

## GUÍA 6. EQUILIBRIO QUÍMICO

### Competencias específicas

Calcular las variaciones de energía libre en reacciones químicas.

Entender la función de estado, potencial químico, y aplicarlo al equilibrio químico.

Aplicar las propiedades termodinámicas de mezcla a un sistema reaccionante de gases ideales.

Definir el equilibrio químico, a partir de la constante de equilibrio termodinámica,  $K_p$ .

Seguir cuantitativamente una reacción química, a partir del avance de reacción en equilibrio,  $\xi^{eq}$

### SINOPSIS

En el capítulo anterior se definieron los criterios de espontaneidad en los procesos, con las funciones de estado, energía libre de *Gibbs* y energía libre de *Helmholtz*. En este capítulo se definirá la espontaneidad pero en reacciones químicas. Se define entonces la energía libre de *Gibbs* para reacciones químicas como un criterio de espontaneidad cuando en un sistema reaccionante, los estados inicial y final tienen los mismos valores de temperatura y presión, y la energía libre de *Helmholtz*, también como criterio de espontaneidad en sistemas donde se lleven a cabo reacciones químicas y donde los estados inicial y final tengan los mismos valores de temperatura y volumen.

Para estudiar la espontaneidad de dichos sistemas se introduce el concepto de constante de equilibrio termodinámica,  $K_p$ , con la cual podremos predecir la direccionalidad de una reacción química, y así mismo calcular las concentraciones en equilibrio químico en un sistema gaseoso.

### VARIACIONES DE ENERGÍA LIBRE EN REACCIONES QUÍMICAS

La espontaneidad de una reacción química está determinada por la energía libre de *Gibbs* de reacción,  $\Delta G_{RXN}$ . A condiciones estándar se puede calcular la energía libre de reacción estándar,  $\Delta G^\circ_{rxn}$  la cual se calcula como cualquier función de estado para el estado estándar, en el que  $P^\circ=1$  bar. Para ello se usan los valores tabulados de  $\Delta G^\circ_f$ , energía libre de formación estándar para para sustancias puras a 1 bar de presión y 298.15 K, listados en el Anexo 3.

Tal como lo expresa la ecuación 3.2, una función de estado se puede calcular como la sumatoria de las energías libres de formación estándar de productos, menos la sumatoria de las energías libres de formación estándar de los reactantes, teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la reacción química. Por ejemplo, para una reacción en particular:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , la variación de energía libre de reacción estándar será:

$$\Delta G^\circ_{rxn} \equiv \sum_i \nu_i G^\circ_f \quad (6.1)$$

Donde  $\nu$  es el coeficiente estequiométrico de las sustancias puras. De la misma manera que se definió que la entalpía de formación estándar,  $\Delta H^\circ_f$  para los elementos en su estado de referencia es cero, también lo es para la energía libre de *Gibbs* de formación:

$\Delta G_f^\circ = 0$ , Para elementos en su estado de referencia, a condiciones estándar.

En cualquier reacción química, a condiciones estándar:

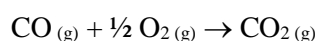
$$\Delta G_{rxn}^\circ = \sum_{\text{Productos}} v \Delta G_f^\circ - \sum_{\text{Reactivos}} v \Delta G_f^\circ \quad (6.2)$$

Entonces para la reacción hipotética  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , la expresión de la variación de la energía libre de reacción será:

$$\Delta G_{rxn}^\circ = [c \Delta G_f^\circ (C) + d \Delta G_f^\circ (D)] - [a \Delta G_f^\circ (A) + b \Delta G_f^\circ (B)]$$

### **EJEMPLO 6.1 Cálculo de la energía libre de Gibbs en una reacción química, a condiciones estándar.**

Calcule  $\Delta G_{rxn}^\circ$  para la siguiente reacción química a 298.15 K y 1 bar de presión, y prediga si la reacción es espontánea a éstas condiciones.



#### **Solución.**

Como nos piden calcular la variación de energía libre de reacción a condiciones estándar, se debe utilizar la ecuación 6.2, con los valores de  $\Delta G_f^\circ$  del Anexo 3.

$$\Delta G_{rxn}^\circ = [\Delta G_f^\circ (\text{CO}_2)] - \left[ \frac{1}{2} \Delta G_f^\circ (\text{O}_2) + \Delta G_f^\circ (\text{CO}) \right]$$

Por definición, la energía libre de formación del oxígeno molecular es cero, porque este elemento está en su estado de referencia a condiciones estándar, luego con los datos del Anexo 3:

$$\Delta G_{rxn}^\circ = \left[ -394.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] - \left[ -137.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = -257.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

La energía libre de Gibbs de formación es molar, lo que la hace una función intensiva. Como el resultado arroja un valor negativo, según los criterios dados por el capítulo anterior (ecuación 5.13), la reacción es espontánea en estas condiciones, es decir procede naturalmente como está descrita, hacia la formación de dióxido de carbono, a partir de un mol de dióxido de carbono y oxígeno.

### **Dependencia de la energía libre de reacción con variaciones de temperatura.**

Según la ecuación 5.13:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , la energía libre de Gibbs es dependiente de la temperatura, pero en reacciones químicas se estudia esta dependencia mediante la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G_f^\circ (T_2) = T_2 \left( \frac{\Delta G_f^\circ (T_1)}{T_1} + \Delta H_f^\circ (T_1) \times \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \right) \quad (6.3)$$

La ecuación 6.3 se aplica a las variaciones de  $G$  y  $H$  asociados a reacciones químicas, en la cuáles  $G$ , pasa a ser  $\Delta G$  y  $H$ , pasa a ser  $\Delta H$ . Se ha supuesto que  $\Delta H$  es independiente de la temperatura solamente en el intervalo de temperatura de interés. Si no es así, habría de aplicarse la Ley de Kirchhoff (ecuación

3.11) en la variación de entalpía, e integrar. Para nuestros propósitos la temperatura  $T_I$ , será la temperatura de referencia:  $T_I = T^\circ = 298.15 \text{ K}$ .

### EJEMPLO 6.2 Cálculo de la energía libre de *Gibbs* en una reacción química, a diferentes temperaturas.

Calcule  $\Delta G^\circ_{rxn}$  para la reacción del ejemplo 6.1, a 650 K suponiendo que  $\Delta H^\circ_{rxn}$  es contante en el intervalo de temperaturas.

#### Solución.

Aplicando la ecuación 6.3, necesitamos calcular la energía libre de reacción a 650 K, pero primero necesitamos los valores de  $\Delta G^\circ_{rxn}$  y  $\Delta H^\circ_{rxn}$ , con los valores de las tablas (Anexo 3). En el ejemplo 6.1 teníamos que:

$$\Delta G^\circ_{rxn} = [\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2)] - \left[ \frac{1}{2} \Delta G_f^\circ(\text{O}_2) + \Delta G_f^\circ(\text{CO}) \right] = -257.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Ahora necesitamos calcular la variación de entalpía:

$$\Delta H^\circ_{rxn} = [\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)] - \left[ \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}) \right]$$

$$\Delta H^\circ_{rxn} = \left[ -393.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] - \left[ -110.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = -283 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Aplicando la ecuación 6.3, donde  $T_2 = 650 \text{ K}$ :

$$\Delta G^\circ_{rxn}(650 \text{ K}) = 650 \text{ K} \left( \frac{-257.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{298.15 \text{ K}} + \left( -283 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \times \left[ \frac{1}{650 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right] \right)$$

$$\Delta G^\circ_{rxn}(650 \text{ K}) = -288.1 \text{ kJ/mol}$$

### Energía libre de *Gibbs* en una mezcla de reacción

En capítulos precedentes a este, siempre consideramos los sistemas con composición fija, ahora necesitamos expresar la dependencia de la energía libre de *Gibbs* cuando cambia la composición, es decir, en el caso de reacciones químicas. Imaginemos una mezcla de gases ideales identificados como A, B y C. Si esta mezcla de gases está reaccionando la energía libre de *Gibbs* a hora no va a depender únicamente de la temperatura y la presión, también va a ser función de la composición:  $G = G(T, P, n_A, n_B, n_C)$ , de tal manera que la función de estado energía libre será función de dichas variables a lo largo de una reacción química. La diferencial total que describe la función de estado es:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_A, n_B, n_C} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B, n_C} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B, n_C} dn_A$$

$$+ \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A, n_C} dn_B + \left( \frac{\partial G}{\partial n_C} \right)_{T, P, n_A, n_B} dn_C \quad (6.4)$$

Donde se expresa la dependencia total de la energía libre de Gibbs, con la temperatura, presión y composición de la mezcla gaseosa.

Las últimas derivadas parciales  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)$  se denominan, el **potencial químico,  $\mu_i$** :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_i \neq n_j} \quad (6.5)$$

El potencial químico es una función de estado y tiene unidades de energía sobre mol (kJ/mol) ,  $\mu_i$ , es la variación de la energía libre de *Gibbs* por mol de sustancia *i*, añadida, manteniendo la composición de las otras especies constante. De tal forma que la diferencial total de la ecuación 6.4 se puede expresar como:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_A,n_B,n_C} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_A,n_B,n_C} dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.6)$$

Como las reacciones químicas generalmente ocurren a temperatura y presión constante,  $dT = 0$  y  $dP = 0$ , tenemos que la variación de energía libre en una mezcla de gases ideales depende únicamente del potencial químico:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{A Temperatura y presión constantes.} \quad (6.7)$$

En una mezcla de gases ideales la expresión de energía libre depende de las presiones parciales de cada especie en la mezcla. Esto se puede demostrar a través de la ecuación 5.62:

$$G(T, P_2) = G^\circ(T, P^\circ) + nRT \ln \frac{P_2}{P^\circ} \quad \text{Gases ideales, } T \text{ cte.}$$

Esto con el fin de relacionarlo con el potencial químico  $\mu_i$ , ya que para una sustancia pura, *i*,  $\mu_i = G_m$  según la definición de potencial químico expresado por la ecuación 6.7. En otras palabras, se puede asegurar con toda seguridad que el potencial químico de una sustancia pura, es su energía libre de *Gibbs* molar. De manera que se puede dividir toda la ecuación 6.52 por el número de moles:

$$\frac{G(T, P_2)}{n} = \frac{G^\circ(T, P^\circ)}{n} + \frac{nRT}{n} \ln \frac{P_2}{P^\circ}$$

De tal forma, se llega a relacionar con el potencial químico:

$$\mu_2^{puro}(T, P_2) = \mu_2^\circ(T, P^\circ) + RT \ln \frac{P_2}{P^\circ} \quad (6.8)$$

Por tanto, el potencial químico en una mezcla de gases ideales depende logarítmicamente de la presión parcial del gas, cuyo símbolo es  $P_2$ . Recordemos que  $P^\circ$  es la presión estándar de 1 bar. La presión parcial 2 en una mezcla de gases, se relaciona con la Ley de Dalton (ecuación 1.5):

$$P_2 = x_2 P \quad (6.9)$$

La presión parcial de la especie dos, se expresa en términos de fracción molar de la especie 2 en la mezcla,  $x_2$ , y la presión total del recipiente  $P$ . Reemplazando la ecuación 6.9 en la ecuación 6.8:

$$\mu_2^{mezcla}(T, P_2) = \mu_2^\circ(T, P^\circ) + RT \ln \frac{x_2 P}{P^\circ} \quad (6.10)$$

$$\mu_2^{mezcla}(T, P_2) = \left( \mu_2^\circ(T, P^\circ) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \right) + RT \ln x_2 \quad (6.11)$$

Según la ecuación 6.8, la expresión que se encuentra entre paréntesis es el potencial químico puro,  $\mu_2^{puro}$ . De manera que la ecuación 6.11 queda expresada en términos de potencial químico puro y fracción molar, para el cálculo del potencial químico de la especie 2, en una mezcla de gases ideales:

$$\mu_2^{mezcla}(T, P_2) = \mu_2^{puro}(T, P^\circ) + RT \ln x_2 \quad (6.12)$$

El logaritmo natural de una fracción molar siempre es negativa:  $\ln x_2 < 0$ , de manera que el potencial químico del gas en una mezcla, es menor que el potencial químico del gas puro, según la ecuación 6.12:

$$\mu_2^{mezcla}(T, P_2) < \mu_2^{puro}(T, P^\circ) \quad (6.13)$$

Lo que demuestra que la mezcla de gases a presión constante es un proceso espontáneo.

### Propiedades termodinámicas para la mezcla de gases ideales

La variación de la energía libre de Gibbs de mezcla de gases ideales,  $\Delta G_{mezcla}$  se expresa en términos de la fracción molar de cada componente de la mezcla gaseosa:

$$\Delta G_{mezcla} = RT \sum_i n_i \ln x_i = nRT \sum_i x_i \ln x_i \quad (6.14)$$

Donde se expresa nuevamente que la mezcla de gases ideales es un proceso espontáneo, ya que el logaritmo natural de una fracción siempre es negativo. En la ecuación 6.14 se debe tener cuidado con las unidades, pues  $R$ , es la constante universal de los gases ideales (8.3145 J/mol·K) y  $n$  el número total de moles de gas en la mezcla, de manera que la energía libre de mezcla,  $\Delta G_{mezcla}$  tiene unidades de Joule y como está expresada se trata de una propiedad extensiva.

Si se trata de una mezcla isotérmica de gases ideales, la variación de entalpía de mezcla sería cero, según la ecuación 2.36, así mismo la variación de energía interna de mezcla de gases ideales:

$$\Delta H_{mezcla} = 0, \text{ Mezcla isotérmica de gases ideales} \quad (6.15)$$

$$\Delta U_{mezcla} = 0$$

Según la teoría de gases ideales descrita en la guía uno de éste libro, por definición las interacciones moleculares de los gases ideales no se tienen en cuenta, y se asume que esas interacciones equivalen a cero. Por tanto, en una mezcla de gases ideales, no hay transferencia de calor a presión constante ( $\Delta H_{mezcla}$ ), como tampoco hay transferencia de calor a volumen constante ( $\Delta U_{mezcla}$ ), por la inexistencia de fuerzas intermoleculares.

Esto conlleva a que la entropía de mezcla,  $\Delta S_{mezcla}$ , se puede calcular con la ecuación fundamental de la termodinámica (ecuación 5.13):

$$\Delta G_{mezcla} = \Delta H_{mezcla} - T\Delta S_{mezcla}$$

$$\Delta S_{mezcla} = -(\Delta G_{mezcla} - \Delta H_{mezcla})/T = -(\Delta G_{mezcla} - 0)/T$$

$$\Delta S_{mezcla} = -\frac{\Delta G_{mezcla}}{T} \quad (6.16)$$

Así, las propiedades termodinámicas de gases ideales se expresan como:

- $\Delta G_{mezcla} < 0$ ; **Proceso espontáneo**
- $\Delta S_{mezcla} > 0$ ; **Proceso favorable, desde que la entropía aumenta.**
- $\Delta H_{mezcla} = 0$ ; **Mezcla isotérmica de gases ideales**
- $\Delta U_{mezcla} = 0$ ; **Mezcla isotérmica de gases ideales**

### EJEMPLO 6.3 Cálculo de la energía libre de Gibbs de mezcla de gases ideales.

Calcule  $\Delta G_{mezcla}$  y  $\Delta S_{mezcla}$  cuando 10 moles de  $H_2$  se mezclan con 20 moles de He a 298 K y 1 atm de presión.

#### Solución.

Se debe utilizar la ecuación 6.14 y 6.16 para desarrollar el ejercicio, teniendo en cuenta que a estas condiciones el hidrógeno y el helio se comportan como gas ideal.

$$\Delta G_{mezcla} = nRT [x_{H_2} \ln x_{H_2} + x_{He} \ln x_{He}]$$

$$\Delta G_{mezcla} = (30 \text{ mol}) \left( 8.3145 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \right) (298 \text{ K}) \left[ \frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} \right] = -47313 \text{ J} = 47.3 \text{ kJ}$$

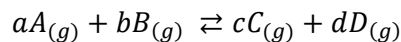
$$\Delta S_{mezcla} = -\frac{\Delta G_{mezcla}}{T} = -\frac{(-47313 \text{ J})}{298 \text{ K}} = 158.8 \text{ J/K}$$

Fíjese que las unidades de la energía libre de Gibbs es mejor expresarlas en kJ, por lo grande que es éste valor, pero las unidades de la variación de entropía de mezcla generalmente se dan en J/K.

### Expresión de equilibrio químico en una mezcla de gases ideales y constante de equilibrio termodinámico, $K_P$ .

Para definir el equilibrio químico, se debe introducir el potencial químico,  $\mu_i$ , en nuestras relaciones termodinámicas y llegar a la definición de la constante termodinámica,  $K_P$ .

Consideremos la siguiente reacción química, donde todas las especies están en estado gaseoso:



Aplicando la ecuación 6.1 a la reacción en fase gaseosa, y reemplazando el potencial químico en vez de la energía libre de Gibbs molar, tenemos:

$$\Delta G_{rxn} \equiv \sum_i \nu_i G_f = [c \Delta G_f^\circ(C) + d \Delta G_f^\circ(D)] - [a \Delta G_f^\circ(A) + b \Delta G_f^\circ(B)]$$

En éste punto hay que tener claridad que se va a reemplazar la ecuación 6.8, en vez de la energía libre de formación, ya que  $\mu_i = G_m = \Delta G_f$ , para sustancias puras:

$$\Delta G_{rxn} = \sum_i \nu_i \left[ \mu_i^\circ(T, P^\circ) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \right] \quad (6.17)$$

$$\Delta G_{rxn} = \left[ c\mu_C^\circ + cRT \ln \frac{P_C}{P^\circ} + d\mu_D^\circ + dRT \ln \frac{P_D}{P^\circ} \right] - \left[ a\mu_A^\circ + aRT \ln \frac{P_A}{P^\circ} + b\mu_B^\circ + bRT \ln \frac{P_B}{P^\circ} \right]$$

Se separan términos de la ecuación:

$$\Delta G_{rxn} = [c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ] + \left[ cRT \ln \frac{P_C}{P^\circ} + dRT \ln \frac{P_D}{P^\circ} - aRT \ln \frac{P_A}{P^\circ} - bRT \ln \frac{P_B}{P^\circ} \right]$$

El término,  $c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ$ , simplemente es la variación de la energía libre de Gibbs molar, a condiciones estándar (ecuación 6.2)

$$\Delta G^\circ_{rxn} = [c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ] \quad (6.18)$$

Luego si se reemplaza la ecuación 6.18:

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G^\circ_{rxn} + \left[ cRT \ln \frac{P_C}{P^\circ} + dRT \ln \frac{P_D}{P^\circ} - aRT \ln \frac{P_A}{P^\circ} - bRT \ln \frac{P_B}{P^\circ} \right] \quad (6.19)$$

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G^\circ_{rxn} + RT \ln \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b} \quad (6.20)$$

La relación de las presiones parciales expresada en la ecuación 6.20 entre reactantes y productos se denomina **coeficiente de reacción,  $Q_P$** :

$$Q_P = \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b} \quad (6.21)$$

De manera que la ecuación 6.20 queda definida en términos de **coeficiente de reacción**:

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G^\circ_{rxn} + RT \ln Q_P \quad (6.22)$$

Para la reacción en fase gaseosa:  $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$ , el **coeficiente de reacción,  $Q_P$** , se expresa en términos de presiones parciales iniciales de la mezcla de reacción, no necesariamente las presiones en equilibrio. Cuando el sistema alcanza el equilibrio químico, es decir, cuando la velocidad a la que se forma productos, se iguala a la velocidad de formación de reactantes, entonces la energía libre de reacción es igual a cero (figura 5.1).

$$\Delta G_{rxn} = 0; \text{ Solo cuando se alcanza el equilibrio químico} \quad (6.23)$$

De manera que en el **equilibrio químico**:  $0 = \Delta G^\circ_{rxn} + RT \ln Q_P$ , y el coeficiente de reacción,  $Q_P$ , se denomina **constante de equilibrio termodinámica estándar,  $K_P^\circ$** .

$$0 = \Delta G^\circ_{rxn} + RT \ln K_P^\circ \quad (6.24)$$

$$\ln K_P^\circ = -\frac{\Delta G^\circ_{rxn}}{RT} \quad (6.25)$$

$$K_P^\circ = e^{-\frac{\Delta G^\circ_{rxn}}{RT}} \quad (6.26)$$

La constante de equilibrio termodinámica estándar es adimensional, y se expresa únicamente cuando las presiones parciales de la reacción en fase gaseosa están en equilibrio químico. Como se nota en la ecuación 6.26,  **$K_P^\circ$  depende únicamente de la temperatura**, pues los valores de  $\Delta G^\circ_{rxn}$ , se encuentran

tabulados en el Anexo 3 y  $R$  es la constante universal de los gases ideales, que para este caso se utiliza 8.3145 J/mol·K (Anexo 1).

La relación conceptual que guarda el **cociente de reacción,  $Q_P$** , y **constante de equilibrio termodinámica estándar,  $K_P^\circ$** , en una reacción química en fase gaseosa es la siguiente:

- Si  $Q_P < K_P^\circ$ ; La reacción procede hacia la formación de los productos hasta alcanzar el equilibrio químico.
- Si  $Q_P > K_P^\circ$ ; La reacción procede hacia la formación de los reactantes hasta alcanzar el equilibrio químico.
- Si  $Q_P = K_P^\circ$ ; La reacción está en equilibrio químico, y las presiones parciales expresadas en la ecuación 6.21, son las presiones parciales en equilibrio químico.

#### **EJEMPLO 6.4 Cálculo de $K_P^\circ$ y $\Delta G^\circ_{rxn}$ , a partir de la composición en equilibrio.**

Se introducen 0.1500 moles de  $O_{2(g)}$  en un recipiente al que previamente se le hace vacío, y se alcanza el equilibrio químico a 3700 K y 895 torr de presión. A esas condiciones se encuentra que 0.1027 moles de oxígeno atómico gaseoso  $O_{(g)}$ .

Calcule  $K_P^\circ$  y  $\Delta G^\circ_{rxn}$  para la siguiente reacción  $O_{2(g)} \rightleftharpoons 2O_{(g)}$  a 3700K.

#### **Solución.**

Para calcular la constante de equilibrio termodinámica,  $K_P^\circ$ , primero se debe calcular las presiones parciales del oxígeno atómico y el oxígeno molecular en equilibrio con la ecuación 6.9 a partir de la fracción molar y la presión total del sistema, y usar estas presiones parciales en la ecuación 6.21 para el cálculo de la constante. Luego con la ecuación 6.24 se puede calcular  $\Delta G^\circ_{rxn}$ .

Los moles en equilibrio del oxígeno atómico,  $O_{(g)}$  serán los moles iniciales, menos los que reaccionaron para formar oxígeno atómico, ya que los moles en equilibrio del oxígeno atómico,  $O_{(g)}$  son 0.1027, se puede calcular a partir de este valor, los moles que reaccionaron en la descomposición del oxígeno molecular por estequiometría:

$$n_{O_2}^{rxn} = 0.1027 \text{ mol } O_{(g)} \times \frac{1 \text{ mol } O_{2(g)}}{2 \text{ mol } O_{(g)}} = 0.05135 \text{ mol } O_{2(g)}$$

Los moles que reaccionaron de oxígeno molecular,  $n_{O_2}^{rxn}$ , para forma oxígeno atómico por descomposición, se le debe restar a los moles iniciales para saber cuántos son los moles en equilibrio:

$$n_{O_2}^{equilibrio} = n_{O_2}^{iniciales} - n_{O_2}^{rxn} = 0.10500 \text{ mol} - 0.05135 \text{ mol} = 0.05365 \text{ mol } O_{2(g)}$$

Ahora se calcula la presión parcial de cada componente en la mezcla gaseosa, pero previamente se calculan las fracciones molares y aplicar la ley de Dalton (ecuación 6.9)

$$x_{O_2}^{equilibrio} = \frac{n_{O_2}^{equilibrio}}{n_{O_2}^{equilibrio} + n_{O}^{equilibrio}} = \frac{0.05365 \text{ mol}}{0.05365 \text{ mol} + 0.1027 \text{ mol}} = \mathbf{0.3431}$$



$$x_{O}^{equilibrio} = \frac{n_{O}^{equilibrio}}{n_{O}^{equilibrio} + n_{O_2}^{equilibrio}} = \frac{0.1027 \text{ mol}}{0.1027 \text{ mol} + 0.05365 \text{ mol}} = \mathbf{0.06569}$$

$$P_{O_2} = x_{O_2}P = 0.3431 \times 895 \text{ torr} = 307.1 \text{ torr}$$

$$P_O = x_O P = 0.6569 \times 895 \text{ torr} = 587.9 \text{ torr}$$

Teniendo las presiones parciales en equilibrio, se usa la ecuación 6.21 para el cálculo de la constante de equilibrio:

$$K_P^\circ = \frac{\left(\frac{P_O}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)} = \frac{\left(\frac{587.9 \text{ torr}}{1 \text{ torr}}\right)^2}{\left(\frac{307.1 \text{ torr}}{1 \text{ torr}}\right)} = \mathbf{1125.4}$$

El valor de la constante termodinámica tan grande y positiva, quiere decir que la reacción se desplaza hacia la formación de productos en el equilibrio químico. A estas condiciones de presión y temperatura tan altas, se descompone el oxígeno molecular a oxígeno atómico.

Ahora con la ecuación 6.24 se puede calcular  $\Delta G^\circ_{rxn}$ .

$$\Delta G^\circ_{rxn} = -RT \ln K_P^\circ = -\left(8.3145 \frac{J}{\text{mol} \cdot K}\right) (3700 \text{ K}) \ln(1125.4) = \mathbf{-216.1 \text{ kJ/mol}}$$

El resultado resalta que la reacción hacia la descomposición del oxígeno es espontánea, pues tiene un valor negativo de energía de *Gibbs* muy grande.

### Constante de equilibrio termodinámica en términos de fracción molar $K_x^\circ$ , y concentración molar, $K_C^\circ$

La constante de equilibrio termodinámica también se puede expresar en términos de fracción molar,  $K_x^\circ$ , y en términos de molaridad,  $K_C^\circ$ .

Si la constante de equilibrio  $K_P$ , se expresa cuando las presiones parciales están en equilibrio:

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D^{eq}}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B^{eq}}{P^\circ}\right)^b} \quad (6.27)$$

Podemos usar la ley de Dalton para reemplazar la presión parcial de cada componente de la mezcla gaseosa, en términos de la fracción molar (ecuación 6.9)

$$K_P = \frac{\left(\frac{x_C^{eq} P}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{x_D^{eq} P}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{x_A^{eq} P}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{x_B^{eq} P}{P^\circ}\right)^b} = \frac{(x_C^{eq})^c (x_D^{eq})^d}{(x_A^{eq})^a (x_B^{eq})^b} \times \frac{\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^b} = K_x \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{c+d-a-b} \quad (6.28)$$

De manera que la constante de equilibrio termodinámica  $K_x^\circ$ , está en términos de fracciones molares en equilibrio:

$$K_x = \frac{(x_C^{eq})^c (x_D^{eq})^d}{(x_A^{eq})^a (x_B^{eq})^b} \quad (6.29)$$

Y la relación entre la constante de equilibrio en términos de presiones  $K_P^\circ$  y la constante termodinámica en términos de fracción molar,  $K_x^\circ$ , sale a partir de la ecuación 6.28.

$$K_P = K_x \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta n} \quad (6.30)$$

Donde  $\Delta n$ , es la diferencia entre los moles de gas de productos, menos los moles de gas de los reactantes. La relación entre las constantes también se puede expresar despejando  $K_x^\circ$ :

$$K_x = K_P \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{-\Delta n} \quad (6.31)$$

La constante de equilibrio termodinámica en términos de molaridad,  $K_C^\circ$  también se demuestra a partir de la ecuación 6.27, teniendo en cuenta que las presiones parciales allí descritas son de gases ideales, y se utiliza la ecuación de estado para remplazarla:  $P_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT$ , donde  $C_i$  es la concentración molar del gas. Reemplazando en la ecuación 6.27:

$$K_P = \frac{\left( \frac{P_C^{eq}}{P^\circ} \right)^c \left( \frac{P_D^{eq}}{P^\circ} \right)^d}{\left( \frac{P_A^{eq}}{P^\circ} \right)^a \left( \frac{P_B^{eq}}{P^\circ} \right)^b} = \frac{\left( \frac{C_C RT}{P^\circ} \right)^c \left( \frac{C_D RT}{P^\circ} \right)^d}{\left( \frac{C_A RT}{P^\circ} \right)^a \left( \frac{C_B RT}{P^\circ} \right)^b} = \frac{(C_C^{eq})^c (C_D^{eq})^d}{(C_A^{eq})^a (C_B^{eq})^b} \times \frac{\left( \frac{RT}{P^\circ} \right)^c \left( \frac{RT}{P^\circ} \right)^d}{\left( \frac{RT}{P^\circ} \right)^a \left( \frac{RT}{P^\circ} \right)^b} = K_C \left( \frac{RT}{P^\circ} \right)^{c+d-a-b}$$

De manera que la constante de equilibrio termodinámica  $K_C^\circ$ , está en términos de molaridad en equilibrio:

$$K_C = \frac{(C_C^{eq})^c (C_D^{eq})^d}{(C_A^{eq})^a (C_B^{eq})^b} \quad (6.32)$$

Y la relación entre la constante de equilibrio en términos de presiones  $K_P^\circ$  y la constante termodinámica en términos de molaridad,  $K_C^\circ$ , será:

$$K_P = K_C \left( \frac{RT}{P^\circ} \right)^{\Delta n} \quad (6.33)$$

Donde  $\Delta n$ , nuevamente es la diferencia entre los moles de gas de productos, menos los moles de gas de los reactantes. La relación entre las constantes también se puede expresar despejando  $K_C^\circ$ :

$$K_C = K_P \left( \frac{RT}{P^\circ} \right)^{-\Delta n} \quad (6.34)$$

### Dependencia de la constante termodinámica de equilibrio, $K_P$ con la Temperatura.

La ecuación 6.22, expresa que la temperatura,  $T$ , es función exponencial de la constante termodinámica de equilibrio,  $K_P(T)$ . Pero, ¿cómo comprender esta dependencia de la constante termodinámica con la temperatura?. Utilizando la ecuación “primitiva” de *Gibbs-Helmholtz*:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = - \frac{d \left( \frac{\Delta G^\circ_{rxn}}{RT} \right)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{rxn}}{RT^2} \quad (6.35)$$

Se puede integrar la ecuación 6.35 para calcular la constante termodinámica,  $K_P(T_2)$ , a partir del valor de la constante,  $K_P(T_1)$ , es decir, vamos a llamar al estado 1, el estado de referencia a condiciones estándar:  $K_P(T_1) = K^\circ_P(T_1)$ , donde  $T_1$ , es la temperatura de referencia (298.15 K), referencia en la cual podemos encontrar tabulados los valores de  $\Delta G^\circ_f$  en literatura.

$$\int_{K_P^\circ(298.15 \text{ K})}^{K_P(T_2)} d \ln K_P = - \frac{1}{R} \int_{298.15 \text{ K}}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ_{rxn}}{T^2} dT \quad (6.36)$$

Si el intervalo de temperaturas de la integral no es muy grande, se puede aproximar a que  $\Delta H^\circ_{rxn}$  es constante en ese intervalo de temperaturas, a pesar que no es así. La ley de *Kirchhoff* (ecuación 3.11) relaciona la variación de la entalpía con la temperatura, donde comprobamos previamente que hay variaciones significativas si no estudiamos esta dependencia.

Primero hagamos esa suposición para sacar la variación de la entalpía de reacción de la ecuación 6.36:

$$\ln K_P(T_2) - \ln K^\circ_P(T^\circ) = - \frac{\Delta H^\circ_{rxn}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T^\circ} \right) \quad (6.37)$$

En algunos libros la ecuación 6.37 se conoce como la ecuación de *van 't Hoff*, con la cual se puede calcular la constante termodinámica de equilibrio a diferentes temperaturas, encontrando  $K_P(T_2)$ . En esta ecuación  $T^\circ = 298.15 \text{ K}$ , por tanto la ecuación queda expresada de la siguiente manera:

$$\ln K_P(T_2) = \ln K^\circ_P(298.15 \text{ K}) - \frac{\Delta H^\circ_{rxn}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right) \quad (6.38)$$

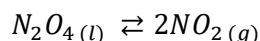
Donde el término  $\ln K^\circ_P(298.15 \text{ K})$ , ya lo conocemos a partir de la ecuación 6.25. Ahora se puede reemplazar  $\ln K_P^\circ = - \frac{\Delta G^\circ_{rxn}}{RT}$ , en la ecuación 6.38:

$$\ln K_P(T_2) = - \frac{\Delta G^\circ_{rxn}}{RT^\circ} - \frac{\Delta H^\circ_{rxn}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right) \quad (6.39)$$

Entonces es fácil usar esta ecuación, porque los valores de  $\Delta G^\circ_{rxn}$  y  $\Delta H^\circ_{rxn}$ , los calculamos a partir de los datos tabulados a condiciones estándar, como se muestra en el siguiente ejemplo.

### EJEMPLO 6.6 Cálculo de $K_P(T_2)$ , a partir de $\Delta H^\circ_{rxn}$ y $\Delta G^\circ_{rxn}$

Calcule  $K_P$  a 550 K para la siguiente reacción química:



Suponga que la variación de la entalpía de reacción,  $\Delta H^\circ_{rxn}$ , es independiente de la temperatura, en éste intervalo.

### Solución.

Para esta reacción química debemos buscar los datos tabulados de  $\Delta H^\circ_f$  y  $\Delta G^\circ_f$ , (Anexo 3), y de esa manera calcular los valores de  $\Delta H^\circ_{rxn}$  y  $\Delta G^\circ_{rxn}$ , y reemplazarlos en la ecuación 6.39:

Aplicando la ecuación 3.2 para el cálculo de la entalpía de reacción a condiciones estándar,  $\Delta H^\circ_{rxn}$  para la reacción:  $N_2O_4(l) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

$$\Delta H^\circ_{rxn} = 2\Delta_f H^\circ(NO_2(g)) - \Delta_f H^\circ(N_2O_4(l))$$

$$\Delta H^\circ_{rxn} = 2\left(33.2 \times 10^3 \frac{J}{mol}\right) - \left(-19.5 \times 10^3 \frac{J}{mol}\right) = 85.9 \times 10^3 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta G^\circ_{rxn} = 2\Delta_f G^\circ(NO_2(g)) - \Delta_f G^\circ(N_2O_4(l))$$

$$\Delta G^\circ_{rxn} = 2\left(51.3 \times 10^3 \frac{J}{mol}\right) - \left(97.5 \times 10^3 \frac{J}{mol}\right) = 5.1 \times 10^3 \frac{J}{mol}$$

Teniendo estas dos funciones de estado a condiciones estándar, ahora se aplica la ecuación 6.39:

$$\ln K_p(T_2) = -\frac{\left(5.1 \times 10^3 \frac{J}{mol}\right)}{RT^\circ} - \frac{\left(85.9 \times 10^3 \frac{J}{mol}\right)}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298.15 K}\right)$$

En esta ecuación R, es la constante universal de los gases ideales, que se puede expresar como  $R = 8.3145 \frac{J}{mol \cdot K}$ , para cancelar las unidades de energía de kilo Joule de la energía libre de Gibbs y la entalpía:

$$\ln K_p(550 K) = -\frac{\left(5.1 \times 10^3 \frac{J}{mol}\right)}{\left(8.3145 \frac{J}{mol \cdot K}\right)(298.15 K)} - \frac{\left(85.9 \times 10^3 \frac{J}{mol}\right)}{\left(8.3145 \frac{J}{mol \cdot K}\right)} \left(\frac{1}{550 K} - \frac{1}{298.15 K}\right)$$

$$\ln K_p(550 K) = 13.81$$

$$K_p(550 K) = e^{13.81} = 9.944 \times 10^5$$

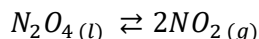
La constante termodinámica es muy grande, calculemos la constante a la temperatura de referencia, con la ecuación 6.26:

$$K_p^\circ = e^{-\frac{\Delta G^\circ_{rxn}}{RT}} = e^{-\frac{\left(5.1 \times 10^3 \frac{J}{mol}\right)}{\left(8.3145 \frac{J}{mol \cdot K}\right)(298.15 K)}} = 0.1278$$

La constante termodinámica es mucho más pequeña a 298.15 K, que a 550 K:  $K_p^\circ(298.15 K) \ll K_p(550 K)$ . Esto ocurre cuando la reacción es endotérmica, como en este ejemplo ( $\Delta H^\circ_{rxn} = 85.9 \times 10^3 \frac{J}{mol}$ ). En éstos casos la constante termodinámica aumenta con incrementos de temperatura, pero si la reacción es exotérmica tiene el efecto contrario, un calentamiento genera una disminución de la constante termodinámica,  $K_p$ .

**EJEMPLO 6.7 Cálculo de  $K_P(T_2)$ , cuando  $\Delta H^\circ_{rxn}$  es dependiente de la temperatura.**

Calcule  $K_P$  a 550 K para la siguiente reacción química:



Suponga que la variación de la entalpía de reacción,  $\Delta H^\circ_{rxn}$ , es dependiente de la temperatura mediante la ecuación 6.36:

$$\int_{K_P^\circ(T^\circ)}^{K_P(T_2)} d \ln K_P = -\frac{1}{R} \int_{T^\circ}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ_{rxn}}{T^2} dT$$

Donde la variación de la entalpía de reacción viene dada por la ley de Kirchhoff (ecuación 3.12):

$$\Delta H^\circ_{rxn}(T_2) = \Delta H^\circ_{rxn}(T^\circ) + \Delta C^\circ_P(T - T^\circ)$$

Donde  $\Delta C^\circ_P$ , se calcula como cualquier variación de función de estado en una reacción química a condiciones estándar (ecuación 3.13):

$$\Delta C^\circ_P = \sum_{\text{Productos}} \nu C^\circ_P - \sum_{\text{Reactivos}} \nu C^\circ_P$$

**Solución.**

Es el mismo ejercicio del ejemplo 6.6, pero con el parámetro de la dependencia de la entalpía con la temperatura. Se debe reemplazar la ley de *Kirchhoff* en la ecuación 6.36 e integrar:

$$\int_{K_P^\circ(T^\circ)}^{K_P(T_2)} d \ln K_P = -\frac{1}{R} \int_{T^\circ}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ_{rxn}(T^\circ) + \Delta C^\circ_P(T - T^\circ)}{T^2} dT \quad (6.40)$$

$$\int_{K_P^\circ(T^\circ)}^{K_P(T_2)} d \ln K_P = -\frac{1}{R} \int_{T^\circ}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ_{rxn}(T^\circ)}{T^2} dT - \frac{1}{R} \int_{T^\circ}^{T_2} \frac{\Delta C^\circ_P}{T} dT + \frac{1}{R} \int_{T^\circ}^{T_2} \frac{\Delta C^\circ_P(T^\circ)}{T^2} dT$$

$$\ln K_P(T_2) - \ln K_P^\circ(T^\circ) = -\frac{\Delta H^\circ_{rxn}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T^\circ} \right) + \frac{\Delta C^\circ_P}{R} \ln \frac{T}{T^\circ} + \frac{\Delta C^\circ_P T^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T^\circ} \right)$$

$$\ln K_P(T_2) = \ln K_P^\circ(T^\circ) - \frac{\Delta H^\circ_{rxn}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T^\circ} \right) + \frac{\Delta C^\circ_P}{R} \ln \frac{T}{T^\circ} + \frac{\Delta C^\circ_P T^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T^\circ} \right) \quad (6.41)$$

$$\ln K_P(T_2) = -\frac{\Delta G^\circ_{rxn}}{RT^\circ} - \frac{\Delta H^\circ_{rxn}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T^\circ} \right) + \frac{\Delta C^\circ_P}{R} \ln \frac{T}{T^\circ} + \frac{\Delta C^\circ_P T^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T^\circ} \right) \quad (6.42)$$

Del ejemplo 6.6 se conocía  $\Delta H^\circ_{rxn}$  y  $\Delta G^\circ_{rxn}$ , pero se debe calcular entonces la variación de las capacidades caloríficas con los datos tabulados:

$$\Delta C^\circ_P = 2C^\circ_P(NO_2(g)) - C^\circ_P(N_2O_4(l)) = 2 \left( 37.2 \frac{J}{mol \cdot K} \right) - \left( 142.7 \frac{J}{mol \cdot K} \right) = -68.3 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Ya se puede reemplazar todas estas funciones de estado en la ecuación 6.42:

$$\ln K_P(550 K) = 13.81 - \frac{68.3 \frac{J}{mol \cdot K}}{\left( 8.3145 \frac{J}{mol \cdot K} \right)} \ln \frac{550 K}{298.15 K} - \frac{\left( 68.3 \frac{J}{mol \cdot K} \right) (298.15 K)}{\left( 8.3145 \frac{J}{mol \cdot K} \right)} \left( \frac{1}{550 K} - \frac{1}{298.15 K} \right)$$

$$\ln K_p(550 K) = 13.81 - 5.030 + 3.762 = 12.54$$

$$K_p(550 K) = e^{12.54} = \mathbf{2.798 \times 10^5}$$

La diferencia entre el resultado del ejemplo 6.6 y 6.7 es notorio, la constante termodinámica de equilibrio haciendo el cálculo completo con la ley de *Kirchhoff* es más pequeña que haciendo el cálculo con la ecuación 6.39, aunque es una aproximación válida. Para cálculos muy exactos se recomienda tener en cuenta las capacidades caloríficas de las sustancias puras, es decir, integrando la ecuación 6.40.

### Avance de reacción, $\xi$ ,

En las reacciones químicas que ocurren en un sistema cerrado, la variación de energía libre de *Gibbs* depende de la composición de las sustancias, con lo cual se definió el potencial químico con la ecuación 6.5 al inicio de esta guía:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$

La variación de la energía libre de *Gibbs* con los cambios en la composición se puede seguir con otra propiedad termodinámica, que se denomina **avance de reacción,  $\xi$** . Y se puede entender como una medida del progreso de una reacción química en particular. Si la cantidad de moles iniciales de una reacción química,  $n_0$ , en un tiempo inicial  $t = 0$ , se transforman con el tiempo en productos, y así mismo se conserva cierta cantidad de moles,  $n_t$ , en un tiempo final, entonces el avance de reacción se expresa en términos de estas cantidades de moles:

$$\xi = \frac{(n_t - n_0)}{\nu} \quad (6.43)$$

Donde  $\nu$ , es el coeficiente estequiométrico de las especies en una reacción química, tendrá valor negativo cuando se calcula el avance de reacción a partir de los reactantes, y positivo cuando se calcula a partir de los productos.

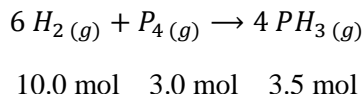
El avance de reacción también se puede definir en términos de especies en equilibrio. El **avance de reacción en equilibrio,  $\xi^{eq}$** , se puede entender como una medida del progreso de una reacción que alcanza el equilibrio en un tiempo determinado. Si la cantidad de moles iniciales de una reacción química,  $n_0$ , en un tiempo inicial  $t = 0$ , se transforman con el tiempo en productos, y así mismo se conserva cierta cantidad de moles,  $n_{eq}$ , cuando alcanza el equilibrio químico, entonces el avance de reacción en equilibrio, se expresa en términos de estas cantidades de moles:

$$\xi^{eq} = \frac{(n_{eq} - n_0)}{\nu} \quad (6.44)$$

Los posibles valores numéricos del avance de reacción dependen de la estequiometría de la reacción química, de las condiciones iniciales o composición inicial, pero su valor tendrá el mismo valor sin importar que especie química se utilice para realizar el cálculo como se muestra en el siguiente ejemplo. Las unidades del **avance de reacción,  $\xi$** , según la ecuación 6.43 y 6.44 es el mol. Por tanto, el avance de reacción es una medida indirecta del progreso de la reacción, pero una medida indirecta cuantitativa.

### EJEMPLO 6.8. Cálculo del avance de reacción, $\xi$ , en una reacción química particular.

La siguiente reacción química se lleva a cabo con los moles iniciales mostrados a continuación:



Calcule  $\xi$ , si todo el  $P_4 (g)$  reacciona para formar productos y demuestre que sin importar que especie se escoja para realizar el cálculo, el avance de reacción es el mismo.

#### Solución

Se usa la ecuación 6.43 para calcular el avance de reacción,  $\xi$ , que no está en equilibrio. Primero se debe calcular los moles finales,  $n_t$ , una vez finalizada la reacción química. Primero se hace el cálculo con  $P_4 (g)$ , y después con  $PH_3 (g)$ , para comprobar que dé el mismo resultado.

$n_{t,P_4} = 0$ , ya que en el caso del fósforo que reacciona completamente, los moles finales son cero.

$$\xi_{P_4} = \frac{(n_{t,P_4} - n_{0,P_4})}{\nu_{P_4}} = \frac{0 \text{ mol} - 3.0 \text{ mol}}{-1} = 3.0 \text{ mol}$$

El avance de reacción  $\xi$  para esta reacción da 3.0 mol, y es positivo. Como lo indica la reacción química, el avance de reacción expresa que se van a consumir los 3.0 moles de  $P_4$  hacia la derecha de la reacción química (hacia los productos) hasta que se consuma totalmente.

Ahora con fosfina,  $PH_3 (g)$ , donde sabemos los moles iniciales  $n_{0,PH_3} = 3.5 \text{ mol}$ . Pero los moles finales de la fosfina se calculan con estequiometría, teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos.

$$n_{rxn,PH_3} = (3.0 \text{ mol } P_4) \left( \frac{4 \text{ mol } PH_3}{1 \text{ mol } P_4} \right) = 12 \text{ mol } P_4$$

Entonces los moles finales de fosfina, serán los moles de reacción más los moles iniciales:

$$n_{t,PH_3} = n_{rxn,PH_3} + n_{0,PH_3} = 12 \text{ mol} + 3.5 \text{ mol} = 15.5 \text{ mol}$$

$$\xi_{PH_3} = \frac{(n_{t,PH_3} - n_{0,PH_3})}{\nu_{PH_3}} = \frac{15.5 \text{ mol} - 3.5 \text{ mol}}{4} = 3.0 \text{ mol}$$

Tenga en cuenta que el coeficiente estequiométrico de la fosfina es 4, y es positivo porque está en los productos. El resultado del avance de reacción es el mismo sin importar que especie química de la reacción, se utilice para realizar su cálculo:  $\xi = \xi_{P_4} = \xi_{PH_3} = 3.0 \text{ mol}$ . Por tanto, el cálculo del avance de reacción es una forma consistente de seguir una reacción química.

#### **Avance de reacción, $\xi$ y energía libre de Gibbs.**

Cuando está ocurriendo una reacción química, la cantidad de moles de la  $i$ -ésima especie varía con el transcurso del tiempo, pero en termodinámica interesan los cambios infinitesimales,  $dn_i$ . Estos cambios infinitesimales en la composición se pueden relacionar con el grado de avance de reacción mediante la ecuación 6.43:

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (6.45)$$

De manera que las variaciones infinitesimales en la composición, afectan directamente la energía libre de *Gibbs*,  $dG$ . Reemplazando la ecuación 6.45 en la ecuación 6.6:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_A,n_B,n_C} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_A,n_B,n_C} dP + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad (6.46)$$

De otro modo, también se expresa la cuarta ecuación de *Gibbs* con la sumatoria, a partir de la ecuación 5.20:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad (6.47)$$

Recordemos que la mayoría de reacciones químicas son a presión y temperatura constantes,  $dP = 0$  y  $dT = 0$ . Por supuesto, las ecuaciones 6.46 y 6.47 se reducen a:

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad (6.48)$$

Donde cabe recordar que  $\mu_i$  es el potencial químico,  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico y  $d\xi$  es la variación infinitesimal del grado de avance de reacción. Si se reorganiza la ecuación 6.48 se puede llegar a obtener otra derivada parcial en términos de avance de reacción:

$$\frac{dG}{d\xi} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \mu_i \nu_i \quad (6.49)$$

A partir de esta ecuación se da otra definición de equilibrio químico, pero en términos de avance de reacción. La ecuación 6.23 definía que un sistema en equilibrio químico cumple:  $\Delta G_{rxn} = 0$ , a temperatura y presión constantes. Relacionando esta afirmación con la ecuación 6.49:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} \equiv \Delta G_{rxn} = \sum_i \mu_i \nu_i = 0; \text{ En el equilibrio químico.} \quad (6.50)$$

Entonces, para cierto grado de avance de reacción, la energía libre total de un sistema alcanza un valor mínimo, que según la derivada parcial de la ecuación 6.50, ese mínimo en la función  $G$  vs  $\xi$ , se establece el equilibrio químico. Ya que las derivadas parciales en sus puntos máximos y en sus puntos mínimos son igual a cero. La figura 6.1 muestra el punto mínimo de la función, donde se define el equilibrio químico, es decir donde la derivada parcial  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$ . En análisis termodinámicos generalmente no nos topamos con valores máximos de este tipo de funciones.



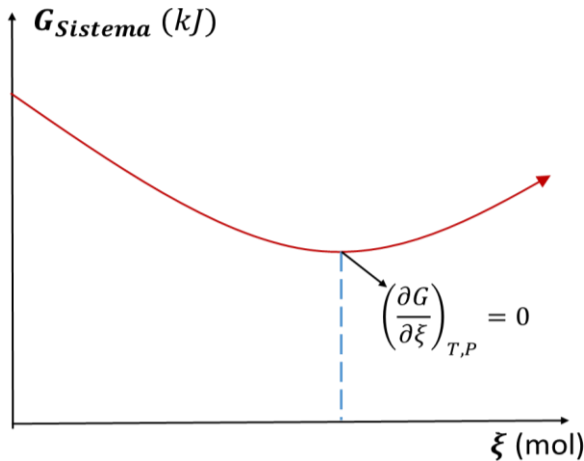


Figura 6.1. Durante el curso de una reacción química y a través del avance de reacción, la energía libre de Gibbs del sistema alcanza un valor mínimo, donde se encuentra en equilibrio químico.

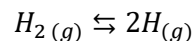
Con esta definición de equilibrio químico, entonces se puede hablar de la espontaneidad de las reacciones químicas en términos de derivadas parciales. De antemano ya se sabe que una reacción química es espontánea en la dirección como esté escrita la reacción, si  $\Delta G^{\circ}_{rxn} < 0$ . Dado simpleza de esta definición, es necesario concluir que:

- Si  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} < 0$ ; La reacción procede espontáneamente hacia la formación de productos.
- Si  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} > 0$ ; La reacción procede espontáneamente hacia la formación de reactantes.
- Si  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$ ; El sistema está en equilibrio y no hay dirección de cambio espontáneo.

### Expresión de la constante de equilibrio, $K_P$ , en términos del grado de avance de reacción en equilibrio, $\xi^{eq}$ .

La ecuación 6.27 describe que la constante de equilibrio termodinámica,  $K_P$ , se expresa en términos de las presiones parciales en equilibrio en un sistema gaseoso. En esta sección se describirá como expresar esta constante pero en términos del avance de reacción en equilibrio  $\xi^{eq}$ .

Un ejemplo sencillo es estudiar la disociación de un enlace covalente, por ejemplo, la disociación de una mol hidrógeno molecular a dos moles de hidrógeno atómico:



Es indispensable saber hacer cálculos en el equilibrio, tema visto en cursos de química básica.

Para este ejemplo vamos a disponer de  $n_0$ , moles iniciales de hidrógeno molecular  $H_{2(g)}$ , y los introducimos en un recipiente cerrado a una temperatura lo suficientemente alta para que ocurra la disociación del enlace covalente, y alcance el equilibrio químico, punto en el cual  $\Delta G^{\circ}_{rxn} = 0$ .

En este punto se puede deducir una ecuación para este proceso de disociación, tabulando los datos y expresando todo en términos de presiones parciales. Construyamos una tabla, como cuando estudiábamos equilibrio químico en un curso de química básica los primeros semestres de ingeniería:

	$H_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_{(g)}$	
Moles iniciales	$n_0$	$0$
Moles en equilibrio	$n_0 - \xi^{eq}$	$2 \xi^{eq}$
Fración molar en equilibrio, $x_i = \text{mol } i / \text{moles totales}$	$\frac{(n_0 - \xi^{eq})}{(n_0 + \xi^{eq})}$	$\frac{2 \xi^{eq}}{(n_0 + \xi^{eq})}$
Presión parcial en equilibrio $P_i = x_i P$	$\frac{(n_0 - \xi^{eq})}{(n_0 + \xi^{eq})} P$	$\frac{2 \xi^{eq}}{(n_0 + \xi^{eq})} P$

Luego la constante termodinámica de equilibrio,  $K_p$ , para la disociación del hidrógeno:

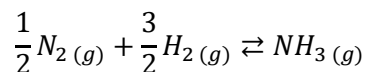
$$K_p = \frac{\left(\frac{P_H^{eq}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{H_2}^{eq}}{P^\circ}\right)} = \frac{\left[\left(\frac{2\xi^{eq}}{n_0 + \xi^{eq}}\right) \frac{P}{P^\circ}\right]^2}{\left[\frac{n_0 - \xi^{eq}}{n_0 + \xi^{eq}}\right] \frac{P}{P^\circ}} = \frac{4\xi^{eq^2}}{(n_0 + \xi^{eq})(n_0 - \xi^{eq})} \frac{P}{P^\circ}$$

$$K_p = \frac{4\xi^{eq^2}}{(n_0)^2 - (\xi^{eq})^2} \frac{P}{P^\circ} \quad (6.51)$$

La ecuación relaciona la constante termodinámica de equilibrio,  $K_p$ , en términos de grado de avance de reacción en equilibrio,  $\xi^{eq}$ , moles iniciales del reactante,  $n_0$ , y la presión total del sistema,  $P$ .

### EJEMPLO 6.9. $K_p$ en términos $\xi$ .

En un recipiente cerrado hay 2.00 moles de  $N_2$  y 6.00 moles de  $H_2$ , que alcanzan el equilibrio químico a 20.0 bar y 750 K, para la siguiente reacción en fase gaseosa, para la producción industrial de amoníaco a nivel industrial:



- Calcule  $K_p$  a 750 K
- Obtenga una expresión que relacione la constante termodinámica  $K_p$ , con el avance de reacción en el equilibrio  $\xi^{eq}$
- Calcule el número de moles de cada especie presente en el equilibrio (use una solución numérico o un *solver* en calculadora)

### Solución

- Con la ecuación 6.42 se calcula la constante termodinámica a 750 K, y después se debe hacer un cálculo en el equilibrio química para expresar dicha constante en términos de avance de reacción, tal como se procesó para llegar a la ecuación 6.51. Con el uso de las tablas primero calculamos las variaciones de entalpía y energía libre *Gibbs*:

$$\Delta H^\circ_{rxn} = \Delta_f H^\circ(NH_3(g)) = -45.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G^\circ_{rxn} = \Delta_f G^\circ(NH_3(g)) = -16.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\ln K_p(T_2) = -\frac{\Delta G^\circ_{rxn}}{RT^\circ} - \frac{\Delta H^\circ_{rxn}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T^\circ} \right)$$

$$\ln K_p(750K) = -\frac{\left(-16.5 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)}{\left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (298.15 \text{ K})} - \frac{\left(85.9 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)}{\left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)} \left( \frac{1}{750K} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right)$$

$$\ln K_p(750K) = -4.4994$$

$$K_p(750K) = e^{-4.4994} = \mathbf{1.11 \times 10^{-2}}$$

- b. Para la deducción de la constante termodinámica se debe hacer un cálculo de equilibrio químico, con los datos iniciales:

	$\frac{1}{2} N_2(g)$	+	$\frac{3}{2} H_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$NH_3(g)$
Moles iniciales	2.00		6.00		0
Moles en equilibrio	$2.00 - \xi^{eq}$		$6.00 - 3 \xi^{eq}$		$2 \xi^{eq}$
Fracción molar en equilibrio, $x_i = \text{mol } i / \text{moles totales}$	$\frac{2.00 - \xi^{eq}}{8.00 - 2 \xi^{eq}}$		$\frac{6.00 - 3 \xi^{eq}}{8.00 - 2 \xi^{eq}}$		$\frac{2 \xi^{eq}}{8.00 - 2 \xi^{eq}}$
Presión parcial en equilibrio $P_i = x_i P$	$\frac{2.00 - \xi^{eq}}{8.00 - 2 \xi^{eq}} P$		$\frac{6.00 - 3 \xi^{eq}}{8.00 - 2 \xi^{eq}} P$		$\frac{2 \xi^{eq}}{8.00 - 2 \xi^{eq}} P$

Luego la constante termodinámica de equilibrio,  $K_p$ , para la síntesis de amoníaco:

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}^{eq}}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{P_{N_2}^{eq}}{P^\circ}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P_{H_2}^{eq}}{P^\circ}\right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{\left(\frac{2 \xi^{eq}}{8 - 2 \xi^{eq}}\right) \frac{P}{P^\circ}}{\left(\left(\frac{2.00 - 2 \xi^{eq}}{8 - 2 \xi^{eq}}\right) \frac{P}{P^\circ}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\left(\frac{8.00 - 2 \xi^{eq}}{8 - 2 \xi^{eq}}\right) \frac{P}{P^\circ}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

- c. Con un programa de ajuste o un solver se resuelve la ecuación, si  $P = 20 \text{ bar}$ .

$$d. K_p = \frac{\left(\frac{2 \xi^{eq}}{8 - 2 \xi^{eq}}\right) 20}{\left(\left(\frac{2.00 - 2 \xi^{eq}}{8 - 2 \xi^{eq}}\right) 20\right)^{\frac{1}{2}} \left(\left(\frac{8.00 - 2 \xi^{eq}}{8 - 2 \xi^{eq}}\right) 20\right)^{\frac{3}{2}}} = 1.11 \times 10^{-2}$$

Se despeja de esta relación el avance de reacción,  $\xi^{eq} = \mathbf{0.241 \text{ mol}}$ , y los moles en equilibrio según el cálculo son: 1.76 moles de  $N_2$ , 5.28 moles de  $H_2$  y 0.48 mol de  $NH_3$

