

Acerca de la moderación y los sistemas abiertos en equilibrio químico

JOAN JOSEP SOLAZ-PORTOLÈS

Departamento de Química Analítica, Universitat de València

y

Centre Associat UNED-València, España.

JUAN QUÍLEZ-PARDO

CEPde Godella-Departamento de Química Orgánica

Universitat de València. València, España.

Recibido el 26 de enero de 1996; aceptado el 18 de junio de 1996

RESUMEN. En este trabajo se cuestiona la validez de la regla de la moderación en términos de fracciones molares en los sistemas abiertos en equilibrio químico. Se demuestra, además, que dichos sistemas moderan siempre la variación de la concentración molar de cualquier componente activo del mismo y que, por tanto, el principio de Le Chatelier se aplica como un teorema de moderación en términos de las concentraciones molares.

ABSTRACT. In this paper, the validity of the rule of the moderation of molar fractions for equilibrium displacements in open systems is questioned. Moreover, it is shown that moderation is guaranteed in terms of molar concentration by such systems. Thus, the Le Chatelier's principle can always be applied as a theorem of moderation of molar concentrations.

PACS: 01.40.Gm; 82.60.Hc; 82.60.Lf

1. INTRODUCCIÓN

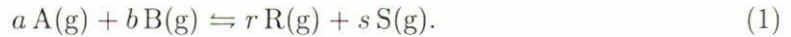
En un trabajo anterior aparecido recientemente en esta revista [1] proporcionábamos ejemplos de perturbación del equilibrio químico, donde el principio de Le Chatelier, en su formulación cualitativa, no daba respuesta satisfactoria en la previsión del desplazamiento del sistema. No obstante, de acuerdo con Glansdorff y Prigogine [2], dicho principio puede seguir aplicándose con éxito cuando se le considera como un teorema de moderación de las variables intensivas que caracterizan a un sistema en equilibrio químico. Una revisión de las distintas formulaciones cuantitativas del principio puede encontrarse en la revisión histórica del principio realizada por Quílez [3].

Así, puede encontrarse en la bibliografía [4-7] que los sistemas abiertos en equilibrio químico moderan las variaciones producidas en la fracción molar de cualesquiera de los componentes activos del mismo. No obstante, en ningún caso se advierte que la fracción molar podría *no moderarse* cuando la alteración de la composición del sistema se realiza a volumen y temperatura constantes.

En el presente artículo, estudiaremos la moderación de la fracción molar y la concentración molar (molaridad) en la modificación de las cantidades de componentes activos del sistema, tanto a presión y temperatura constantes como a volumen y temperatura constantes. Este análisis nos permitirá constatar que no siempre se moderan las fracciones molares en los sistemas abiertos en equilibrio químico y, en cambio, siempre se produce moderación de la concentración molar en estos mismos sistemas.

2. MODERACIÓN DE LAS FRACCIONES MOLARES

Tomemos el caso genérico de la adición de un producto, R(g), al equilibrio de gases ideales representado por la siguiente ecuación:



Si tras la adición de una cantidad infinitesimal “ da ” mol de R(g) no hubiera desplazamiento del equilibrio, la variación de su fracción molar ($X_R = n_R/n$, $n = n_A + n_B + n_R + n_S$) podría expresarse como

$$\frac{dX'_R}{X_R} = \frac{dn_R}{n_R} - \frac{dn}{n} = da \left(\frac{1}{n_R} - \frac{1}{n} \right). \quad (2)$$

En cambio, si la adición comporta desplazamiento del equilibrio, la variación de la cantidad de sustancia de R(g) puede ser atribuida a dos causas: a la variación en el grado de avance de la reacción ($d\xi$) y al incremento provocado por la transferencia de materia (da). Por consiguiente tendremos

$$dn_R = da + r d\xi, \quad (3)$$

$$dn = da + \Delta\nu d\xi, \quad (4)$$

donde $\Delta\nu = r + s - (a + b)$.

Haciendo uso de las Ecs. (3) y (4), la variación de la fracción molar de R cuando hay desplazamiento puede venir dada por

$$\frac{dX_R}{X_R} = \frac{dn_R}{n_R} - \frac{dn}{n} = da \left(\frac{1}{n_R} - \frac{1}{n} \right) + d\xi \left(\frac{r}{n_R} - \frac{\Delta\nu}{n} \right). \quad (5)$$

Para que se produzca moderación, la diferencia entre la variación de la fracción molar de R con desplazamiento del equilibrio (dX_R) y la misma variación sin desplazamiento (dX'_R) debe ser negativa. Tal diferencia puede ser obtenida restando la Ec. (2) de la (5):

$$\frac{dX_R}{X_R} - \frac{dX'_R}{X_R} = d\xi \left(\frac{r}{n_R} - \frac{\Delta\nu}{n} \right) = \frac{d\xi}{n_R} (r - \Delta\nu X_R). \quad (6)$$

2.1. Adición de R a presión y temperatura constantes

El punto de partida en estas condiciones ha de ser la función de Gibbs de reacción (potencial de Gibbs de reacción, energía libre de reacción o cambiada de signo afinidad química de reacción):

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i, \quad (7)$$

que para una mezcla de gases ideales como la representada en la Ec. (1) puede ser expresada como

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_p}{K_p^0}, \quad (8)$$

la cual nos proporciona el potencial de Gibbs de reacción en función del cociente de reacción, Q_p , definido como

$$Q_p = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \frac{n_i^{\nu_i}}{n^{\Delta\nu}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta\nu} \quad (P^0 = 1 \text{ bar}), \quad (9)$$

y de la constante de equilibrio de la reacción, K_p^0 , definida como

$$K_p^0 = \prod_i \left(\frac{P_{i,\text{equilibrio}}}{P^0} \right)^{\nu_i}. \quad (10)$$

Así pues, para nuestro equilibrio de gases ideales (1) con las oportunas sustituciones en la Ec. (8) podemos establecer que

$$\Delta_r G = RT \left[\ln \frac{n_R^r n_S^s}{n_A^a n_B^b} \left(\frac{P}{n P^0} \right)^{\Delta\nu} - \ln K_p^0 \right] \quad (P^0 = 1 \text{ bar}). \quad (11)$$

Cuando el sistema es perturbado mediante la adición de una cantidad infinitesimal “ da ” mol de R, a P y T constantes, podemos decir, mientras el sistema está en equilibrio, que

$$d(\Delta_r G) = \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_R} \right)_{P,T,n_{i \neq R}} da + \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi = 0; \quad (12)$$

en el que teniendo en cuenta que

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_R} \right)_{P,T,n_{i \neq R}} = RT \left(\frac{r}{n_R} - \frac{\Delta\nu}{n} \right), \quad (13)$$

puede obtenerse

$$\frac{d\xi}{da} = - \frac{RT}{G'' n_R} (r - X_R \Delta\nu), \quad (14)$$

donde G'' representa la derivada parcial de $\Delta_r G$ con respecto al grado de avance de la reacción que, si el equilibrio es considerado estable, es positiva (condición del mínimo en la energía libre de Gibbs, G) [8].

En primer lugar, se puede ver de esta última ecuación que el desplazamiento hacia la derecha ($d\xi > 0$) o izquierda ($d\xi < 0$) del equilibrio depende del valor de X_R (véase la Ref. [1] para un razonamiento más extenso sobre el sentido del desplazamiento). Por otra parte, sustituyendo la Ec. (14) en la (6) obtenemos

$$\frac{dX_R}{X_R} - \frac{dX'_R}{X_R} = -\frac{RT}{G'' n_R^2} (r - \Delta\nu X_R)^2 da, \quad (15)$$

que nos indica que *siempre* hay moderación en la adición de R ($da > 0$), puesto que la diferencia entre ambas variaciones de las fracciones molares es siempre negativa. Siguiendo argumentos análogos se podría demostrar la moderación de la fracción molar en la eliminación de una cantidad elemental de R.

2.2. Adición de R a volumen y temperatura constantes

En este caso, iniciaremos nuestro razonamiento con la función de Helmholtz de reacción para la mezcla reaccionante (1):

$$\Delta_r A = RT \left[\ln \frac{n_R^r n_S^s}{n_A^a n_B^b} \left(\frac{RT}{P^0 V} \right)^{\Delta\nu} - \ln K_p^0 \right] \quad (P^0 = 1 \text{ bar}). \quad (16)$$

Si añadimos una cantidad infinitesimal “ da ” mol de R(g) a nuestro sistema de gases ideales, éste pasa a un estado de equilibrio ligeramente diferente para el cual podemos establecer que

$$d(\Delta_r A) = \left(\frac{\partial \Delta_r A}{\partial n_R} \right)_{V, T, n_{i \neq R}} da + \left(\frac{\partial \Delta_r A}{\partial \xi} \right)_{V, T} d\xi = 0, \quad (17)$$

en la cual

$$\left(\frac{\partial \Delta_r A}{\partial n_R} \right)_{V, T, n_{i \neq R}} = \frac{RT r}{n_R} \quad (18)$$

y substituyendo la Ec. (18) en la (17) se deduce que

$$\frac{d\xi}{da} = -\frac{RT r}{n_R A''}, \quad (19)$$

donde A'' representa la derivada parcial de $\Delta_r A$ con respecto al grado de avance de la reacción que, como A es un mínimo en el equilibrio, es positiva.

Esta última ecuación revela que añadir productos a volumen y temperatura constantes desplaza en todos los casos el equilibrio hacia la izquierda ($d\xi < 0$). Lógicamente se puede inferir que la adición de reactivos, en esas condiciones, desplazará el equilibrio hacia la derecha ($d\xi > 0$).

Además, reemplazando la Ec. (19) en la (6) obtenemos

$$\frac{dX_R}{X_R} - \frac{dX'_R}{X_R} = -\frac{RT\tau}{A'' n_R^2} (\tau - \Delta\nu X_R) da, \quad (20)$$

a partir de la cual podemos concluir para la perturbación efectuada del equilibrio que la diferencia de variaciones de fracciones molares será negativa, esto es, habrá moderación de las fracciones molares, sólo cuando $X_R < \tau/\Delta\nu$. Por tanto, estamos en condiciones de afirmar que la regla de moderación de las fracciones molares *no es general* para los sistemas abiertos en equilibrio químico.

Así, por ejemplo, en la síntesis del amoníaco,



la aportación de gas nitrógeno a V y T constantes siempre aumenta la producción de amoníaco, pero sólo si la fracción molar de nitrógeno es menor que $\frac{1}{2}$ se modera el incremento de la fracción molar de este último gas. Es decir, que si se añade nitrógeno a la mezcla de equilibrio cuando la fracción molar del mismo es mayor que $\frac{1}{2}$, provoca un aumento secundario de la fracción molar de dicho gas.

3. MODERACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES MOLARES

3.1. Adición de R a presión y temperatura constantes

Continuando con el mismo equilibrio (1), la modificación a P y T constantes de la cantidad de producto R, implicaría que su concentración molar (molaridad)

$$c_R = \frac{n_R}{V} = \frac{n_R P}{nRT} \quad (22)$$

tuviera una variación relativa dada por

$$\frac{dc_R}{c_R} = \frac{dn_R}{n_R} - \frac{dn}{n}, \quad (23)$$

que, como se puede comprobar, es idéntica a la variación relativa que experimenta la fracción molar de R y, por consiguiente, los razonamientos utilizados con anterioridad son válidos también aquí. En definitiva, la adición de R, a P y T constantes, comporta un desplazamiento del equilibrio tal que modera el incremento de la concentración molar de R.

3.2. Adición de R a volumen y temperatura constantes

En este caso, partiendo de

$$c_R = \frac{n_R}{V} \quad (24)$$

se tiene que, para nuestras condiciones,

$$\frac{dc_R}{c_R} = \frac{dn_R}{n_R}. \quad (25)$$

Así, la variación relativa de c_R sin desplazamiento del equilibrio sería

$$\frac{dc'_R}{c_R} = \frac{dn_R}{n_R} = \frac{da}{n_R}, \quad (26)$$

y con desplazamiento

$$\frac{dc_R}{c_R} = \frac{dn_R}{n_R} = \frac{da + r d\xi}{n_R}. \quad (27)$$

Finalmente, restando la Ec. (27) menos la (26) tenemos

$$\frac{dc_R}{c_R} - \frac{dc'_R}{c_R} = \frac{r d\xi}{n_R}, \quad (28)$$

de donde si tenemos en cuenta que la adición de R(g) a V y T constantes implica que $d\xi < 0$ (véase apartado anterior) la diferencia de variaciones relativas de concentraciones molares es *siempre* negativa. Es decir, se modera siempre el incremento de la concentración molar de R(g) (y de la alteración, en general, de la concentración de cualquier componente activo del sistema).

4. DISCUSIÓN

Hemos verificado que los equilibrios químicos no moderan las modificaciones de todas las variables intensivas que lo caracterizan. En concreto, la variable intensiva fracción molar no siempre se ve moderada cuando se alteran las cantidades de algún componente activo del equilibrio a volumen y temperatura constantes. En cambio, la variable intensiva concentración molar (molaridad) se modera en dichas perturbaciones tanto cuando éstas se efectúan a volumen y temperatura constantes, como a presión y temperatura constantes.

Según esto, el principio de Le Chatelier no puede considerarse como un teorema de moderación de todas las variables intensivas que definen el equilibrio químico. Sin embargo, se puede seguir aplicando en los sistemas abiertos en equilibrio químico como una regla de moderación de las concentraciones molares.

Con todo, pensamos que didácticamente es más conveniente abordar la predicción del desplazamiento del equilibrio mediante un análisis cuantitativo a partir de los cocientes de reacción y las constantes de equilibrio [9] y, *a posteriori*, mostrar que dicho desplazamiento modera la variación de la concentración molar. Es decir, se trataría de llegar al principio de Le Chatelier tras el dominio de los aspectos cuantitativos termodinámicos [10, 11].

REFERENCIAS

1. J.J. Solaz y J. Quílez, *Rev. Mex. Fis.*, **41** (1995) 128.
2. P. Glansdorff and I. Prigogine, *Structure, Stabilité et Fluctuations*. Masson, Paris (1971).
3. J. Quílez, *Rev. Mex. Fis.*, **41** (1995) 586.
4. J. Quílez and J.J. Solaz, *Afinidad*, **51** (1994) 435.
5. J.J. Solaz, *Bull. Un. Phys.*, **87** (1993) 895.
6. F. Brénon-Audat, C. Busquet and C. Mesnil, *Thermodynamique Chimique*, Hachette, Paris (1993).
7. R.A. Alberty, *Physical Chemistry*, Wiley, Nueva York (1987).
8. G.W. Castellán, *Físicoquímica*, Addison-Wesley, México (1987).
9. I. Levine, *Físicoquímica*, McGraw-Hill Interamericana, México (1991).
10. J. Quílez and J.J. Solaz, *J. Res. Sci. Teach.*, **32** (1995) 939.
11. J. Quílez, *El principio de Le Chatelier: Un obstáculo metodológico en la enseñanza y el aprendizaje del equilibrio químico*. Tesis Doctoral. Universitat de València (1995).