

EQUILIBRIO QUIMICO ESTABLE Y PRINCIPIOS DE LE CHATELIER (II) REACCIONES EN FASE GASEOSA IDEAL

SR. CLAUDIO OLIVERA F.
UNIVERSIDAD SIMON BOLIVAR - VENEZUELA

RESUMEN

Relaciones previamente obtenidas para el equilibrio estable de sistemas reactivos son aplicadas al caso especial de mezclas ideales de gases perfectos. Se demuestra que la introducción de una pequeña cantidad de un componente desplaza el equilibrio de forma de reducir la fracción molar del mismo. Dependiendo de la composición inicial, esta conducta puede en ciertas reacciones conducir a una disminución de la conversión si se agrega un reactante, o si se extrae un producto.

ABSTRACT

Equations previously derived for the stable equilibrium of chemically reactive systems are applied to the simple case of ideal mixtures of perfect gases. It is shown that the addition of a small amount of any component changes the equilibrium state so as to decrease the mole fraction of the same component. Depending on the initial composition, this behaviour may for some reactions result in an actual decrease in the equilibrium conversion when a reactant is added to, or a product is removed from, the reacting mixture.

INTRODUCCION

En un trabajo anterior (OLIVERA, 1981) se revisaron las condiciones termodinámicas a satisfacer por sistemas no ideales, de temperatura y presión uniformes, en los cuales se desarrolla una reacción química que conduce eventualmente a un estado de equilibrio estable. Los criterios resultantes,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)^* = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^* = 0 \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)^* = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \nu_i \nu_j g_{ij}^* > 0 \quad (2)$$

fueron utilizados para predecir los cambios en la conversión de equilibrio causados por alteraciones en la temperatura, en la presión o en la masa de algún componente. Los resultados se resumieron en la **ecuación general de desplazamiento**

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)^* \delta \xi^* = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)^* \delta T - \frac{\partial V}{\partial \xi}^* \delta P - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \xi}\right)^* (\delta N_{i0} + \delta N_{ie}) \quad (3)$$

y en los **criterios variacionales**

$$(\delta T) \quad dS^* > 0 \quad (4)$$

$$(\delta P) \quad dV^* < 0 \quad (5)$$

$$(\delta N_k) \quad d\mu_k^* < 0 \quad (6)$$

que demuestran que una perturbación en una de las variables independientes T, P, N_1, \dots, N_n tiene por efecto desplazar el equilibrio hacia un nuevo valor de la conversión, tal que el cambio en la respectiva variable conjugada $-s, v, \mu_1, \dots, \mu_n$ sea de signo opuesto al de la perturbación original.

El signo y la magnitud de la alteración que sufre la conversión misma pueden ser difíciles de predecir, por cuanto dependen de las derivadas

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)^* = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)^* = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \nu_i \bar{H}_i^* \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)^* = \sum_{i=1}^n \nu_i \bar{V}_i^* \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \xi}\right)^* = \sum_{i=1}^n \nu_i g_{ik}^* \quad (9)$$

que no necesariamente son funciones simples de la composición del sistema. Más aún, si bien el producto de composiciones J_x definido por

$$J_x \equiv \prod_{i=1}^n (x_i)^{\nu_i} \quad (10)$$

es función monótonamente creciente de la conversión,

$$\frac{\partial \ln J_x}{\partial \xi} = \sum_{i=1}^n \frac{\nu_i^2}{N_i} - \frac{(\Delta \nu)^2}{N_t} > 0 \quad (11)$$

cada fracción molar varía en una forma que depende de su valor instantáneo y de la estequiometría de la reacción:

$$\frac{\partial \ell n x_i}{\partial \xi} = \frac{\nu_i - x_i \Delta \nu}{N_i} \begin{matrix} > \\ = \\ < \end{matrix} 0 \quad (12)$$

Con el fin de ilustrar más claramente el significado físico y las consecuencias de los criterios generales de desplazamiento, se analizan a continuación sus aplicaciones a reacciones químicas en fase gaseosa ideal. Este es el ejemplo más utilizado en los textos de fisicoquímica o termodinámica que abordan el tópico con cierta profundidad, pero la simplicidad de las ecuaciones resultantes no ha sido siempre garantía de corrección del tratamiento, especialmente en cuanto a los efectos de adición o remoción de masa de un componente.

No es superfluo insistir en que la restricción del presente análisis a una subclase muy particular de sistemas limita la aplicación práctica de los resultados sólo a la conducta extrema de mezclas gaseosas en condiciones de baja presión. Todo intento de extensión directa de las mismas conclusiones a la conducta de fases densas o condensadas, o a mezclas de sustancias fuertemente interactuantes, debe efectuarse en forma tentativa y como una simple aproximación.

Propiedades de las mezclas gaseosas ideales.

Se consideran en este trabajo las disoluciones ideales de gases perfectos, regidas por la ecuación fundamental.

$$\begin{aligned} G(P, T, N_1, \dots, N_n) &= \sum_{i=1}^n N_i \left[\hat{G}_i(P, T) + RT \ell n \frac{N_i}{N_t} \right] \\ &= \sum_{i=1}^n N_i \left[\hat{G}_i^\circ(T) + RT \ell n \frac{N_i P}{N_t P^\circ} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

de donde:

$$\mu_i = \hat{G}_i^\circ + RT \ell n \frac{y_i P}{P^\circ} \quad (14)$$

$$\bar{V}_i = \hat{V}_i = \frac{RT}{P} \quad (15)$$

$$\bar{H}_i = \hat{H}_i = \hat{H}_i^\circ \quad (16)$$

En estas ecuaciones, el supraíndice "°" denota el **estado estándar** de cada componente, que para gases es habitual elegir como el estado de gas puro a (necesariamente) la temperatura del equilibrio en cuestión, y a la presión de 1 atm. Para permitir el uso de otras unidades de presión, y puesto que los resultados deben ser en todo caso independientes de la selección del estado estándar, se evitará reemplazar la cantidad P° por valor numérico alguno. La Ec. (13), no obstante, supone que se ha adoptado el mismo estado estándar para todos los componentes.

Criterios de equilibrio y estabilidad.

Por combinación de las Ecs. (1) y (14) se puede escribir

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \Delta \hat{G}^\circ + RT \ell n \left[\prod y_j \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta \nu} \right] \quad (17)$$

donde $\hat{\Delta G}^\circ$ es la entalpía libre estándar de reacción,

$$\hat{\Delta G}^\circ \equiv \sum_{i=1}^n \nu_i \hat{G}_i^\circ \quad (18)$$

y J_y es el producto de fracciones molares,

$$J_y \equiv \prod_{i=1}^n (y_i)^{\nu_i} \quad (19)$$

Definiendo además la **constante de equilibrio para fracciones molares**

$$K_y^{(\circ)} \equiv \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^{\Delta \nu} \exp\left(-\frac{\hat{\Delta G}^\circ}{RT}\right) \quad (20)$$

se encuentra la condición de equilibrio químico

$$J_y^* = K_y^{(\circ)}(P, T) \quad (21)$$

La condición de estabilidad se obtiene por derivación de la Ec. (17), como indica el criterio general (2):

$$RT \left(\frac{\partial \ln J_y}{\partial \xi} \right)^* > 0 \quad (22)$$

Comparando con la Ec. (11), se concluye que el **equilibrio químico entre gases ideales es siempre estable**.

Desplazamiento del equilibrio por cambios en la temperatura.

Cuando se altera únicamente la temperatura de equilibrio, la ecuación de desplazamiento puede deducirse de las Ecs. (3), (7) y (16) :

$$\frac{\partial \xi^*}{\partial T} = \frac{\Delta \hat{H}^\circ}{RT^2 \left(\partial \ln J_y / \partial \xi \right)^*} \quad (23)$$

que, a consecuencia de la Ec. (22), implica la relación de signos

$$\operatorname{sgn} \left[\frac{\partial \xi^*}{\partial T} \right] = \operatorname{sgn} \left[\Delta \hat{H}^\circ \right] \quad (24)$$

La cantidad $\Delta \hat{H}^\circ$, definida por

$$\Delta \hat{H}^\circ \equiv \sum_{i=1}^N \nu_i \hat{H}_i^\circ \quad (25)$$

es el **calor o entalpía estándar de reacción**. Si ΔH° es positiva (reacción **endotérmica**), la Ec. (24) muestra que la conversión de equilibrio es mayor cuanto más alta sea la temperatura. Si por el contrario ΔH° es negativa (reacción **exotérmica**), un aumento en la temperatura hace disminuir la conversión.

Desplazamiento del equilibrio por cambios en la presión.

Cuando se altera únicamente la presión de equilibrio, las Ecs. (3), (8) y (15) pueden combinarse para dar la ecuación de desplazamiento

$$\frac{\partial \xi^*}{\partial P} = \frac{-\Delta \hat{V}}{RT (\partial \ell n J_y / \partial \xi)^*} \quad (26)$$

donde $\Delta \hat{V}$ es el **volumen de reacción**, sujeto a las relaciones

$$\Delta \hat{V} \equiv \sum_{i=1}^n \nu_i \hat{V}_i = \frac{RT \Delta \nu}{P} = \frac{RT}{P} \frac{\partial N_t}{\partial \xi} \quad (27)$$

Por lo tanto, un aumento de la presión desplaza el equilibrio en dirección tal que disminuya el número total de moles del sistema. Para ello, la conversión de equilibrio debe aumentar si $\Delta \nu$ es positivo, y disminuir si $\Delta \nu$ es negativo:

$$\text{sgn} \left[\frac{\partial \xi^*}{\partial P} \right] = - \text{sgn} \left[\Delta \nu \right] \quad (28)$$

Desplazamiento del equilibrio por cambios en la masa de un componente.

Cuando, sin alterar las restantes propiedades independientes del sistema, se modifica la masa N_k de un componente, por adición o extracción del mismo en el estado inicial, en el estado de equilibrio o en cualquier etapa intermedia de avance de la reacción, las Ecs. (2), (3) y (14) pueden combinarse para dar la ecuación de desplazamiento

$$\frac{\partial \xi^*}{\partial N_k} = \frac{(\partial \ell n y_k / \partial \xi)^*}{(\partial \ell n J_y / \partial \xi)^*} \quad (29)$$

Teniendo presente la condición de estabilidad, Ec. (22), se concluye de este resultado que las variaciones en N_k y en Y_k deben ser de signo opuesto. Esta conclusión se expresa en forma del siguiente principio de Le Châtelier:

En sistemas gaseosos ideales, una modificación de la masa de un componente desplaza el equilibrio hacia un nuevo valor de la conversión, tal que la modificación de la fracción molar del mismo componente sea de signo contrario al de la perturbación original.

Equivalentemente, se escribe el criterio variacional

$$(\delta N_k) dy_k^* < 0 \quad (30)$$

La dirección en que debe desplazarse la conversión de equilibrio para cumplir con estas condiciones depende de la estequiometría de la reacción, y de si el componente en cuestión es un reactante, un inerte o un producto. Observando que de la definición y propiedades de la conversión

$$\xi \equiv \frac{N_i - N_{i0}}{\nu_i} = \frac{N_t - N_{t0}}{\Delta \nu}$$

se desprende la igualdad

$$N_t (\nu_i - y_i \Delta \nu) = N_{t0} (\nu_i - y_{i0} \Delta \nu) \quad (31)$$

se concluye que, para un mismo sistema reactivo, la variación de la fracción molar con la conversión, Ec. (12), y por consiguiente la variación de la conversión de equilibrio con la masa de un componente, Ec. (29), tienen siempre el mismo signo, el cual depende sólo de la composición inicial del sistema. Combinando las Ecs. (12), (29) y (31) se obtiene la relación de signos

$$\operatorname{sgn} \left[\frac{\partial \xi^*}{\partial N_k} \right] = \operatorname{sgn} \left[y_k^* \Delta \nu - \nu_k \right] = \operatorname{sgn} \left[y_{k0} \Delta \nu - \nu_k \right] \quad (32)$$

donde Y_{k0} es la composición inicial del sistema no perturbado, y y_k^* , la composición de equilibrio obtenible a partir de aquella. Puesto que esta última no será alcanzada si la perturbación se introduce antes de haber cesado la reacción, es preferible basar el análisis en la composición inicial, como se hace a continuación para cada tipo de componente.

1. Modificación en la masa de un inerte:

Para inertes, $\nu_k = 0$, y la Ec. (32) se reduce simplemente a

$$\operatorname{sgn} \left[\frac{\partial \xi^*}{\partial N_k} \right]_{\nu_k = 0} = \operatorname{sgn} \left[\Delta \nu \right] \quad (33)$$

Por comparación con la Ec. (28) se concluye que, en sistemas gaseosos ideales, un aumento de masa de un inerte tiene el mismo efecto que una reducción de la presión del sistema. Este resultado suele justificarse en términos de que la suma de presiones parciales de reactivos y productos disminuye al aumentar la masa de sistema sin cambio en la presión total o en la temperatura; el volumen total, por supuesto, aumenta, y el efecto neto es de dilución de los componentes reaccionantes, equivalente al que resultaría de una descompresión.

2. Modificación en la masa de un reactante:

Tradicionalmente se espera que la adición de masa de una reactante ($\nu_k < 0$) conduzca a un aumento de la conversión, combinándose y consumiéndose reactivos de forma que el sistema "se oponga a la perturbación". La Ec. (32) muestra en efecto que éste es siempre el caso para reacciones con $\Delta \nu < 0$, en las cuales la derivada $\partial \xi^* / \partial N_k$ es positiva para toda composición inicial y_{k0} :

$$\operatorname{sgn} \left[\frac{\partial \xi^*}{\partial N_k} \right]_{\substack{\nu_k < 0 \\ \Delta \nu \geq 0}} = +1 \quad 0 \leq y_{k0} \leq 1 \quad (34)$$

Si $\Delta \nu < 0$, en cambio, puede existir un rango de composiciones iniciales para las cuales se viole la conducta recién descrita, ya que en este caso

$$\operatorname{sgn} \left[\frac{\partial \xi^*}{\partial N_k} \right]_{\substack{\nu_k < 0 \\ \Delta \nu < 0}} = \begin{cases} +1 & \text{si } y_{k0} < \nu_k / \Delta \nu \\ 0 & \text{si } y_{k0} = \nu_k / \Delta \nu \\ -1 & \text{si } y_{k0} > \nu_k / \Delta \nu \end{cases} \quad (35)$$

De esta forma, si $\Delta \nu < 0$ y $|\nu_k| < |\Delta \nu|$, y cualesquiera sean las masas iniciales de los restantes componentes (en tanto no varíen), la adición de un reactante conduce a mayor conversión si y sólo si su fracción molar no excede el límite $\nu_k / \Delta \nu$. Para este valor, la conversión de equilibrio es la **máxima** alcanzable, y subsecuente adición del reactante produce la reacción **inversa**, único mecanismo que reduce la fracción molar (y por ende, el potencial químico) del reactante en cuestión, como lo exige la Ec. (30). Naturalmente,

si $|\nu_k| > |\Delta \nu|$, no existe un límite físicamente factible para la composición inicial, y la variación de la conversión se ajusta a la Ec. (34).

3. Modificación en la masa de un producto.

La designación de un componente como reactante o producto es puramente convencional. Cambiando signo a todos los coeficientes estequiométricos (y por tanto, a $\Delta \nu$) se obtiene la reacción inversa, cuya conversión tiene igual magnitud, pero opuesto signo a la conversión de la reacción directa, y cuyos reactantes son los productos de ésta. De aquí es fácil deducir que los desplazamientos de la conversión por cambios en la masa de un producto serán análogos al caso de los reactantes, excepto por cambios de signo en las derivadas y coeficientes estequiométricos. Explícitamente, resultan las relaciones de signos:

$$\operatorname{sgn} \left[\frac{\partial \xi^*}{\partial N_k} \right]_{\substack{\nu_k > 0 \\ \Delta \nu \leq 0}} = -1 \quad 0 \leq y_{k0} \leq 1 \quad (36)$$

$$\text{y} \quad \operatorname{sgn} \left[\frac{\partial \xi^*}{\partial N_k} \right]_{\substack{\nu_k > 0 \\ \Delta \nu > 0}} = \begin{cases} -1 & \text{si } y_{k0} < \nu_k / \Delta \nu \\ 0 & \text{si } y_{k0} = \nu_k / \Delta \nu \\ +1 & \text{si } y_{k0} > \nu_k / \Delta \nu \end{cases} \quad (37)$$

En este último caso, la conversión de equilibrio es **mínima** para una composición inicial de producto igual a $\nu_k / \Delta \nu$. Si la fracción molar y_{k0} sobrepasa este valor, la extracción de parte del producto ocasionará una **reducción** de la conversión, en lugar del aumento tradicionalmente esperado.

CONCLUSIONES

Los criterios de equilibrio y estabilidad válidos para todo sistema reactivo han sido particularizados para el caso de mezclas ideales de gases perfectos, y se han deducido criterios pa-

ra la dirección de cambio de la conversión de equilibrio tras perturbaciones en la temperatura, presión o masa de un componente del sistema. Los resultados pueden resumirse en la **relación global de desplazamiento**

$$\left(\frac{\partial \ell n J_Y}{\partial \xi} \right)^* \delta \xi^* = \left(\frac{\Delta \hat{H}^\circ}{RT} \right) \frac{\delta T}{T} - (\Delta \nu) \frac{\delta P}{P} - \sum_{i=1}^n (\nu_i - y_i^* \Delta \nu) \frac{\delta N_i}{N_i^*} \quad (38)$$

una versión de la cual, con exclusión de los efectos de cambios en la masa de componentes, ha sido previamente presentada por LEE y SEARS (1963).

Los criterios variacionales generales, Ecs. (4) y (5), son directamente aplicables al presente caso ideal. Por simplificación de la Ec. (6) se arriba además a la Ec. (30), que establece que la respuesta del sistema ideal a una perturbación en la masa de un componente se mide correctamente a través de la fracción molar del mismo, y consiste en desplazarla en sentido opuesto a la perturbación. A esto acompaña un cambio en la conversión, estipulado por la siguiente regla:

En un sistema gaseoso ideal, la adición de un reactante desplaza el equilibrio hacia un estado de mayor conversión, y la adición de un producto lo desplaza hacia uno de menor conversión, excepto en aquellos casos en que la composición inicial del material agregado y los coeficientes estequiométricos de la reacción se hallan en la relación

$$0 < \nu_k / \Delta \nu < Y_{k0} < 1 \quad (39)$$

La importancia práctica de estos resultados radica en demostrar que, en ciertas reacciones, la adición de un gran exceso de reactantes, o la remoción de una cantidad insuficiente de producto, pueden tener el efecto indeseado de reducir la conversión en la reacción directa. Asimismo, la existencia de composiciones límites para las cuales se invierte el sentido de desplazamiento del equilibrio, sugiere la posibilidad de optimizar la conversión mediante selección adecuada de las proporciones iniciales entre los componentes. MODELL y REID (1974) han examinado este tópico a través de ejemplos numéricos, mencionando también que los resultados se ajustan a la conducta representada por la Ec. (30), sin llegar a formularla de manera general.

BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS

- LEE, J.F. y SEARS, F.W., "Thermodynamics", Addison-Wesley, 2a. Ed., Reading, Mass. (1963), pp. 516-523.
- MODELL, M. y REID, R.C., "Thermodynamics and its Applications", Prentice-Hall, New Jersey (1974), pp. 417 - 424.
- OLIVERA, C., "Equilibrio Químico Estable y Principios de Le Chatelier. I Relaciones Generales", Scientia Nº 155, Jul-Dic. 1980.
- PRIGOGINE, I. y DEFAY, R., "Chemical Thermodynamics", Longmans, Green & Co., London (1954), pp. 266 - 273.
- REYES CHUMACERO, A., "Termodinámica Fenomenológica de Sistemas Cerrados y Abiertos", preedición, Trillas, México (1976), pp. 659 - 668.
- SANDLER, S.I., "Chemical and Engineering Thermodynamics", Wiley, New York (1977), pp. 501, 519 - 521.
- SMITH, J.M. y VAN NESS, H.C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", Mc Graw - Hill - Kogakusha, 3a. Ed., Tokyo (1975), pp. 398 - 400.
- SOUCHAY, P., "Chimie Generale. Thermodynamique Chimique", Masson et Cie., 2a. Ed., Paris (1964), pp. 139 - 141.

NOTACION

Alfabeto latino:

g_{ij}	=	segunda derivada de la entalpía libre, $\partial^2 G / \partial N_i \partial N_j$
G	=	entalpía libre, $H - TS$
H	=	entalpía
J_x	=	producto de fracciones molares, Ec. (10)
J_y	=	producto de fracciones molares en fase gaseosa, Ec. (19)
$K_y^{(o)}$	=	constante de equilibrio, Ec. (20)
n	=	número de componentes del sistema
N	=	masa, en moles
P	=	presión
R	=	constante universal de los gases
S	=	entropía
T	=	temperatura termodinámica
V	=	volumen
x	=	fracción molar
y	=	fracción molar en fase gaseosa

Alfabeto griego:

$\Delta \mu$	=	suma algebraica de coeficientes estequiométricos
μ	=	potencial químico
ν	=	coeficiente estequiométrico
ξ	=	conversión, grado de avance de la reacción

Subíndices:

e	=	intercambio entre el sistema y su exterior
i, k	=	componentes del sistema
o	=	valor en el estado inicial
t	=	valor total para el sistema

Supraíndices:

o	=	valor en el estado estandar
$(^o)$	=	valor que depende de la elección del estado estandar
$-$	=	valor molar parcial
$^{\wedge}$	=	valor propio de un componente puro
$*$	=	valor de un estado de equilibrio químico

Operadores y funciones:

δ	=	perturbación infinitesimal
d	=	desplazamiento entre dos estados contiguos de equilibrio
Δ	=	suma de cantidades ponderadas por coeficientes estequiométricos
sgn	=	funcion "signum", $\text{sgn}(Z) = 1$ si $Z > 0$, 0 si $Z = 0$, -1 si $Z < 0$