos plantear que es posible considerar que toda reacción química en principio puede ocurrir de modo reversible, o sea, existirá una reacción directa y una inversa que ocurren de modo simultáneo, ver (eq.I.2).. Un análisis microscópico de la reacción nos permite apreciar que la reacción directa ocurre de modo significativo en sus inicios y la velocidad de reacción es alta al comienzo de la misma, mientras que la velocidad de reacción inversa es muy pequeña, sin embargo, esta va creciendo a medida que va aumentando la cantidad de productos formados, mientras tanto la reacción directa va disminuyendo debido a que los reaccionantes se van consumiendo, hasta que se establece el estado de equilibrio, en que ambas velocidades se igualan.(Ec.I.2). Microscópicamente no se observan cambios en cuanto a que permanecen inalterables las concentraciones de reaccionantes y productos a la presión y temperatura en que transcurren.. Se dice que se ha llegado al estado de equilibrio que marca el fin de la reacción, pues ya no ocurre un proceso neto, es como si la reacción se hubiese detenido independientemente que los procesos directos e

inversos continúan aunque al ser opuestos y a igual velocidad no trae cambio en las cantidades de sustancia presentes de reaccionantes y productos..



V_d - velocidad de reacción directa.
 V_I - velocidad de reacción inversa.

$n\text{NH}_3 \text{ eq}$ - amoníaco formado hasta el equilibrio.
 $V_d = V_I$ (Ec.I.2) al alcanzarse el equilibrio.
 $\Delta G_{T,p} = 0$

Grafico I.1 Variación de la Energía libre en la síntesis de amoníaco

El estado de equilibrio representa por tanto un estado particular cualitativamente diferente al resto de los posibles estados termodinámicos de un sistema de reacción caracterizado por:

1. Se alcanza un mínimo en la energía libre del sistema, por lo que $\Delta G_{T,p} = 0$
2. Existencia de dos procesos inversos, que ocurren simultáneamente y a igual velocidad. Por ello se denomina equilibrio dinámico. (No hay detención de los procesos, pues ambos procesos químicos contrarios y de igual magnitud continúan ocurriendo en el tiempo).
3. Por ello se mantienen constante las concentraciones de reaccionantes y productos al alcanzarse este equilibrio y no es posible cambiar la conversión sin una acción exterior que altere el equilibrio.

Fue estudiado en el curso de Termodinámica que la energía libre es una función de estado y por tanto ΔG no depende de la historia o trayectoria de la transformación, sólo del estado inicial y final del sistema.. Así, si se considera como sistema cerrado, una reacción cualquiera, donde los reaccionantes se encuentran en cantidades estequiométricas, independientemente del estado de agregación en que puedan encontrarse se puede plantear:



de modo que un cambio infinitesimal en el sistema cerrado, debido a que ocurra en muy pequeño grado esta reacción se puede plantear como:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,n_j \neq n_i} dn_i \quad (\text{Ec.I.3})$$

Cuando se establece el estado de equilibrio entonces:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,n_j \neq n_i} dn_i = 0 \quad (\text{Ec.I.4})$$

Para un sistema multicomponente se cumple que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,n_j \neq n_i} = \mu_i \quad (\text{Ec.I.5}) \quad ; \text{ donde } \mu_i - \text{Potencial químico de la especie } i.$$

Por otra parte, si se considera un proceso a presión y temperatura constantes, entonces aplicando estas consideraciones y la ecuación (Ec.I:3) al alcanzarse el equilibrio en la reacción general (eq.I.3) resulta:

$$\left[\mu_L dn_L + \mu_M dn_M + \dots \right] - \left[\mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \right] = dG_{T,p} \quad (\text{Ec.I.6})$$

Tomando en cuenta que tanto reaccionantes y productos se hayan en proporción estequiométrica se tiene que mantener esta relación independientemente que se trate de un cambio infinitesimal o apreciable de modo que se cumple a su vez:

$$\left[\left(l\mu_L + m\mu_M + \dots \right) - \left(a\mu_A + b\mu_B + \dots \right) \right] = \Delta G \quad (\text{Ec. I.7})$$

Por otro lado: si recordamos que:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (\text{Ec.I.8}) \quad ; \text{ donde } a_i - \text{actividad del componente } i.$$

Sustituyendo convenientemente la (Ec.I.8) en la (Ec. I.7) y considerando las propiedades de los logaritmos se llega a:

$$\Delta G_{T,p} = \left[\left(l\mu_L^o + m\mu_M^o + \dots \right) - \left(a\mu_A^o + b\mu_B^o + \dots \right) \right] + RT \ln \frac{\left(a_L^l \cdot a_M^m \dots \right)}{\left(a_A^a \cdot a_B^b \dots \right)}$$

(Ec. I:9.1)

Recordando la definición de la propiedad parcial molar se tiene que

$$\left(l\mu_L^o + m\mu_M^o + \dots \right) - \left(a\mu_A^o + b\mu_B^o + \dots \right) = \Delta G^o \quad (\text{Ec. I.9.2}); \text{ por tanto}$$

$$\Delta G_{T,p} = \Delta G^o + RT \ln \frac{\left(a_L^l \cdot a_M^m \dots \right)}{\left(a_A^a \cdot a_B^b \dots \right)} \quad (\text{Ec. I:10.1}) \quad \text{Isoterma de Reacción}$$

$$\text{Siendo } Q = \frac{\left(a_L^l \cdot a_M^m \dots \right)}{\left(a_A^a \cdot a_B^b \dots \right)} \quad (\text{Ec. I.10.2;})$$

donde Q es el llamado cociente de reacción,. Por tanto la Isoterma de reacción queda:

$$\Delta G_{T,p} = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \quad (\text{Ec. I.10.3})$$

A bajas presiones en sistemas gaseosos con comportamiento ideal se puede definir

$$Q_p = \frac{\left(p_L^l \cdot p_M^m \dots \right)}{\left(p_A^a \cdot p_B^b \dots \right)} \quad (\text{Ec. I.10.4}) \quad \text{donde}$$

p_I^i - es la presión parcial de cada componente elevado a su coeficiente estequiométrico.

:

La Isoterma de Reacción fue deducida en 1886 por [J:H:Van't Hoff](#). Esta isoterma es una expresión de gran importancia tanto para determinar la probabilidad termodinámica de ocurrencia o no de una reacción bajo unas condiciones dadas, como para analizar la temperatura a la cual se puede obtener un grado de completamiento (o sea, una conversión dada en una reacción, como se verá más adelante, lo cual la hace una herramienta de gran utilidad para el Ingeniero Químico.

Si se aplica la isoterma al establecerse el equilibrio en la reacción estudiada, entonces

$\Delta G_R = 0$ de modo que la Ec.I.10 queda:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{\left(a_L^l \cdot a_M^m \dots \right)}{\left(a_A^a \cdot a_B^b \dots \right)} \quad (\text{Ec. I.11})$$

Donde el término:

$$\frac{\left(a_L^l \cdot a_M^m \dots \right)}{\left(a_A^a \cdot a_B^b \dots \right)} = Ke \quad (\text{Ec. I.12A})$$

De modo general la expresión anterior se expresa:

$$Ke = \frac{\Pi a_P^p}{\Pi a_R^r} \quad (\text{Ec.I.12B})$$

ya que como fue planteado anteriormente no ocurre reacción neta al alcanzarse el equilibrio de modo que las actividades de reaccionantes y productos se mantienen constantes y se llega a la **ecuación fundamental del equilibrio químico**:

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e$. (Ec.I.13.1) donde K_e es la constante de equilibrio verdadera.

Como se aprecia, para la deducción de esta constante se partió de una ecuación general, por lo que la expresión de la constante K_e de la (Ec.I.12A) es válida para cualquier sistema real.

Una gran utilidad de la ecuación fundamental del equilibrio es que permite emplearla convenientemente para calcular la K_e a 298K de una reacción a partir de los datos de energías libres tipo, generalmente disponibles en las tablas termodinámicas y no menos importante, que esta expresión puede ser utilizada para calcular energías libres tipos de reacción, a partir de la K_e determinada experimentalmente.

I.3. Expresiones de la Constante de Equilibrio.

La constante de equilibrio para un sistema homogéneo gaseoso real tiene la misma expresión que K_e sólo que se distingue como K_f , dado que en los sistemas gaseosos se emplea la fugacidad que es igual a su actividad. De modo que:

$$\frac{\left(f_L^l \cdot f_M^m \dots \right)}{\left(f_A^a \cdot f_B^b \dots \right)} = K_f \quad (\text{Ec.I.14})$$

Si el sistema gaseoso tuviera comportamiento de gas ideal entonces :se cumple que la fugacidad de cada componente en la mezcla gaseosa es igual a su presión parcial de modo que se puede definir una K_p para estos sistemas con expresión similar.

:

$$\frac{\left(p_L^l \cdot p_M^m \dots \right)}{\left(p_A^a \cdot p_B^b \dots \right)} = K_p \quad (\text{Ec. I.15})$$

como se darán cuenta esta K_p para un sistema real

no será la verdadera constante de equilibrio y por tanto puede variar en dependencia de la temperatura y la presión del sistema, aproximándose más al comportamiento ideal a bajas presiones y altas temperaturas como corresponde.

En caso de que el sistema tuviera comportamiento ideal, entonces se puede también expresar la constante en función de las concentraciones y se tendrá la K_c .

$$\frac{\left(c_L^l \cdot c_M^m \dots \right)}{\left(c_A^a \cdot c_B^b \dots \right)} = K_c \quad (\text{Ec. I.16})$$

Es obvio pensar que existe una relación entre K_p y K_c para un sistema con comportamiento ideal pues aplicando la ecuación del gas ideal:

$$PV = n(x) RT \quad (\text{Ec. I.17}) \quad \text{y recordando que } c(x) = \frac{n(x)}{V} \quad (\text{Ec. I.18})$$

Se llega a que:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (\text{Ec. I.19A})$$

Donde se aprecia que Δn es la variación de la cantidad de sustancia gaseosa , es decir:

$$\Delta n = \sum n_P(g) - \sum n_R(g) \quad (\text{Ec. I.19B})$$

Siendo n_P -cantidad sustancia productos ; n_R - cantidad de sustancia reaccionante

También para gas ideal es factible expresar una constante en función de la fracción molar en la fase gaseosa (K_y) o bien en términos de la cantidad de sustancia (K_n) de expresiones análogas a la (Ec. I.16) pero en términos de cantidad de sustancia $n(x)$ o de la fracción molar de los gases en la mezcla, $y(x)$

I.4. Influencia de diferentes factores en la constante de equilibrio.

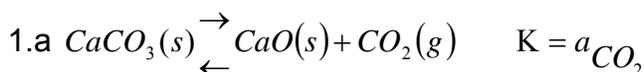
I.4. 1. Influencia de la naturaleza del sistema.

Cada reacción química tendrá su propia expresión de la constante de equilibrio pues como se aprecia, ya que esta se expresa como la productoria de los productos elevados a sus coeficientes estequiométricos, dividido la productoria de los reaccionantes elevados a sus coeficientes respectivos según la (EC.I.12B). De ahí que cada reacción tendrá su propia expresión de la constante y esta depende por tanto de la naturaleza del sistema.

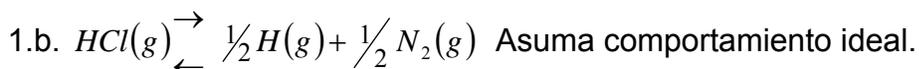
$$K_e = \frac{\prod a_P^p}{\prod a_R^r} \quad (\text{Ec.I.12B})$$

Ejemplos resueltos

1. Determine la expresión de la constante de equilibrio en las siguientes reacciones..



Observe que sólo aparecen en la expresión de la constante los gases, pues la actividad de los sólidos y los líquidos puros es unitaria.



$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{N}_2}^{1/2}}{P_{\text{HCl}}} \quad \text{Observe que la expresión de } K=K_p. \text{ Por otra parte en}$$

dependencia del ajuste de la ecuación serán los exponentes de reaccionantes y productos.

I.4.2. Influencia de la presión.

Fue analizada con anterioridad, la ecuación fundamental del equilibrio químico

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (\text{Ec. I.20})$$

Al derivar esta ecuación respecto a p a T constante se tiene:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial RT \ln Ke}{\partial p} \quad (\text{Ec. I.21})$$

Se puede apreciar que el primer término de la ecuación anterior se elimina pues la ΔG° se define para condiciones Standard o tipo, esto es actividades unitarias y presión de una atmósfera por lo que es independiente de la presión. De aquí se concluye que la Ke verdadera no depende de la presión del sistema.

I.4.3. Influencia de la Temperatura.

Se parte de la ecuación fundamental del equilibrio químico:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln Ke$$

Se deriva respecto a T a p constante::

$$\left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T}\right)_p = -R \ln Ke - RT \left(\frac{\partial \ln Ke}{\partial T}\right)_p \quad (\text{Ec. I.22})$$

Recordemos la ecuación de Gibas-Hemholtz que planteaba:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} + T \left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T}\right)_p \quad (\text{Ec. I.23})$$

Multiplicando la (Ec. I.22) por T y despejando e igualando convenientemente con la (Ec. I.23) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ln Ke}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (\text{Ec. I.24}) \quad \text{Ecuación de Van't Hoff.}$$

Donde ΔH° - El cambio de entalpía de una reacción, en que la actividad de reaccionantes y productos es unitaria, en condiciones tipo.

Se aprecia que la constante de equilibrio va a depender de la temperatura pues el término de la derecha nunca se anula. De modo que se puede concluir que **la constante de equilibrio va a depender tanto de la naturaleza de la sustancia como de la temperatura.**

La Ecuación de Van't Hoff tiene gran importancia para el tratamiento químico físico de las reacciones

Tomando en cuenta que la verdadera constante de equilibrio no depende de la presión se puede transformar la ecuación anterior:

$$\frac{d \ln Ke}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (\text{Ec. I.25})$$

Si la ecuación anterior se integra definitivamente se tendrá:

$$\int_1^2 d \ln Ke = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} dT \quad (\text{Ec. I.26})$$

si se desea integrar en un intervalo pequeño de temperaturas se puede considerar que el ΔH° es constante y quedará:

$$\ln K_2 = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} + \ln K_1 \quad (\text{Ec.I.27})$$

Ejemplo:

I.2¿Cómo podría calcularse la constante de equilibrio de la reacción:



Como se aprecia, se conoce la variación de energía libre Standard a 298K. Como el intervalo entre esta temperatura y la temperatura de la reacción sólo difieren en 10K, ya que la reacción se efectúa a 35°C (308K), se puede considerar constante el ΔH° por lo que se puede aplicar la (Ec.I.27), ecuación integrada de Van't Hoff pero para ello tenemos que tener un valor de la Ke a una temperatura. Como se conoce $\Delta G^\circ_{298\text{K}}$, se puede calcular la $K_{298\text{K}}$ a partir de la ecuación fundamental del equilibrio químico.

De no ofrecerse como dato la $\Delta G^\circ_{298\text{K}}$, se puede proceder a su determinación a partir de una tabla de datos termodinámicos. Otra utilidad de la ecuación de Van't Hoff puede ser la determinación de ΔH°_R si se conoce el valor de Ke a dos temperaturas proximas.

Para realizar cálculos más precisos mediante la ecuación de Van't Hoff, es necesario integrarla cuando se conoce la ΔH°_R como función de la temperatura:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_o + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 + \dots \quad ((\text{Ec.I.28}))$$

De modo que Δa , Δb , Δc se pueden hallar a partir de las Cp de reaccionantes y productos.y ΔH°_o

La integración de la ecuación de Van't Hoff considerando la (Ec.I.28) resulta:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ_o}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2T} + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \dots + C \quad (\text{Ec.I.29})$$

C es la constante de integración que puede ser evaluada mediante el valor de una constante de equilibrio a una temperatura dada, obteniendo un valor cuya precisión depende de los datos térmicos para el calculo de la entalpía que se posean. De esto se desprende que a partir de los datos de equilibrio es posible determinar las entalpía de fonación tipo..

I.5. Análisis de la espontaneidad de una reacción.

Fue deducida la expresión de la Isoterma de Reacción

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_L^l \cdot a_M^m \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \right) \quad (\text{Ec. I:10}) \text{ Isoterma de Reacción}$$

Se señalaba su importancia en la determinación de la espontaneidad o no de una reacción bajo determinadas condiciones. Nos detendremos a efectuar a continuación un modo de aplicación de la misma.

Tomando en cuenta la ecuación fundamental del equilibrio químico dado por la ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_e. \quad (\text{Ec.I.13.1})$$

Sustituyendo esta ecuación en la Ec. I.10 se tiene:

$$\Delta G_{T,p} = -RT \ln K_e + RT \ln Q \quad \text{Ec.I.13.2)}$$

$$\Delta G_{T,p} = RT \ln \frac{Q}{K_e} \quad (\text{Ec.I.13.3})$$

De modo que para que la reacción sea espontánea debe cumplirse que $\Delta G_R < 0$, lo cual se cumplirá si en las condiciones de la reacción la $K_e > Q$.

Veamos un ejemplo para ilustrar lo anterior.

I.3. a) Determine si la reacción de descomposición del cloruro de etilo puede ocurrir con un 90% de conversión de modo espontáneo a 500K.

b) En caso negativo, determine a que temperatura puede ser espontánea dicha reacción

Datos: $\Delta G^{\circ}_{298K} = -53,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H^{\circ} = 104,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

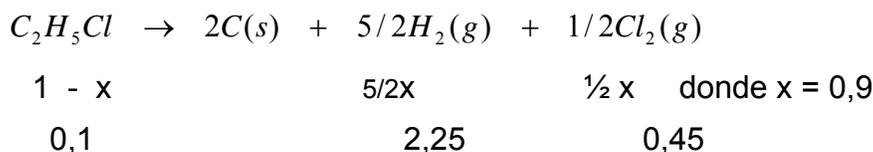
a) Como se pide analizar la espontaneidad o no a 500K de esta reacción utilizamos el criterio que nos ofrece la Isoterma de reacción para esta reacción a 500K, aplicando la Ec. I.13.3.

$$\Delta G_{500K} = RT \ln \frac{Q_{500K}}{K_{e500K}}$$

De modo que debe cumplirse que $\Delta G_{500K} < 0$ lo que se cumple si $K_{e500K} > Q_{500K}$

De acuerdo a lo anterior es necesario determinar el cociente de reacción (Q) y la K_e a 500K.

Determinación Q_{500K} . Para ello se debe partir de la ecuación química ajustada tomando en cuenta un 90% de conversión a 500K, como indican los datos del problema para determinar el cociente de reacción Q.:



Como la presión es baja podemos considerar comportamiento ideal, por lo que $Q = Q_p$

$$Q_p = Q_n \cdot \left(\frac{pt}{nt} \right)^{\Delta n}$$

Donde: $nt = 0,1 + 2,25 + 0,45 = 2.8 \text{ mol}$; $\Delta n = 5/2 + 1/2 - 1 = 2$ $pt = 1 \text{ atm}$.

Debemos determinar Q_n : $Q_n = \frac{(2.25)^{2,5} \cdot (0,45)^{1/2}}{0,1} = 50,85$

De modo que: $Q_p = 50,85 \cdot \left(\frac{1}{2,8}\right)^2 = 6,61$

Ahora debemos calcular la K_{e500K} por lo que utilizaremos la ecuación de Van't Hoff integrada de modo definido ya que como dato se ofrece la entalpía media Standard .

$$\log K_2 = \left(\frac{\Delta H^\circ}{2,3R}\right) \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) + \log K_1$$

De aquí que para calcular la constante a 500K es necesario tener la K_{298K}

Para ello calculamos K_{298K} por la ecuación fundamental del equilibrio químico:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e ; \text{ de modo que: } \log K_{e298K} = \frac{51,3}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}$$

$$\log K_{e298K} = 9,0 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{De modo que : } \log K_2 = \left(\frac{104,0}{2,3 \cdot 8,31}\right) \cdot \left(\frac{500 - 298}{500 \cdot 298}\right) + 9,0 \cdot 10^{-3}$$

$$\log K_2 = 9,007 \cdot 10^{-3} \text{ de donde } K_{500K} = 0,96 \text{ y como } Q_{500K} = 6,61$$

$K_{e500K} < Q_{500K}$ de modo que la reacción no ocurre en estas condiciones.

b) Para que la reacción sea espontánea debe cumplir:

$$K_{e500K} > Q_{500K}$$

El valor de Q_{500K} ya fue determinado, de modo que en el intervalo en que es válida la ΔH° se puede utilizar la ecuación de Van't Hoff integrada de forma indefinida como:

$$\log K_e = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C \quad (1)$$

Teniendo el valor de K_e a cualquier temperatura se puede determinar la constante de integración C. Como ya fue calculada la K_{e298K} esta puede utilizarse para calcular C y con este valor calcular la K_e despejando de la ecuación (1):

$$K_e = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C} \quad (2)$$

Sustituyendo los valores correspondiente a ΔH° y C en la ecuación (1) , se calcula K_e como función de T.. Invitamos al lector a que obtenga la expresión correspondiente de K_e .

Para que la reacción sea espontánea tiene que cumplir:

$RT \log \frac{Q}{K_e} < 0$ (3) de modo que sustituyendo a Q por el valor de Qp calculado y la Ke calculada en (2) como función de T al sustituir la entalpía, R y C calculados., quedaría una ecuación como f(T) tal que:

$f(T) < 0$ (4) que puede ser evaluada numéricamente o gráficamente.

La evaluación numérica de la ecuación anterior se puede realizar por tanteo y error o iteración usando la hoja de cálculo EXCEL, hasta que la ecuación anterior se sea nula.

$f(T) = 0$ y si la función f(T) va disminuyendo su valor con la disminución de la T, entonces se cumplirá la inecuación(4)(a condición de espontaneidad) a T inferiores a la que anulan la función y esta será la respuesta buscada.

La evaluación gráfica es otra vía construyendo un gráfico donde las ordenadas serían f(T) y en las abscisas, T. Se procede del siguiente modo. Se asume un valor de T, por ejemplo 350 K y se calcula f(T), posteriormente se toma un valor menor de T y si el nuevo valor de f(T) calculado disminuye, entonces se continúan dando valores inferiores de T de modo que los f(T) vayan disminuyendo hasta hacerse negativos, y con los datos de f(T) calculados y T, construir una gráfica como la que se ofrece en la fig. I.3

La T a la cual corta la curva el eje T, sería cuando $f(T) = 0$ que es la condición de equilibrio, por tanto, para que la reacción ocurra espontáneamente a una temperatura dada tendrá que ser a T menores a esta, en el ejemplo tratado, que es donde la f(T) toma valores negativos, indicativos de que ΔG a esa temperatura y a la presión de 1 atm es negativo, como exige la condición de espontaneidad.

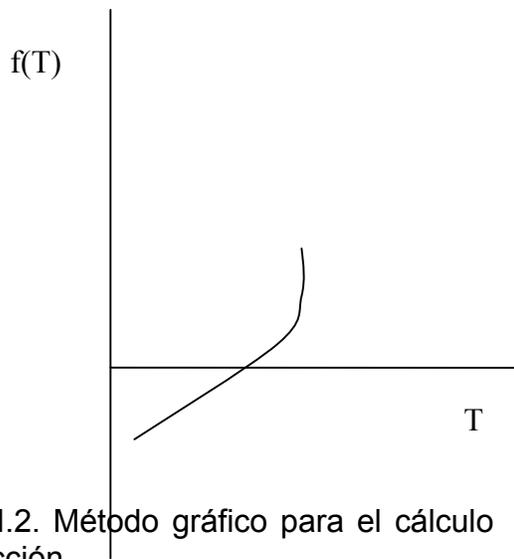


Fig.I.2. Método gráfico para el cálculo de la T a la cual se hace espontánea la reacción.

I.6. Factores que influyen en el rendimiento de una reacción.

Los conceptos y expresiones deducidas para el equilibrio químico pueden ser utilizados convenientemente para el análisis de la influencia de diferentes factores que pueden influir de modo favorable o no en la conversión de una reacción química.

Los estudiantes de sus estudios en la enseñanza media, están familiarizados con el [Principio de Le Chatelier-Braun](#), que expresa la tendencia de los sistemas a mantener su estado de equilibrio original oponiéndose a cualquier cambio en el sistema. De modo que se puede emplear para analizar como influye en la posición de equilibrio, o sea, en el grado de completamiento de una reacción, una perturbación del mismo. Es muy común escuchar al estudiante decir que un aumento de la concentración de un reaccionante desplaza el equilibrio hacia los productos y viceversa, expresión que carece de rigor pues realmente el equilibrio o se establece o se perturba, es decir, deja de existir, lo que varía es la conversión realmente, que puede aumentar o disminuir, de acuerdo a las características del sistema. A continuación analizaremos como es posible variar el rendimiento de una reacción aplicando lo estudiado en esta temática.

Se analizara la influencia de diferentes factores como son: introducción de inertes, cambios en la presión o la temperatura del sistema,

I.6.1. Influencia de la Temperatura en el rendimiento de una reacción.

Para facilitar el análisis se recordará que la verdadera constante solo depende de la naturaleza del sistema y la temperatura, por lo que el único cambio que puede variar el valor de K_e de los anteriormente señalados es la temperatura. De acuerdo a la expresión de la K_e , estudiada anteriormente, un aumento de la K_e provocará un aumento de la conversión, esto es, del rendimiento de la reacción. Veamos como puede influir en el valor de K_e un cambio en la temperatura a través de la ecuación de Van't Hoff.:

$$\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (\text{Ec. I.25})$$

Como se observa, el signo de la derivada está determinado por el ΔH° , ya que R y T siempre son positivas. De modo que para una reacción cuyo $\Delta H^{\circ} < 0$ entonces la derivada será negativa y si $\Delta H^{\circ} > 0$ la derivada es positiva.

Para hacer el análisis nos valdremos de una gráfica en que en las ordenadas coloquemos $\ln K_e$ y en las abscisas T de modo que la pendiente se corresponda con el término de la derivada en la Ec. I.25.

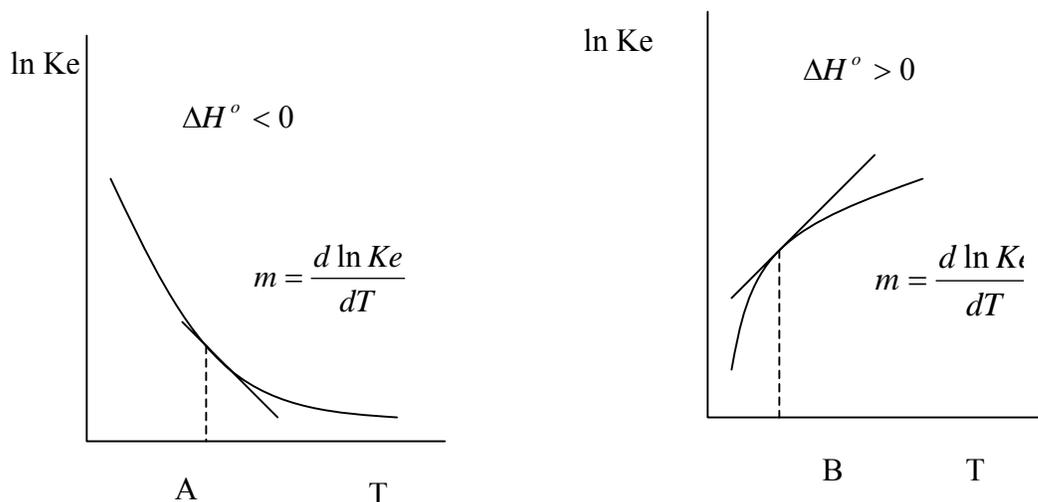


Fig.1.3 Influencia de la Temperatura sobre la Ke. A- Reacción exotérmica ($\Delta H^{\circ} < 0$). B- Reacción endotérmica ($\Delta H^{\circ} > 0$)

Como se aprecia en la fig 1.2 A, en una reacción exotérmica, un aumento de la Temperatura provoca una disminución de la Ke, de modo que un descenso de temperatura favorece la reacción directa, aumenta la conversión. Para una reacción endotérmica, como se muestra en la fig. 1.2B. un aumento de la Temperatura favorece la conversión.

1.6.2. Influencia de inertes.

Cuando se inyecta una sustancia inerte (que no participe en la reacción) a un sistema gaseoso, ¿se afectará la posición de equilibrio?

Para el análisis hay que considerar que tipo de sistema de reacción se trata. Consideremos un sistema homogéneo gaseoso, del cual pueden darse tres casos, atendiendo al cambio en la cantidad de sustancia gaseosa, Δn , como ejemplos:

1. $A(g) \rightleftharpoons 2B(g) + C(g) \quad \Delta n > 0$
2. $2AB(g) \rightleftharpoons A_2(g) + B_2(g) \quad \Delta n = 0$
3. $2A(g) \rightleftharpoons B(g) \quad \Delta n < 0$

Veamos el caso (1). Cuando hay incremento en la cantidad de sustancia gaseosa.

Para el análisis se considerará comportamiento ideal del sistema de modo que:

$$K_e = K_f = K_p$$

De modo que :

$$K_p = \frac{p_B^2 \cdot p_C}{p_A} \quad (\text{Ec. 1.15A})$$

al tener comportamiento ideal el sistema se cumple la ley de Dalton:

$$p_t = p_A + p_B + p_C \quad \text{y} \quad p_i = y_i p_t \quad (\text{Ec. 1.15B})$$

donde p_i —presión parcial del componente.

$$y_i = \frac{n_i}{n_t} \quad (\text{Ec.I.15C})$$

y_i - fracción molar en el vapor del componente i en la fase vapor.

Sustituyendo en la Ec. I.15^a, la I.15B y I.15C respectivamente se tiene:

$$Kp = \frac{n_B^2 \cdot n_C}{n_A} \cdot \left(\frac{p_t}{n_t} \right)^{\Delta n} \quad (\text{Ec.I.30})$$

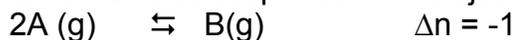
$$Kn = \frac{n_B^2 \cdot n_C}{n_A} \quad (\text{Ec.I.31}) ; Kn- \text{ constante en función de las } n_i.$$

$$Kp = Kn \cdot \left(\frac{p_t}{n_t} \right)^{\Delta n} \quad (\text{Ec.I.32})$$

Como se aprecia, el término de la derecha es el producto de la Kn por un segundo término que contiene la presión total y la cantidad de sustancia gaseosa.

A temperatura constante ya se vio que Kp es constante por lo que su valor no se verá afectado por la inyección de gas inerte. De modo que el resultado del producto de los dos términos se mantiene constante, Por lo que si uno de los términos disminuye el otro aumenta, para que su producto sea constante. Analicemos el caso en que $\Delta n < 0$:

Este sistema se corresponde con el ejemplo 3.



De modo que al aplicar la Ec. I.32 a este sistema con $\Delta n < 0$ quedará el segundo término de la ecuación se invierte y quedará:

$$Kp = Kn \cdot \left(\frac{n_t}{p_t} \right) \text{ por lo que la inyección de inertes aumenta } n_t \text{ y esto puede influir}$$

sobre el segundo término, aunque para realizar el análisis tendremos que considerar que la presión total no cambie por la presencia de inertes en el sistema, ya que no sería factible hacer el análisis si ambos variaran. De modo que la inyección de inertes incrementa n_t : $\uparrow n_t$, lo que incrementa el segundo término, por lo que Kn tiene que disminuir: $\downarrow Kn$ para que el producto de ambos, Kp se mantenga constante y por tanto disminuye B: $\downarrow B$ lo que equivale a una disminución del rendimiento $\downarrow \eta_B$., de modo que inyectar inertes disminuye la cantidad de producto formado. De forma abreviada todo el análisis anterior podemos representarlo como sigue:

$$\uparrow n_t, \downarrow Kn, \downarrow \eta_B$$

Para un sistema en que $\Delta n = 0$ entonces de la ecuación I.32 se observa que:

$$Kp = Kn$$

y la inyección de inertes no influye en el rendimiento pues como T permanece constante el valor de Kp no varia.

El análisis para el ejemplo (1) se deja al lector.

I.6.3.Influencia de la presión total.

Para un sistema gaseoso con comportamiento ideal, se vio que $K_e = K_p$, por lo que para estos sistemas, la K_p es independiente de la presión, por lo que un cambio en la presión total no influye en el valor de K_p en un sistema ideal, ya que K_e , como se sabe sólo depende de T .

Un aumento de la presión sin adición de sustancias se debe analizar de modo análogo, para los tres casos atendiendo al Δn .

Para el primer caso cuando $\Delta n = 1$ se tiene:

$$\uparrow p_t, \downarrow K_n, \downarrow \eta_B$$

ya que al aumentar el segundo término de la ecuación I.32, tiene que disminuir K_n y por ende el rendimiento, o sea se favorece la reacción inversa., disminuyendo la cantidad de producto B formado.

Para el ejemplo 2, en que $\Delta n = 0$ un incremento de la presión no influye en el rendimiento de la reacción, pues el segundo término que la contiene se hace la unidad (ver ecuación I.32)

Como se observa, mediante la ecuación I.32, es factible hacer el análisis de la influencia de los diferentes factores excepto la temperatura, que sólo se puede analizar utilizando la ecuación de Van't Hoff, como fue desarrollado con anterioridad.

Conclusiones.

Ha sido analizada la importancia del Equilibrio Químico, para el análisis tanto de la posibilidad de una reacción en unas condiciones de T y p dadas, así como de efectuar una análisis de la influencia de diferentes factores en la posición de equilibrio y con ello, poder variar las condiciones de reacción en dependencia de que se quiera elevar su rendimiento, o bien inhibirla, o que sería favorecer la reacción inversa.

De modo que ya es posible dar respuesta a las preguntas formulada en la introducción de la temática:

¿Qué determina el grado de conversión de una reacción?

Lo que determina el grado de conversión de una reacción es que la $\Delta G_R < 0$, y esto puede ser determinado haciendo uso de la Isoterma de Reacción, que puede expresarse de diferentes formas:

$$\Delta G_{T,p} = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G_{T,p} = -RT \ln K_e + RT \ln Q \quad \text{Ec.I.13.2)}$$

$$\Delta G_{T,p} = RT \ln \frac{Q}{K_e} \quad \text{(Ec.I.13.3)}$$

de modo que para que la condición de espontaneidad se cumpla, la K_e en las condiciones de temperatura y presión tiene que ser mayor que el cociente de reacción Q .

Para calcular la K_e a TPA, es posible hacer uso de las tablas termodinámicas determinando ΔG° de la reacción y haciendo uso de la ecuación fundamental del equilibrio químico:

$$\Delta G^o = -RT \ln Ke$$

¿Se podrá incrementar el rendimiento de una reacción? ¿Cómo?

Como fue analizado, la posición de equilibrio (es decir la conversión de una reacción) puede cambiarse si se altera el equilibrio por una perturbación debida a una variación de T, presión o cambio en la cantidad de sustancias presentes. Para incrementar el rendimiento de una reacción tenemos que analizar en primer lugar las características de la reacción, es decir, el signo del ΔH^o , para de esta forma poder analizar mediante la ecuación de Van't Hoff la influencia de la temperatura:

$$\frac{d \ln Ke}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$$

De modo que favorecerá el rendimiento, desarrollar la reacción a una T que implique un aumento de su Ke como resultado del análisis de la ecuación de Van't Hoff..

En caso de que la perturbación del equilibrio sea provocada por un factor distinto de la temperatura se debe considerar cualquiera de los casos estudiados influencia de un incremento de la presión total, cambios en la concentración de las sustancias presentes o la introducción de inertes a temperatura constante. Este análisis se debe efectuar mediante la ecuación I.32.:

$$Kp = Kn \cdot \left(\frac{P_t}{n_t} \right)^{\Delta n} \quad (\text{Ec.I.32})$$

como fue explicado, tomando en cuenta que Kp no varía cuando T es constante, se debe tomar en cuenta el Δn de la reacción que se trate y considerar que el

producto del primer término (Kn) y el segundo termino $\left(\frac{P_t}{n_t} \right)^{\Delta n}$ tiene que ser

constante, así el cambio de un factor si provoca un aumento del segundo termino, implica una disminución de Kn y el rendimiento disminuye y viceversa.

Bibliografía.

1. Atkins C. – Química física, Ed. Addison Wesley, 3ra.ed., Méjico,1999.
2. Castaño, C. Análisis y evaluación de las actitudes de los profesores hacia los medios de enseñanza, Bilbao, Universidad del País Vasco.España.1994.
3. Duarte, A.; Pérez, A. y Prendes, M. P. "Hipertextos para la enseñanza universitaria", en EDUTECI95, Redes de Comunicación, Redes de Aprendizaje, Universidad de las Islas Baleares.1993.
4. Fernández Muñoz, R. "La Formación Inicial y Permanente del Profesorado en la era de la información y de la comunicación: nuevas demandas, nuevos retos" en Actas del I Congreso Internacional de Formación y Medios, Universidad de Valladolid, E.U. de Magisterio de Segovia, 1997.
5. Gabel, D.L , The complexity of chemistry and implications for teaching. En B. Fraser y K. Tobin (ed.) International Handbook of Science Education, Kluwer, London, 1998.
6. Glasstone,S., Lewis D. – Elementos de Química Física- Ediciones El Ateneo, 5ta reimpresión, Bs.As., Argentina, 1984.
7. González Castro, V. Teoría y práctica de los medios de enseñanza. La Habana: Editorial Pueblo y Educación, 1986.
8. Gros, B. Y Ruiz, I. "Proyecto aprendizaje y educación: la creación de un sistema multimedia para la enseñanza universitaria", en EDUTEC 95, Redes de Comunicación, Redes de Aprendizaje, Universidad de las Islas Baleares, 1996.
9. Hassán, A. Estrategias docentes para un aprendizaje significativo de la Química en Ciencias Técnicas. Revista Educación Universitaria. No. 5. 2003.
- 10.-J. Bertrán Rusca y J. Núñez Delgado, Química Física, Vol. 2, Ariel, Madrid, 2002.
11. Levine I. – Fisicoquímica, Ed. Mc Graw-Hill, Madrid, 2004.