

Capítulo 9

Termodinámica de las reacciones químicas

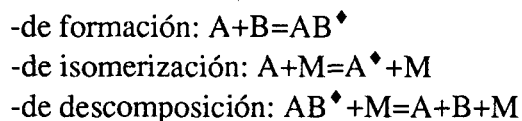
Reacciones químicas

La evolución de los sistemas termodinámicos se desarrolla a través de las interacciones entre las partículas que los componen y entre ellas y las exteriores. Normalmente la interacción no es muy energética y los procesos de relajación a que da lugar se dice que son de tipo térmico (pudiéndose incluir aquí los cambios de fase), permaneciendo invariable la cantidad de cada especie química. Pero existen otras interacciones más energéticas que llegan a romper los enlaces químicos (reacción química), desapareciendo unos y apareciendo otros. Todavía existen reacciones más energéticas, que llegan a romper los enlaces nucleares (reacciones nucleares).

Nótese que, cambiando la definición de especie química, también se pueden incluir aquí los cambios de fase, transformaciones alotrópicas, isomerización, ionización, disociación, cambios de nivel energético, etc.

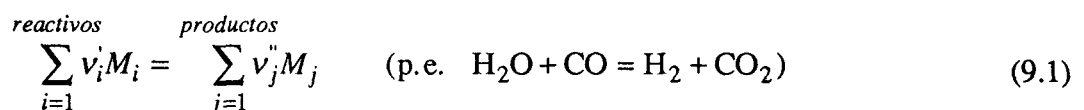
Los procesos reactivos son de particular importancia en combustión (motores térmicos, calderas, fuegos), en síntesis de materiales artificiales (metales, plásticos, cerámica y vidrio, tejidos artificiales, etc), y en general en toda la industria de productos químicos.

Tipos de reacción: Aunque a nivel microscópico basta considerar tres tipos de reacción (al menos de reacciones binarias, que son con mucho las más frecuentes):



(donde \diamond denota complejo activado) macroscópicamente se usa otra clasificación para centrar el interés práctico: reacciones de combustión, de neutralización, de reducción, etc. Atendiendo a la fase donde tienen lugar, también se clasifican en monofásicas (u homogéneas) y multifásicas (o heterogéneas).

Nomenclatura de una reacción: Cuando se escribe



se quiere especificar lo siguiente:

- 1) Qué sustancias participan directamente, representadas por las M_i y las M_j , que son las fórmulas moleculares de las especies químicas. Sea C el número total de componentes o especies químicas que participan, que será la suma de reactivos más productos más otras especies inertes que, aunque no se combinen, participan en los balances energéticos y entrópicos; a veces los sumatorios en (9.1) se extienden a todos los compuestos (desde 1 hasta C) asignando coeficientes nulos a las sustancias que no participan en uno u otro lado.
- 2) En qué proporción relativa varía la cantidad de sustancia de cada una al combinarse, representada por los v_i , que se les llama coeficientes estequiométricos. Se verá que si las M_i representan las masas molares, la ecuación (9.1) es ya un balance másico.
- 3) Cuál es la dirección de nuestro interés, representada por la posición de los símbolos; las especies a la izquierda se consideran reactivos y las especies que aparecen a la derecha se consideran productos de la reacción.

Aunque para el estudio de la cinética química es fundamental distinguir entre reactivos y productos, para el estudio general del equilibrio de los sistemas reactantes, la ecuación (9.1) puede ponerse así:

$$0 = \sum_{i=1}^C v_i M_i \quad (\text{p.e. } 0 = \text{H}_2 + \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}) \quad (9.2)$$

Aunque estas ecuaciones pueden representar el balance másico e incluso el balance energético del sistema, en realidad son relaciones de estequiometría (buena proporción), y suelen referirse en general a una descripción global del proceso, ya que p.e. para $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, se sabe que en realidad las reacciones elementales son del tipo $\text{H}_2 + \text{M} = 2\text{H} + \text{M}$, $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO} + \text{O}$, etc; es decir, aparecen y desaparecen compuestos intermedios que, aunque no influyen en el equilibrio químico final, gobiernan la velocidad de la reacción.

Grado de reacción

El grado de reacción, ξ , es una variable que tiene dimensiones de cantidad de sustancia y mide el estado de avance de una reacción. Sea un sistema cerrado, inicialmente con cantidades n_{i0} de cada especie i . En otro instante t :

$$n_i = n_{i0} + \int dn_i = n_{i0} + v_i \int d\xi = n_{i0} + v_i \xi \quad (9.3)$$

donde se ha definido el grado de reacción ξ como:

$$\xi \equiv \frac{n_i - n_{i0}}{v_i} \quad \text{para una reacción dada } 0 = \sum_{i=1}^C v_i M_i \quad (9.4)$$

y su derivada temporal, $\dot{\xi} \equiv \partial \xi / \partial t$, se llama velocidad de reacción. Si se eligen los v_i tal que el de la especie de mayor interés (el principal reactivo consumido o el principal producto formado) sea la unidad, el grado de reacción no es más que la cantidad de reactivo consumida o de producto producida, pero la definición general (9.4) garantiza que ξ sea independiente de la especie elegida.

Si pasamos a masas y sumamos para todas las especies se obtiene:

$$\sum_{i=1}^C m_i = \sum_{i=1}^C m_{i0} + \sum_{i=1}^C v_i M_i \xi = \sum_{i=1}^C m_{i0} \quad (9.5)$$

que muestra que la ecuación $0 = \sum v_i M_i$ es en realidad un balance másico. Por tanto, el símbolo M_i se utiliza unas veces para representar la masa molar de la especie i y otras para representar la fórmula química (molecular o empírica) de dicha especie. Aunque el grado de reacción es una variable termodinámica de equilibrio, su derivada (la velocidad de reacción) es una variable cinética que no sólo depende de T y p sino de la presencia de catalizadores.

Afinidad

La Termodinámica de las reacciones químicas se rige por las mismas leyes de conservación (especies atómicas, cantidad de movimiento y energía) y la misma relación entre las variables en el equilibrio: $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$ en variables energéticas. Como el intercambio de especies a través de interfases ya se ha analizado en el estudio de mezclas multifásicas, nos ceñiremos aquí a los sistemas reactantes monofásicos y particularmente a una masa de control.

Si el sistema cerrado puede transformarse mediante la reacción $0 = \sum v_i M_i$, las variaciones de las cantidades de sustancia están relacionadas por $d\xi = dn_i / v_i$ para toda especie i , luego $dG = -SdT + Vdp + \sum v_i \mu_i d\xi$, que muestra que ξ es la única variable que mide el estado de avance de la reacción (si se mantienen T y p constantes). Se define la afinidad química (introducida por de Donder en 1922) como:

$$A \equiv - \sum_{i=1}^C v_i \mu_i = - \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p} \quad (9.6)$$

Se recordará que el criterio de evolución natural podía expresarse como $dS/dt \geq 0$ para un sistema a $U = cte$ y $V = cte$, o como $dG/dt \leq 0$ para un sistema a $T = cte$ y $p = cte$ (Cap. 4) y por tanto:

$$dG = -SdT + Vdp - Ad\xi \xrightarrow{T=cte \quad p=cte} Ad\xi \geq 0 \quad (9.7)$$

y que en el estado de equilibrio $dG/d\xi|_{T,p} = -A = 0$, que implica $\sum v_i \mu_i(T, p, x_{i,eq}) = 0$. Si la afinidad es positiva significa que, en ese estado inicial, la reacción no está en equilibrio y si se deja que evolucione avanzará hasta un grado ξ_{eq} en que se consiga $A = 0$; si A es negativa, la reacción retrocederá (avanzará en sentido contrario). Vemos que la afinidad es la fuerza de escape de la energía química de la reacción, al igual que ΔT y Δp son las fuerzas de escape de la energía térmica y de la energía mecánica).

El ξ_{eq} se calcula con la ecuación $\sum v_i \mu_i(T, p, n_i) = 0$ (con $\xi = (n_i - n_{i0}) / v_i$) y depende de T y p . Por ejemplo, para la reacción $H_2 + (1/2)O_2 = H_2O$, a 3000 K y 10^5 Pa, con el modelo de gas ideal, $\mu_i = \mu_i^*(T, p^\ominus) + RT \ln(x_i p / p^\ominus)$, $n_{agua} = n_{agua0} + \xi$, $n_{hidróg} = n_{hidróg0} - \xi$, $n_{oxig} = n_{oxig0} - \xi/2$, y si inicialmente no había agua y los gases estaban en proporción estequiométrica, se puede representar $G(\xi)$, como se ha hecho en la Fig. 9.1.

Con este fin, dados T , p y n_{i0} , para cada ξ se obtienen los $n_i = n_{i0} + v_i \xi$ y por tanto los $x_i = n_i / \sum n_i$ y los $\mu_i = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln x_i$, lo que sustituido en $G = \sum \mu_i n_i$ permite ir calculando $G(\xi)$.

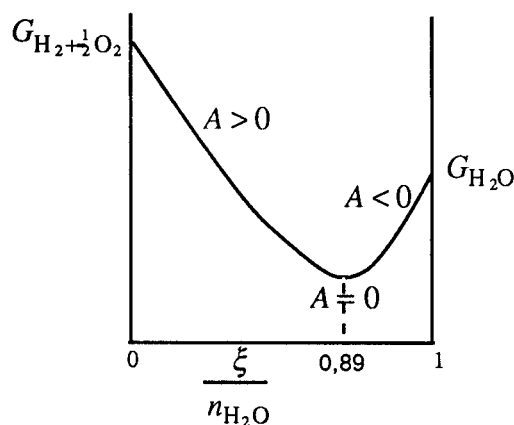


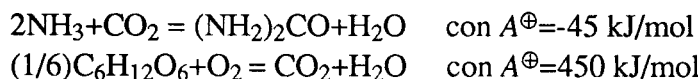
Fig. 9.1. Variación del potencial de Gibbs con el grado de la reacción estequiométrica $H_2 + (1/2)O_2 = H_2O$, a $p = 100$ kPa y $T = 298$ K.

Más adelante se verá cómo varía la afinidad con la presión, la temperatura y las concentraciones.

Reacciones múltiples y acopladas

Si se conoce que tienen lugar las r reacciones $0 = \sum v_{ir} M_i$ en el sistema, la variación de entropía será $dS = (1/T)dU + (p/T)dV + \sum (A_r/T)d\xi_r \geq 0$, por lo que, a U y V constantes, si sólo hay posibilidad de una reacción ésta debe progresar siempre hacia donde marca la afinidad, pero si hay posibilidad de varias reacciones, algunas de ellas podrían progresar en sentido contrario.

Por ejemplo, la síntesis de urea en el organismo humano se realiza a expensas de la oxidación de la glucosa:



y, aunque las velocidades de reacción $\dot{\xi}$ no son variables termodinámicas y variarán con la presencia de catalizadores, siempre se habrá de verificar $A_{urea} \dot{\xi}_{urea} < A_{glucosa} \dot{\xi}_{glucosa}$, por mucha catálisis que haya. Por supuesto que en el equilibrio no hay acoplamiento ($A = 0$ y $d\xi/dt = 0$), así que, la irreversibilidad, tan indeseable en las aplicaciones termotécnicas, es la base de las aplicaciones termoquímicas de síntesis y separación (el hecho de que en ingeniería las irreversibilidades sean pérdidas y en biología sean vitales nos muestra cuán deficiente es nuestro conocimiento de la Naturaleza).

Entalpía de formación y entropía absoluta

En las reacciones químicas se crean y destruyen enlaces moleculares (o electrónicos, si se incluyen las reacciones de ionización), pero se conservan las entidades atómicas (si no, se trataría de reacciones nucleares), luego las variaciones de energía y entropía pueden evaluarse respecto a una base de estados de referencia para cada átomo (o cualquier combinación independiente). Se podría tomar como referencia $s=h=0$ para los elementos químicos puros (para un isótopo dado o para la mezcla isotópica natural) en estado cristalino a 0 K y 100 kPa, ó $s=h=0$ para los elementos químicos en su estado natural (fásico e isotópico) a una presión y temperatura más naturales, como 300 K y 100 kPa, pero la que se ha adoptado internacionalmente es una referencia mixta: $h=0$ para los elementos químicos en su estado natural (fásico e isotópico) a 298,15 K (abreviado a 298) y 10^5 Pa (antes $1,01325 \cdot 10^5$ Pa), y $s=0$ para los elementos químicos puros (para un isótopo dado o para la mezcla isotópica natural) en estado cristalino a 0 K y cualquier presión, pues experimentalmente se observa que $\partial s / \partial p|_T = -\alpha v \rightarrow 0$ si $T \rightarrow 0$. Nótese que cuando $T \rightarrow 0$, tanto c_p como c_v y α tienden a cero ($\gamma \rightarrow 1$), pero κ permanece finito.

La elección de esta referencia mixta se basa en que las entalpías suelen medirse experimentalmente (para moléculas grandes, pues para las pequeñas se hace espectroscópicamente) y conviene hacerlo en las condiciones más naturales posible, y en cambio la entropía presenta una particularidad tan destacada que se ha llamado Tercer Principio de la Termodinámica, y que puede resumirse así: si se toma $s=0$ a 0 K para los elementos químicos, como se ha dicho, la experiencia enseña (y la teoría de la información explica) que no sólo para los elementos sino para todos los compuestos químicos en estado de equilibrio es nula la entropía a 0 K. Estos hechos experimentales empezaron a ser analizados por Nernst-1906 que, notando que $c_v \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$, llegó a la conclusión de que $\partial S / \partial T \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$. Luego Planck-1911 sugirió que el valor del límite de la entropía a temperaturas bajas podía tomarse igual a cero porque el estado de equilibrio correspondería a un único estado cuántico, el fundamental, y de la fórmula de Boltzmann $S = k \ln \Omega$ con $\Omega = 1$ se obtenía $S = 0$.

La entropía absoluta de cualquier sustancia de composición fija, a una presión y una temperatura dadas, se calcula a partir de:

$$s(T, p) = \int_0^{T_D} \frac{aT^3 + \gamma T}{T} dT + \int_{T_D}^{T_f} \frac{c_{p_s}(T, p)}{T} dT + \frac{h_{sl}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{c_{p_l}(T, p)}{T} dT + \frac{h_{lv}}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{c_{p_v}(T, p)}{T} dT \quad (9.8)$$

donde el primer término del segundo miembro es una extrapolación de la teoría de Debye para sólidos cristalinos a bajas temperaturas (hasta la temperatura de Debye, T_D , siendo a una constante relacionada con la vibración atómica y γ otra constante relacionada con la contribución electrónica, las cuales se determinan experimentalmente¹) y los otros c_p se determinan a partir de datos espectroscópicos o calorimétricos, integrando hasta la temperatura deseada, incluyendo los cambios de fase pertinentes).

1. Ver p.e. Barrow, M., "Química física", Reverté, 1988.

Nótese que los cambios de fase en estado sólido (alotrópicos) que pudieran existir no se han detallado en (9.8).

Como se ha elegido como referencia el estado natural de los elementos (p.e. H_2) habrá que tabular los valores para la reacción de disociación atómica como p.e. $(1/2)H_2=H-219$ kJ/mol, así como los valores para la reacción de disociación iónica. Como en este caso se conserva la carga neta, puede asignarse $h^\ominus_f(H^+)=0$ y medir $h^\ominus_f(OH^-)=-230$ kJ/mol a partir de la reacción endotérmica $H_2O(l)=H^+(aq)+OH^-(aq) -56$ kJ/mol con ayuda de la entalpía de formación del agua $h^\ominus_f(H_2O)=-286$ kJ/mol; esto es, $-286=0-(-230)-56$. El efecto de la hidratación de los iones ya viene incluido en la medida, pero hay que especificar la composición (normalmente se sobreentiende a dilución infinita).

Energía de las reacciones químicas

Cuando por alguna causa tiene lugar un reagrupamiento de átomos en un medio (reacción química), la modificación de la configuración molecular lleva asociada un transvase energético entre los modos de almacenamiento potencial (energía de enlace) y los modos de almacenamiento cinéticos (movimiento de translación, rotación y vibración de las partículas que entran en juego); como se sabe, esta última manifestación energética está directamente ligada a la temperatura del sistema, la cual variará normalmente durante el transcurso de la reacción (en la mayoría de los casos exotérmicamente, como se verá al estudiar la viabilidad).

Considerando una reacción concreta dada, $0=\sum v_i M_i$, se definen la energía interna, entalpía, entropía y función de Gibbs (entalpía libre) de reacción, como:

$$u_r \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial \xi} \right|_{T,p} \quad h_r \equiv \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,p} \quad s_r \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,p} \quad g_r \equiv \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p} \quad (9.9)$$

Por ejemplo, la entalpía de reacción es la variación de la entalpía del sistema (masa de control), a presión y temperatura constantes, por unidad de avance del grado de reacción, es decir, por mol de reactivo consumido o producido si su v_i en (9.2) es la unidad; y de forma análoga para las otras variables definidas en (9.9). Nótese que h_r no es la entalpía molar del sistema (H/n) ni la entalpía de reacción por unidad de cantidad de sustancia del sistema ($\Delta H/n$), sino por unidad de cantidad de sustancia procesada químicamente, normalizada con su coeficiente estequiométrico respectivo para que no dependa del reactante elegido. Además, nótese que la cantidad de sustancia de una masa de control reactante varía con el tiempo a razón de $\xi \sum v_i$, siendo v_i los de (9.2).

Aunque no se ha hecho constar explícitamente, está claro que h_r (y las demás) son variables de estado de equilibrio que dependen de T , p y ξ en ese estado de equilibrio, es decir, de ξ_{eq} , por lo que la medida buena de h_r se debe hacer con la reacción equilibrada, p.e. con la fuerza electromotriz de una pila electroquímica en equilibrio² y no en bombas o reactores calorimétricos como el de la Fig. 9.2, aunque los valores obtenidos por ambos métodos son

2. Ver p.e. Barrow, M., "Química física", Reverté, 1988.

muy parecidos (y en las reacciones muy energéticas como las de combustión, prácticamente iguales). También depende de la elección de un múltiplo en los coeficientes estequiométricos, siendo p.e. $h_r(2\text{H}_2+\text{O}_2\rightarrow 2\text{H}_2\text{O})= 2h_r(\text{H}_2+(1/2)\text{O}_2\rightarrow \text{H}_2\text{O})$.

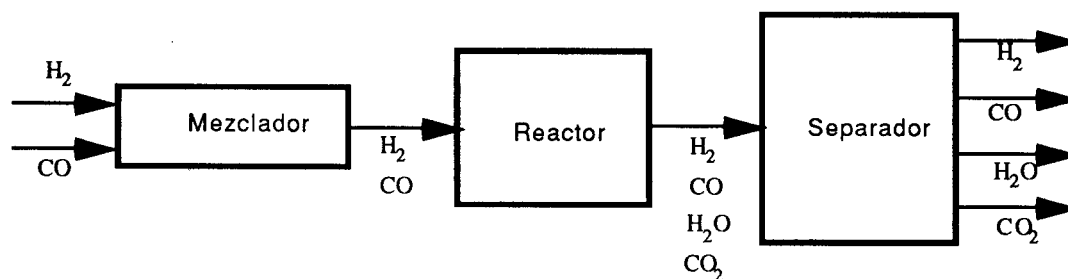


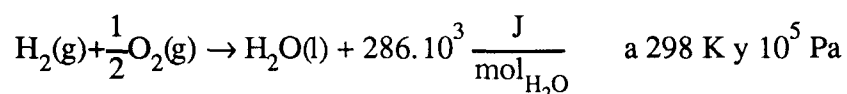
Fig. 9.2. Esquema de procesos de mezcla y reacción para explicar la diferencia entre considerar como entrada/salida los flujos de sustancias puras o mezclas.

En la interpretación de las medidas calorimétricas de h_r surge todavía otro problema conceptual, que es el de los estados inicial y final o de entrada y salida. Por ejemplo, para la reacción indicada en la Fig. 9.2, la entalpía de reacción se calcularía como el calor que sería necesario suministrar al reactor desde el exterior, por unidad de cantidad de agua generada, para que entrando la mezcla a una presión p y una temperatura T , salga la nueva mezcla en régimen estacionario en las mismas condiciones de presión y temperatura. Pero, se comprende que no se obtendrá el mismo valor si se consideran los procesos de mezcla y separación esquematizados en la Fig. 9.2 como incluidos o no dentro del reactor; en ese ejemplo, aunque la entalpía de mezclado sería despreciable por tratarse de gases prácticamente ideales, la entalpía de separación tendría un valor apreciable debido al cambio de fase que experimentaría el agua al condensar para salir totalmente en fase líquida. Y si eso ocurre con la entalpía, cuya variación es nula en las mezclas ideales, mucho más profundo será el cambio en las entropías, que existe incluso para mezclas ideales.

Para que no surjan inconsistencias al combinar los valores de h_r , y sobre todo s_r , para varias reacciones, se considerará que el aporte/extracción de los reactivos/productos se hace idealmente por conductos separados, es decir, se considerará que el reactor químico engloba los tres bloques de la Fig. 9.2. Con esto se evitan inconsistencias al calcular entalpías de reacción a partir de las entalpías de formación de los compuestos que intervienen, y al hacer uso de la ley de Hess (ver más abajo), pero ello obliga a corregir los valores medidos en los calorímetros reales de combustión, en los que al menos los productos saldrán mezclados, aunque las correcciones energéticas suelen ser despreciables y las correcciones entrópicas pequeñas para valores altos de h_r , sobre todo en reacciones de combustión.

Se llama calor de reacción (a $p=cte$ o a $v=cte$) al calor que ha de recibir el sistema para mantener $T=cte$ durante una reacción; si $p=cte$, $q_r=h_r$, y si $v=cte$, $q_r=u_r$. Se llama poder calorífico de una reacción (también dicho de un combustible si se sobreentiende su reacción con el aire) al calor que suministra el sistema a $T=cte$ (y $p=cte$ o $v=cte$) y es igual al calor de reacción cambiado de signo.

Se dice que una reacción es exotérmica si desprende calor a $T=cte$ y endotérmica si lo absorbe. Por ejemplo, $h_r(\text{H}_2+(1/2)\text{O}_2\rightarrow \text{H}_2\text{O})=-286$ kJ/mol a 298 K y 10^5 Pa, que a veces se escribe así:



y sirve a la vez de balance másico y energético. Como se ha hecho aquí, hay que especificar claramente el estado de agregación de cada especie, pues no es lo mismo $\text{C}(\text{grafito}) + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ que $\text{C}(\text{diamante}) + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ (¡aparte del precio!), y también suele tabularse la entalpía de formación del agua en estado de gas ideal $h_r(\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242 \text{ kJ/mol}$ a 298 K y 10^5 Pa , aunque el estado de vapor de agua a 298 K y 10^5 Pa sea sólo hipotético, pues con ello se evitan cálculos en la mayoría de los casos de interés en que los productos están a más de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (la diferencia entre ambos valores es la entalpía de vaporización del agua a 298 K y la presión se considera que no interviene). Se llama poder calorífico superior (*PCS*) al poder calorífico de un combustible cuando se considera el agua de los productos en estado líquido, y si se considera el agua en estado gaseoso se llama poder calorífico inferior (*PCI*). Nótese que si no se toman como referencia los compuestos puros (separados) habría que calcular cuánta agua saldría condensada a 100 kPa y 298 K, pues la concentración será normalmente superior a la de saturación en esas condiciones.

Al ser la entalpía de reacción una magnitud de estado, su valor para una reacción no variará si se consideran reacciones intermedias (naturales o artificiales); p.e. la entalpía de reacción a 298 K y 10^5 Pa para $\text{C}(\text{gr}) + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ será la misma que para $\text{C}(\text{gr}) = \text{C}(\text{dia})$ más $\text{C}(\text{dia}) + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, lo cual puede aprovecharse para calcular indirectamente $h_r(\text{C}(\text{gr}) = \text{C}(\text{dia}))$, p.e., a pesar de que esta reacción sólo ocurre por encima de 3000 K y $2 \cdot 10^9 \text{ Pa}$, como diferencia de la de combustión del grafito $h_r = -393,7 \text{ kJ/mol}$ y la del diamante $h_r = -395,5 \text{ kJ/mol}$.

Esta aditividad de los calores de reacción fue enunciada empíricamente por el químico ruso Hess en 1840 y ha sido de gran trascendencia, pues enseña que basta conocer los calores de reacción para la formación de cada compuesto (unos pocos cientos son los de interés) a partir de sus elementos para poder calcular el calor de reacción de cualquier otra reacción (hay millones de reacciones de interés).

Es un hecho experimental que la entropía de reacción tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero como muestra la Fig. 9.3; es decir, no sólo $g_r - h_r \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$ que es evidente si s_r es finito, por ser $g_r - h_r = -Ts_r$, sino que $\partial(g_r - h_r)/\partial T \rightarrow 0$ y como $\partial(g_r - h_r)/\partial T = \partial(Ts_r)/\partial T = s_r + T\partial s_r/\partial T$, se deduce que $s_r \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$.

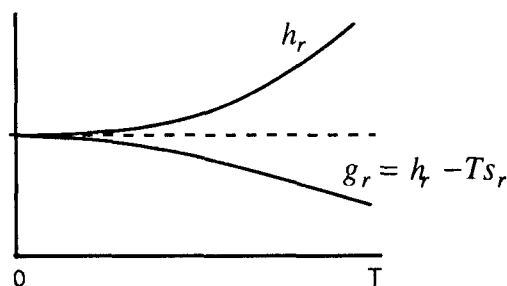


Fig. 9.3. Esquema de la variación con la temperatura de la entalpía de reacción h_r y la entalpía libre de reacción g_r para temperaturas bajas.

Como se ve, sólo sería necesario tabular la entalpía estándar de formación $h_f^\oplus = h_r^\oplus(298 \text{ K}, 10^5 \text{ Pa})$ para cada compuesto de interés y disponer además de los datos usuales de $c_p(T, p_o)$, $\alpha(T, p)$ y $\kappa(T_o, p)$, pero se acostumbra a tabular $h_f^\oplus(298 \text{ K}, 10^5 \text{ Pa})$, $g_f^\oplus(298 \text{ K}, 10^5 \text{ Pa})$ y $s^\oplus(298 \text{ K}, 10^5 \text{ Pa})$, si bien esta última se podría calcular con la ecuación (9.8), y la $g_f^\oplus = g_r^\oplus$ a partir de $g_r^\oplus = h_r^\oplus - T^\oplus \sum v_i s_i^\oplus$, y nótese que no se tabula $s_r^\oplus = \sum v_i s_i^\oplus$, así como que $A^\oplus = -g_f^\oplus$.

El hecho de que $-g_f^\oplus$ sea muy grande sólo indica que el compuesto no se puede descomponer espontáneamente en sus elementos, pero no quiere decir que el compuesto sea estable, porque puede que se descomponga espontáneamente en otros compuestos más estables, como le pasa p.e. al agua oxigenada, cuya $A^\oplus = 130 \text{ kJ/mol}$ y sin embargo a $p = cte$ se descompone según la reacción $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g})$ casi por completo.

A mediados del XIX se creía que la medida de la afinidad química A era la entalpía de reacción, lo cual es sólo aproximado para bajas temperaturas, ya que en general (derivando $G = H - TS$) se tendrá:

$$g_r = -A = h_r - Ts_r \tag{9.10}$$

y el término Ts_r será dominante a altas temperaturas.

De la relación (9.10), y de la igualdad de derivadas segundas cruzadas de (9.7) $\partial^2 G / \partial T \partial \xi$, que da $s_r = \partial A / \partial T|_{p, \xi}$, se obtiene la relación directa (llamada ecuación de van't Hoff):

$$\left. \frac{\partial \frac{A}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right|_{p, \xi} = -h_r \tag{9.11}$$

y también, por inversión del orden de derivación en $\partial^2 H / \partial T \partial \xi$, se obtiene la variación de la entalpía de reacción con la temperatura (también llamada ecuación de Kirchhoff):

$$\left. \frac{\partial h_r}{\partial T} \right|_{p, \xi} = \sum_{i=1}^C v_i c_{p_i} \tag{9.12}$$

Exergía de las reacciones químicas

Las variaciones de exergía para una masa de control y para un volumen de control compuestos de especies químicas diferentes que pueden interaccionar con una atmósfera de referencia, se han presentado en (7.20-22), y siguen siendo válidas incluso para mezclas reactantes.

Considérese la exergía de una corriente de una sustancia pura i de gasto molar \dot{n}_i , a T_o y p_o , respecto a una atmósfera infinita de composición $x_{i,o}$ y en condiciones T_o y p_o . De (7.22) y para el caso de mezcla ideal, se deduce:

$$\frac{\phi_i}{\dot{n}_i} = \mu_i(T_o, p_o) - \mu_{i,o}(T_o, p_o, x_{i,o}) \stackrel{id}{=} -RT_o \ln x_{i,o} \quad (9.13)$$

Pero esto sólo será válido si basta un proceso difusivo sin cambio de fase ni de estructura química. Por ejemplo, si se considera como atmósfera estándar de referencia un sistema infinito a $p=100$ kPa y $T=298$ K de la composición indicada en la Tabla 9.1, con (9.13) se obtienen las exergías indicadas en esa misma tabla para las corrientes puras.

Tabla 9.1. Composición de una atmósfera de referencia y valores de las exergías estándar, ϕ_i^\oplus , correspondientes a los componentes puros a $T^\oplus=298$ K.

x_{N_2}	= 0,7560	→	ϕ_{N_2}	= 0,7 kJ / mol _{N₂}
x_{O_2}	= 0,2034	→	ϕ_{O_2}	= 3,9 kJ / mol _{O₂}
x_{H_2O}	= 0,0312	→	ϕ_{H_2O}	= 8,6 kJ / mol _{H₂O} (estado de gas ideal)
x_{Ar}	= 0,0091	→	ϕ_{Ar}	= 12 kJ / mol _{Ar}
x_{CO_2}	= 0,0003	→	ϕ_{CO_2}	= 20 kJ / mol _{CO₂}

El caso del agua merece un análisis más fino, pues el valor de la exergía citado en la Tabla 9.1 y obtenido aplicando (9.13), correspondería al estado hipotético de gas ideal a $p=100$ kPa y $T=298$ K, que, pese a ser el estado de referencia estándar para el agua en las mezclas gaseosas como se indicó en el Cap. 7, no es real, pues a 100 kPa y 298 K el agua pura es líquida. Pero la exergía del agua líquida a 100 kPa y 298 K es prácticamente igual a la del líquido saturado a 3,17 kPa y 298 K porque el efecto de la presión es despreciable tanto en la entalpía como en la entropía, y esa es la misma exergía que la del vapor saturado en esas mismas condiciones pues $h_{lv}-T_o s_{lv}=0$. Bastará pues calcular la variación de exergía del agua en estado gaseoso desde la mezcla atmosférica hasta el estado gaseoso a $p_{H_2O}^*(T_o)=3,17$ kPa y $T_o=298$ K, que es:

$$\phi_{H_2O}(l) = -RT_o \ln \frac{x_{H_2O} p}{p_{H_2O}^*(T)} = -8,3 \times 298 \times \ln \frac{0,0312 \times 100}{3,17} = 0,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{H_2O}$$

En realidad, si se había tomado como referencia una atmósfera de aire húmedo saturado, el resultado anterior sería idénticamente nulo de no ser por los pequeños errores de truncación en los cálculos y de inconsistencia en los modelos utilizados para el cálculo.

Ahora se quiere obtener un compuesto que no existe en la atmósfera de referencia, p.e. el CO, que se puede obtener con ayuda de un proceso reactivo, como indica la Fig. 9.4.

En el separador se necesitaría aportar (p.e. desde un DMR) una exergía $\phi_{CO_2}^\oplus = -RT_o \ln x_{CO_2} = 20 \text{ kJ} / \text{mol}_{CO_2}$. En el reactor se necesitaría aportar una exergía $\phi_r = g_r = g_{f,CO} + \frac{1}{2} g_{f,O_2} - g_{f,CO_2} = -137 - 0 + 394 = 257 \text{ kJ} / \text{mol}_{CO_2}$. Y finalmente en el mezclador se podría recuperar una exergía $\phi_{\frac{1}{2}O_2} = -\frac{1}{2} (-RT_o \ln x_{O_2}) = 3,9/2 = 2 \text{ kJ} / \text{mol}_{CO_2}$. Por tanto, para producir el CO se necesitaría como mínimo aportar una exergía $\phi_{CO} = 20 + 257 - 2 = 275 \text{ kJ} / \text{mol}_{CO}$, que es el resultado que se buscaba.

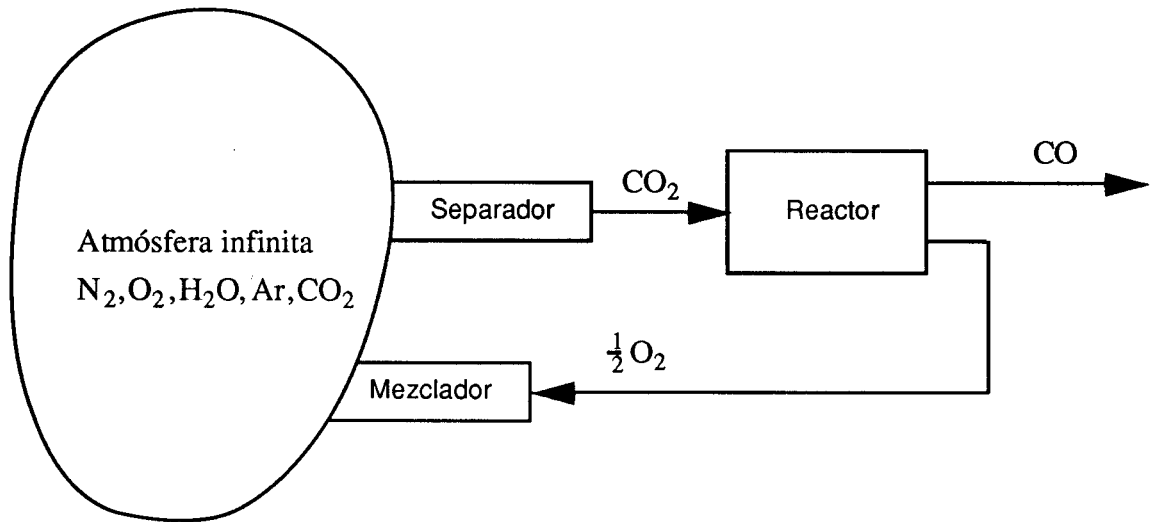
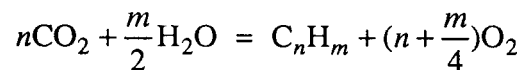


Fig. 9.4. Esquema ideal de obtención de un compuesto a partir de una atmósfera que no lo contiene, pero que lo puede generar por reacción química.

El procedimiento anterior se puede generalizar para obtener p.e. la exergía estándar de formación de un hidrocarburo C_nH_m por síntesis de sus productos de combustión, es decir, a partir de la reacción estequiométrica:



El resultado será:

$$\phi_{\text{C}_n\text{H}_m} = \phi_{\text{separador}} + \phi_{\text{reactor}} - \phi_{\text{mezclador}} = n\phi_{\text{CO}_2} + \frac{m}{2}\phi_{\text{H}_2\text{O}(v)} + \sum v_i g_{f,i}^\oplus - \left(n + \frac{m}{4}\right)\phi_{\text{O}_2} \quad (9.14)$$

el cual se puede utilizar para comprobar el caso anterior de obtención del CO, o aplicarlo a un caso más interesante: al cálculo de la exergía del metano:

$$\begin{aligned} \phi_{\text{CH}_4}^\oplus &= \phi_{\text{CO}_2}^\oplus + 2\phi_{\text{H}_2\text{O}(v)}^\oplus + g_{f,\text{CH}_4}^\oplus + 2g_{f,\text{O}_2}^\oplus - g_{f,\text{CO}_2}^\oplus - 2g_{f,\text{H}_2\text{O}(v)}^\oplus - 2\phi_{\text{O}_2}^\oplus = \\ &= 20 + 2 \cdot 8,6 - 51 + 2 \cdot 0 + 394 + 2 \cdot 229 - 2 \cdot 3,9 = 830 \text{ kJ / mol}_{\text{CH}_4} \end{aligned}$$

Esta exergía significa que ése será el trabajo máximo obtenible de un universo compuesto por metano y la atmósfera de referencia, lo cual no debe confundirse con el poder calorífico, que para el metano es:

$$\begin{aligned} PCS_{\text{CH}_4} &= -\sum v_i h_{f,i}^\oplus = h_{f,\text{CH}_4}^\oplus + 2h_{f,\text{O}_2}^\oplus - h_{f,\text{CO}_2}^\oplus - 2h_{f,\text{H}_2\text{O}(l)}^\oplus = \\ &= -75 + 2 \cdot 0 + 393 + 2 \cdot 286 = 890 \text{ kJ / mol}_{\text{CH}_4} \end{aligned}$$

y cuya conversión a trabajo tendrá un rendimiento bajo, típico de los motores térmicos.

Si se compara la exergía de la combustión del metano (variación de exergía entre la entrada y la salida de un reactor estacionario estándar, es decir, con entrada y salida de cada compuesto separado y en condiciones T^\oplus, p^\oplus), que será:

$$\begin{aligned}\phi_r^\oplus &= -\sum v_i g_{f,i}^\oplus = g_{f,\text{CH}_4}^\oplus + 2g_{f,\text{O}_2}^\oplus - g_{f,\text{CO}_2}^\oplus - 2g_{f,\text{H}_2\text{O}(l)}^\oplus = \\ &= -51 + 2 \cdot 0 + 394 + 2 \cdot 237 = 817 \text{ kJ / mol}_{\text{CH}_4}\end{aligned}$$

con el poder calorífico $PCS = -h_r^\oplus = 890 \text{ kJ/mol}_{\text{CH}_4}$, se observa que en las reacciones de combustión sus valores son del mismo orden, por lo que apenas se diferencian el rendimiento energético $\eta_e \equiv W/PCS$ y el rendimiento exergético $\eta_x \equiv W/\phi_r$, aunque conceptualmente son bien distintos y se podría llegar a extremos paradójicos si no se distinguen claramente, como en el caso del carbono, cuyo rendimiento energético máximo podría llegar a ser $\eta_{e,\text{máx}} \equiv \phi_r/PCS = 394,5/393,6 = 1,002$, resultado difícil de interpretar para un motor térmico.

Nótese que, como sólo se consideran reacciones químicas y no nucleares, sólo se pueden obtener compuestos cuyos átomos formen parte de la atmósfera de referencia.

Viabilidad de una reacción

La Termodinámica del equilibrio enseña hacia dónde es posible (y hacia dónde imposible) que tenga lugar la evolución de un sistema al liberar restricciones, así como cuál sería el nuevo estado de equilibrio final posible, pero no establece un camino definido ni una velocidad para la evolución. Es decir, sólo se deduce la viabilidad de un cierto proceso y su posible estado final, y no si éste será el proceso real, ni si se alcanzará el equilibrio en el tiempo que dure la observación. Por ejemplo, se puede tener en equilibrio aparente una mezcla de hidrógeno y oxígeno en un recipiente en condiciones ambientales normales; la Termodinámica no permite saber si reaccionarán (depende del material del recipiente, de una pequeña perturbación introducida por un catalizador, una chispa, un golpe), ni saber cuáles serían los productos aunque reaccionara (podría formarse H_2O_2 o H_2O según los catalizadores), ni si se tardaría un segundo (explosión) o un siglo (no se observaría) en producirse lo que fuere a producirse. Pero una vez que la experiencia muestra que el sistema en las condiciones reales dadas sí evoluciona, y da un cierto resultado (calor de reacción, composición de equilibrio), la Termodinámica enseña cosas muy útiles: cómo varía el calor de reacción con la temperatura, qué relación existe entre las concentraciones de equilibrio, cómo varía la composición de equilibrio con la temperatura o la presión o la adición de reactivos, etc., todo ello de gran interés en la ingeniería de procesos.

Si se considera un sistema en el que pueden ocurrir las R reacciones $0 = \sum v_{ir} M_i$ ($r=1\dots R$) en contacto con una atmósfera infinita a $T = cte$ y $p = cte$, la variación del potencial de Gibbs en un proceso elemental será $dG = -\sum A_r d\xi_r$. En el equilibrio $A_r = 0$ para toda reacción r , y si no está en equilibrio $dG = -\sum A_r d\xi_r < 0$.

Pero, dada una reacción, p.e. $\text{C}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$ y unas condiciones T y p , ¿cómo saber si está en equilibrio o hacia dónde evolucionará si no lo está?; para ello basta calcular la afinidad en ese estado. En general:

$$\begin{aligned}
 A(T, p, \xi) &= -\sum_{i=1}^C \nu_i \mu_i(T, p, x_i) = -\sum_{i=1}^C \nu_i \mu_i^*(T, p) - \sum_{i=1}^C \nu_i RT \ln[x_i \gamma_i(T, p, x_i)] = \\
 &= A^*(T, p) - \sum_{i=1}^C \nu_i RT \ln[x_i \gamma_i(T, p, x_i)] \quad (9.15)
 \end{aligned}$$

(donde se ha definido la afinidad de sustancias puras A^*) y al ser el último término pequeño si las x_i son de orden unidad (el caso de interés), en primera aproximación basta estudiar $A^*(T, p) = A^\ominus(T^\ominus, p^\ominus) + \int (\partial A / \partial T) dT + \int (\partial A / \partial p) dp$, obteniéndose para esa reacción a 100 kPa $A^*(400 \text{ K}) = -77,5 \text{ kJ/mol}$, $A^*(700 \text{ K}) = -20,9 \text{ kJ/mol}$, $A^*(1000 \text{ K}) = 9 \text{ kJ/mol}$ y $A^*(1300 \text{ K}) = 51 \text{ kJ/mol}$, lo que indica que para que en el equilibrio haya apreciablemente de todo, la temperatura ha de ser del orden de los 900 o 1000 K. En efecto, al pasar vapor de agua por carbón caliente a 400 K se produce endotérmicamente el llamado gas de agua (mezcla combustible de CO y H₂), pero la fracción molar de H₂ es de apenas el 0,001%, mientras que a la temperatura de trabajo normal de 1300 K casi todo son productos (49,95% de H₂, 49,95% de CO y 0,1% de vapor de agua).

Otro ejemplo de estudio de viabilidad muy ilustrativo puede ser el de la "reacción" de vaporización del agua pura: H₂O(l) = H₂O(g). De las tablas de potenciales estándar y sabiendo que $h_{lv}(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 2,44 \text{ MJ/kg}$, $g_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}(l), 298 \text{ K}, 100 \text{ kPa}) = -237 \text{ kJ/mol}$, $g_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}(g), 298 \text{ K}, 100 \text{ kPa}) = -228 \text{ kJ/mol}$, $h_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}(l), 298 \text{ K}, 100 \text{ kPa}) = -286 \text{ kJ/mol}$ y $h_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}(g), 298 \text{ K}, 100 \text{ kPa}) = -242 \text{ kJ/mol}$, luego $g_r = 9 \text{ kJ/mol}$ indica que esa reacción no es viable a 298 K. Para temperaturas no muy alejadas de 298 K, puede aproximarse $g_r(T) = g_r(T^\ominus) - T h_r(T^\ominus) = g_r(T^\ominus) - (T - T^\ominus) s_r(T^\ominus)$ que se anula para $T = 298 + 9/0,118 = 374 \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$, como era de esperar. Puede comprobarse que en este caso la ecuación de van't Hoff coincide con la de Clapeyron, sustituyendo $\partial(A/T) = \partial(R \ln p)$ en $\partial(A/T) / \partial(1/T) = -h_r$ y poniendo $h_r = h_{lv}$.

Nótese que la viabilidad de una reacción depende del resto del universo, y así, aunque una reacción que en un estado dado presenta una afinidad $A < 0$ es imposible que avance si se trata de un sistema aislado, pudiera acoplarse a otras reacciones si no estuviese aislada y progresar con $\dot{\xi} > 0$ aunque sea $A < 0$ siempre que $\sum A \dot{\xi} > 0$ para el conjunto de las reacciones.

Equilibrio químico: composición de equilibrio

Dadas unas cantidades de sustancia iniciales (no importa la fase) y fijadas la T y la p , ¿puede predecirse la composición de equilibrio? No; hay que saber además cuáles son las reacciones que van a ocurrir y eso depende de los catalizadores (cinética química). Pero si se conocen las reacciones, sí, como demuestra la regla de las fases ampliada para sistemas reactantes, que se desarrolla a continuación.

Sea E el número de especies conservativas (átomos presentes, como H, O, etc) y C el número de componentes distinguibles (H₂, O₂, H₂O, etc.); por supuesto que $C > E$, y como existen E ecuaciones de conservación sólo se podrán establecer $R = C - E$ reacciones independientes (regla de Volterra). Si los C componentes pueden distribuirse entre F fases, el estado de equilibrio queda totalmente determinado por los valores de T , p y μ_i de cada componente i , es decir, las $2 + C$ magnitudes intensivas que son uniformes en el estado de equilibrio. Las únicas

ligaduras son la ecuación de Gibbs-Duhem para cada fase:

$$0 = -TdS + pdV + \sum_{j=1}^C n_{ij} d\mu_j \quad \text{para } i = 1 \dots F \quad (9.16)$$

y las R ecuaciones independientes de acoplamiento químico:

$$A_r = \sum_{i=1}^C v_{ir} \mu_i = 0 \quad \text{para } r = 1 \dots R \quad (9.17)$$

Luego el número de parámetros independientes (grados de libertad o varianza) V será:

$$V = 2 + C - F - R = 2 + E - F \quad (9.18)$$

A veces no es fácil determinar C , F y R ; ¿cómo saber si algún componente se agota y no existe en el equilibrio?, ¿cómo saber si algún componente no es soluble en una fase?, ¿cómo saber qué reacciones hay que considerar?, ¿la neutralidad eléctrica en las disoluciones de electrolitos o en gases ionizados es una ecuación nueva? Sin embargo, es fácil ver que la regla de las fases de Gibbs, (9.18), sigue siendo válida en cualquier caso.

Para una reacción única ($R=1$), la composición de equilibrio n_i (con $i=1 \dots C$), a una T y p dadas, que alcanzará una mezcla de composición inicial n_{i_0} conocida (con $i=1 \dots E$, siendo $E=C-1$ en este caso), se determina de la ecuación del equilibrio químico $G(T, p, \xi) = \text{mín}$ y de las E ecuaciones de conservación.

Constante de equilibrio y afinidad estándar

De modo análogo a (9.15), la función afinidad puede desarrollarse en la forma:

$$\begin{aligned} A &= - \sum_{i=1}^C v_i \mu_i(T, p, x_i, x_j) = - \sum_{i=1}^C v_i \mu_i^\oplus(T, p^\oplus, 1, 0) - \sum_{i=1}^C v_i RT \ln \frac{\gamma_i x_i p}{p^\oplus} \\ &\equiv A^\oplus(T, p^\oplus) - RT \ln \prod_{i=1}^C \left(\frac{\gamma_i x_i p}{p^\oplus} \right)^{v_i} \equiv RT \ln K(T, p^\oplus) - RT \ln \prod_{i=1}^C \left(\frac{\gamma_i x_i p}{p^\oplus} \right)^{v_i} \end{aligned} \quad (9.19)$$

que sirve de definición de la afinidad estándar de sustancias puras, $A^\oplus(T, p^\oplus)$, y de la llamada constante de equilibrio de la reacción, $K(T, p^\oplus)$, que es adimensional aunque no constante (depende de T), y que en el equilibrio químico (donde $G(\xi)_{T, p} = \text{mín}$ o bien $A(T, p, x_i) = 0$) está relacionada con la composición en la forma que se deduce de (9.19):

$$K(T, p^\oplus) \stackrel{\xi = \xi_{eq}}{=} \prod_{i=1}^C \left(\frac{\gamma_i x_i p}{p^\oplus} \right)^{v_i} \quad (9.20)$$

y que para una mezcla de gases ideales queda:

$$K(T, p^\oplus) = \prod_{i=1}^C \left(\frac{x_i p}{p^\oplus} \right)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^C \left(\frac{c_i RT}{p^\oplus} \right)^{\nu_i} \quad (9.21)$$

siendo $c_i = n_i/V$ la concentración del componente i en el equilibrio. La variable adimensional $K(T, p^\oplus)$ suele tabularse a veces en forma dimensional como $K^x \equiv \prod x_i^{\nu_i}$ ó $K^c \equiv \prod c_i^{\nu_i}$.

La relación (9.21) entre las concentraciones de equilibrio, la presión y la temperatura, fue deducida por los noruegos Gulberg y Waage en 1867, que la denominaron ley de acción de masas.

En el caso de reacciones en fase condensada, se define una nueva constante de equilibrio $K(T, p)$ a partir de:

$$A(T, p, x_i) = - \sum_{i=1}^C \nu_i \mu_i^*(T, p) - \sum_{i=1}^C \nu_i RT \ln \gamma_i x_i = RT \ln K(T, p) - RT \ln \prod_{i=1}^C (\gamma_i x_i)^{\nu_i} \quad (9.22)$$

La ecuación de van't Hoff (9.11) en términos de K se escribe:

$$\frac{\partial (R \ln K(T, p^\oplus))}{\partial (1/T)} = -h_r \quad (9.23)$$

y como la variación de h_r con T será pequeña (9.12), se deduce que la aproximación $\ln K(T, p^\oplus) = A + B/T$, con A y B constantes, resultará bastante buena.

Si se usa la aproximación antedicha ($\ln K = A + B/T$), las constantes A y B se pueden calcular así:

$$\left. \begin{aligned} \ln K(T, p^\oplus) &= \frac{-g_r(T, p^\oplus)}{RT} = A + \frac{B}{T} \\ A + \frac{B}{T^\oplus} &= \frac{-g_r(T^\oplus, p^\oplus)}{RT^\oplus} \\ B &= \frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = \frac{-h_r}{R} = \frac{-h_r(T^\oplus, p^\oplus)}{R} \end{aligned} \right\} \quad (9.24)$$

y, como $T^\oplus = 298$ K y $g_r^\oplus = \sum \nu_i g_f^\oplus$ y $h_r^\oplus = \sum \nu_i h_f^\oplus$ siendo g_f^\oplus y h_f^\oplus las funciones de Gibbs y entalpías de formación de los compuestos que intervienen en la reacción $0 = \sum \nu_i M_i$ (accesibles en la bibliografía), resulta finalmente que:

$$\ln K(T, p^\oplus) = \ln \prod_{i=1}^C \left(\frac{x_i p}{p^\oplus} \right)^{\nu_i} = \frac{- \sum_{i=1}^C \nu_i g_f^\oplus(T^\oplus, p^\oplus)}{RT^\oplus} + \frac{\sum_{i=1}^C \nu_i h_f^\oplus(T^\oplus, p^\oplus)}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T} \right) \quad (9.25)$$

Por ejemplo, para el equilibrio $\text{CO}_2 = \text{CO} + (1/2)\text{O}_2$, la comparación entre el $\ln K$ que se obtiene de (9.25), $\ln K = -0,35 + 47470/T$, y las tabulaciones más exactas da errores del 0,1% a 300 K, y del 3% a 2000 K.

Se va a resolver a continuación un problema en detalle para mostrar de una manera práctica el cálculo del equilibrio químico con ayuda de las constantes de equilibrio.

Probl.: Se alimenta con vapor y aire un lecho de carbón (supóngase grafito) a presión y temperatura constantes. Se pide:

a) Varianza del sistema, suponiendo que no es reactivo.

Sol.: Primero se eligen las incógnitas, pues ello muestra realmente cuál es el problema. Podría pensarse en un equilibrio bifásico (sólido-gas) de los componentes, pero no estamos interesados en la presión de vapor del carbono ni en la solubilidad de gases en sólidos, así que elegimos un sistema monofásico gaseoso con el conjunto de variables $[T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}, x_{\text{O}_2}, x_{\text{N}_2}]$ del cual queremos saber cuántas son independientes (la varianza, V). Hay $C = 3$ componentes $[\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{N}_2]$ y, por tanto $V = 2 + C - F = 2 + 3 - 1 = 4$ grados de libertad, que podemos elegir como $[T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}/(1-x_{\text{H}_2\text{O}}), x_{\text{O}_2}/(1-x_{\text{H}_2\text{O}})]$ es decir, la temperatura, la presión, la relación vapor/aire y la proporción de oxígeno en el aire (21%).

b) Varianza del sistema, supuesto reactivo, y determinación de la composición de equilibrio.

Sol.: En el estado de equilibrio y suponiendo que sólo se genera CO_2 , se desea determinar el conjunto de variables $[T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}, x_{\text{O}_2}, x_{\text{N}_2}, x_{\text{CO}_2}]$, cuya varianza es $V = 2 + C - F - R = 2 + E - F = 2 + 4 - 1 = 5$, que podemos elegir como $[T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{aire}}, x_{\text{O}_2}/x_{\text{aire}}, x_{\text{CO}_2}/x_{\text{aire}}]$ es decir, las proporciones iniciales vapor/aire, oxígeno/aire y dióxido de carbono/aire. Por tanto, para un conjunto dado, como p.e. $[500 \text{ K}; 10^5 \text{ Pa}; 1; 0,21; 0]$ la relaciones termodinámicas serán capaces de determinar $[x_{\text{H}_2\text{O}}, x_{\text{O}_2}, x_{\text{N}_2}, x_{\text{CO}_2}]$ en el equilibrio, como a continuación se hace:

A partir de la relación de mezcla

$$aC + b\text{H}_2\text{O} + c(c_{21}\text{O}_2 + c_{79}\text{N}_2) = x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{CO}_2}$$

los balances de elementos conservativos dan:

$$\text{para el C} \quad a = x_{\text{CO}_2}$$

$$\text{para el H} \quad 2b = 2x_{\text{O}_2}$$

$$\text{para el O} \quad b + 2cc_{21} = x_{\text{H}_2\text{O}} + 2x_{\text{O}_2} + 2x_{\text{CO}_2}$$

$$\text{para el N} \quad 2cc_{79} = 2x_{\text{N}_2}$$

que están relacionados con los datos iniciales $(x_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{aire}}) = b/c = 1$ y $(x_{\text{O}_2}/x_{\text{aire}})_0 = c_{21} = 0,21$. Por otra parte, la regla de Volterra enseña que hay $[\text{C}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2]$ - $[\text{C}, \text{H}, \text{O}, \text{N}] = 5 - 4 = 1$ reacción independiente, $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, que en términos de la constante de equilibrio $K(T)$, y con la aproximación $\ln K(T) = A + B/T$, se escribe así:

$$\begin{aligned} \ln K(T, p^\oplus) &= \ln \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{O}_2}} = \frac{-g_{\text{CO}_2}^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{h_{\text{CO}_2}^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T}\right) \\ &= \frac{394380}{8,3.298} - \frac{393520}{8,3.298} \left(1 - \frac{298}{T}\right) = -0,348 + \frac{47400}{T} \end{aligned}$$

Ello permite despejar todos los x_i en función de x_{O_2} y sustituir en la ecuación $\sum x_i = 1$ para obtener:

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{CO}_2} &= \frac{1+K(T)}{c_{21}} x_{\text{O}_2} + x_{\text{O}_2} + c_{79} \frac{1+K(T)}{c_{21}} x_{\text{O}_2} + K(T)x_{\text{O}_2} = 1 \\ \rightarrow x_{\text{O}_2} &= \frac{c_{21}}{2[1+K(T)]} = \frac{0,21}{2 \left[1 + \exp\left(-0,348 + \frac{47400}{500}\right) \right]} = 1.10^{-42} \end{aligned}$$

y por tanto $x_{\text{CO}_2} = Kx_{\text{O}_2} = 0,105$, $x_{\text{O}_2} = 0,395$, $x_{\text{N}_2} = 0,500$. Pero para llegar a este resultado bastaba con haber sabido que todo el oxígeno se iba a consumir para pasar a CO_2 , con lo que las condiciones iniciales hubieran bastado para resolver el problema:

$$\left. \begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{N}_2} &= 1 \\ \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} + x_{\text{N}_2}} &= \frac{b}{c} = 1 \end{aligned} \right\} x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,500 \quad , \quad x_{\text{CO}_2} = 0,105 \quad , \quad x_{\text{N}_2} = 0,395$$

Este es el método que se sigue en el estudio de los procesos de combustión cuando se introduce la hipótesis de combustión completa y que se desarrolla en el Cap. 15.

Pero al principio de esta pregunta (b) habíamos supuesto que sólo se generaba CO_2 , ¿qué pasa si aparece CO ?

Siguiendo el razonamiento anterior, si sólo aparece CO y no CO_2 , todo el oxígeno pasaría a CO , pero ahora no se conservaría la cantidad de sustancia porque cada mol de O_2 da dos moles de CO , según la reacción $\text{C} + (1/2)\text{O}_2 = \text{CO}$, por lo que la nueva solución sería:

$$\left. \begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}} + x_{\text{N}_2} &= 1 \\ \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}}/2 + x_{\text{N}_2}} &= \frac{b}{c} = 1 \\ \frac{x_{\text{CO}}/2}{x_{\text{CO}}/2 + x_{\text{N}_2}} &= c_{21} = 0,21 \end{aligned} \right\} x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,453 \quad , \quad x_{\text{CO}} = 0,190 \quad , \quad x_{\text{N}_2} = 0,357$$

Pero, ¿y si aparecen conjuntamente CO y CO_2 ? Entonces ya es preciso acudir al equilibrio químico entre el CO y el CO_2 para ver en qué proporción aparecen. La reacción a considerar es $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ y no $\text{CO}_2 = \text{CO} + (1/2)\text{O}_2$ porque vamos a

seguir suponiendo que $x_{O_2} = 0$ ya que si se resuelve el equilibrio con el oxígeno va a salir otra vez un valor infinitesimal, inmedible.

A partir de la relación de mezcla $aC + bH_2O + c(c_{21}O_2 + c_{79}N_2) = x_{H_2O} + x_{CO_2} + x_{CO} + x_{N_2}$ se obtienen las ecuaciones:

$$\begin{aligned} a &= x_{CO_2} + x_{CO} \\ 2b &= 2x_{H_2O} \\ b + 2cc_{21} &= x_{H_2O} + 2x_{CO_2} + x_{CO} \\ 2cc_{79} &= 2x_{N_2} \\ \ln K(T) &= \ln \left(\frac{x_{CO}^2 \frac{p}{p^\oplus}}{x_{CO_2} p^\oplus} \right) = \frac{-2g_{CO}^\oplus + g_{CO_2}^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{2h_{CO}^\oplus - h_{CO_2}^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T} \right) = \\ &= 21,2 - \frac{20800}{T} \\ x_{H_2O} + x_{CO_2} + x_{CO} + x_{N_2} &= 1 \end{aligned}$$

que, al igual que antes, puede reducirse a una sola ecuación en x_{CO} :

$$\frac{b}{cc_{21}} \left(x_{CO}^2 \frac{p/p^\oplus}{K(T)} + \frac{1}{2} x_{CO} \right) + x_{CO}^2 \frac{p/p^\oplus}{K(T)} + x_{CO} + \frac{c_{79}}{c_{21}} \left(x_{CO}^2 \frac{p/p^\oplus}{K(T)} + \frac{1}{2} x_{CO} \right) = 1$$

que se resuelve explícitamente con $b/c = 1$, $c_{21} = 0,21$, $c_{79} = 0,79$, $p/p^\oplus = 1$ y $T = 500$ K para dar:

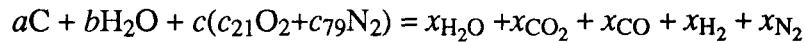
$$\begin{aligned} x_{CO} &= 12 \cdot 10^{-6} \\ x_{CO_2} &= 0,105 \\ x_{N_2} &= 0,395 \\ x_{H_2O} &= 0,500 \end{aligned}$$

De ello se desprende que también se podía haber tomado $x_{CO} = 0$, pero a diferencia de la suposición de $x_{O_2} = 0$, que resulta válida hasta varios miles de kelvin, si en vez de a $T = 500$ K se hubiera calculado el equilibrio a $T = 1500$ K el resultado hubiera sido:

$$\begin{aligned} x_{CO} &= 0,190 \\ x_{CO_2} &= 24 \cdot 10^{-6} \\ x_{N_2} &= 0,357 \\ x_{H_2O} &= 0,453 \end{aligned}$$

Hasta aquí habíamos considerado que podía aparecer solamente CO y CO₂ y hemos calculado la composición de equilibrio, pero la Termodinámica no especifica cuántos compuestos aparecen, ni cuáles son. La experimentación enseña que aparece también hidrógeno, dissociado del vapor, luego el planteamiento más adecuado sería el elegir el conjunto de variables $[x_{H_2O}, x_{CO_2}, x_{CO}, x_{H_2}, x_{N_2}]$ ya que la experiencia enseña que sí se puede suponer $x_{O_2} = 0$.

La varianza del sistema sigue siendo la misma, $V = 2 + C - F - R = 2 + E - F = 2 + 4 - 1 = 5$, independiente del número de reacciones que se considere, pero la regla de Volterra enseña que cuantos más compuestos se consideren, más ecuaciones independientes de equilibrio químico habrán de ser impuestas. Así, para la relación de mezcla



el sistema de ecuaciones es

$$a = x_{CO_2} + x_{CO}$$

$$2b = 2x_{H_2O} + 2x_{H_2}$$

$$b + 2cc_{21} = x_{H_2O} + 2x_{CO_2} + x_{CO}$$

$$2cc_{79} = 2x_{N_2}$$

$$\ln \left(\frac{x_{CO}^2}{x_{CO_2} p} \frac{p}{\oplus} \right) = \ln K_1(T) = 21,2 - \frac{20800}{T}$$

$$\ln \frac{x_{CO_2} x_{H_2}}{x_{CO} x_{H_2O}} = \ln K_2(T) = -5,1 + \frac{4960}{T}$$

habiendo tomado además de la reacción $CO_2 + C = 2CO$ para la disociación del CO_2 , la ecuación llamada del gas de agua, $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, para la disociación del agua, ya que $H_2O = H_2 + (1/2)O_2$ hubiera introducido la x_{O_2} en la que no estamos interesados, por lo dicho anteriormente.

En la Fig. 9.5 se muestra la solución en función de T para dos valores de la relación vapor/aire y dos valores de la presión con el fin de mostrar la influencia de todos los parámetros (se mantiene $c_{21} = 0,21$ y $c_{79} = 0,79$ siempre).

- c) Calcular el calor intercambiado con el exterior suponiendo que la salida es en condiciones (T, p) y la entrada en condiciones (T_o, p) .

Sol.: Por ser un sistema abierto en régimen estacionario con una entrada y una salida, el balance energético (5.43), despreciando las variaciones de energía cinética y potencial, queda: $\dot{Q} = \dot{H}_s - \dot{H}_e = \sum_s \dot{n}_i h_i(T, p) - \sum_e \dot{n}_i h_i(T_o, p)$. Por unidad de cantidad de sustancia de carbón consumido, $n_{C,o}$, será:

$$q = \frac{n_{H_2O}}{n_{C,o}} h_{H_2O}(T, p) + \frac{n_{CO_2}}{n_{C,o}} h_{CO_2}(T, p) + \frac{n_{CO}}{n_{C,o}} h_{CO}(T, p) + \frac{n_{H_2}}{n_{C,o}} h_{H_2}(T, p) + \frac{n_{N_2}}{n_{C,o}} h_{N_2}(T, p) - h_C(T_o, p) - \frac{n_{H_2O,o}}{n_{C,o}} h_{H_2O}(T_o, p) - \frac{n_{O_2,o}}{n_{C,o}} h_{O_2}(T_o, p) - \frac{n_{N_2,o}}{n_{C,o}} h_{N_2}(T_o, p)$$

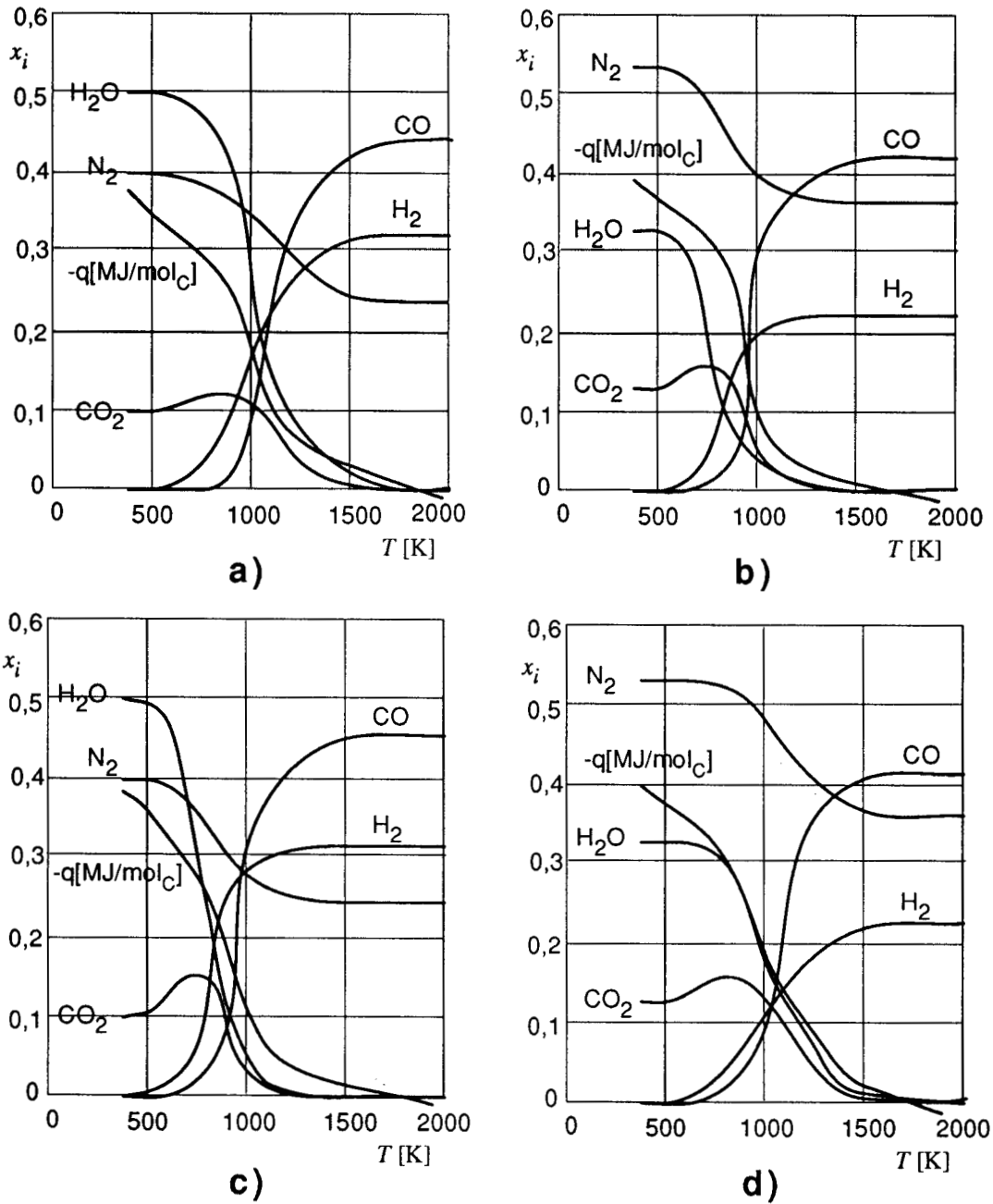


Fig. 9.5. Composición de equilibrio, x_i , y calor aportado en un reactor isobárico de lecho de carbón donde entra una mezcla de aire y vapor en proporción $b/c \equiv x_{vapor}/x_{aire}$ (con 21% de oxígeno y 79% de nitrógeno en el aire) a $T_o = 400$ K y una presión p , en función de la temperatura de salida, T , supuesto en equilibrio. Nótese que el reactor es exotérmico hasta unos 1800 K en que pasa a ser endotérmico. a) $p = 0,1$ MPa y $b/c = 1$; b) $p = 0,1$ MPa y $b/c = 1/2$; c) $p = 2$ MPa y $b/c = 1$; d) $p = 2$ MPa y $b/c = 1/2$.

que, en función de la composición de equilibrio, x_i , y las variables a , b y c de la relación de mezcla $aC + bH_2O + c(c_{21}O_2 + c_{79}N_2) = \sum x_i$ toma la forma:

$$q = \frac{1}{a} \sum x_i h_i(T, p) - h_C(T_o, p) - \frac{b}{a} h_{H_2O}(T_o, p) - \frac{cc_{21}}{a} h_{O_2}(T_o, p) - \frac{cc_{79}}{a} h_{N_2}(T_o, p)$$

Al haber cambio de composición hay que introducir las entalpías de formación para tener una referencia energética común y con el modelo de gases perfectos, queda

$h_i(T,p) = h_{f,i}^\oplus(T^\oplus,p^\oplus) + c_{p,i}(T-T^\oplus)$. Sustituyendo, se tiene:

$$q = \frac{1}{a} \left[\sum x_i h_{f,i}^\oplus + \sum x_i c_{p,i} (T - T^\oplus) \right] - \left[0 + c_c (T_o - T^\oplus) \right] - \frac{b}{a} \left[h_{f,H_2O(v)}^\oplus + c_{p,H_2O(v)} (T_o - T^\oplus) \right] - \frac{c}{a} \left[0 + c_{p,aire} (T_o - T^\oplus) \right]$$

donde ya se ha puesto que la entalpía de formación de los elementos es nula, que se va a considerar para el agua el estado de referencia hipotético de vapor y se han agrupado los componentes del aire de entrada.

Se trata ahora de sustituir los valores numéricos. Por una parte, ya se ha visto que $a = x_{CO_2} + x_{CO}$, donde todos los x_i de equilibrio se conocen en función de los datos $[T, p, b/c, c_{21}, c_{79}]$. Por otra parte, de la Tabla A3.8 se obtiene $h_{f,H_2O(v)}^\oplus = -241,82$ kJ/mol, $h_{f,CO_2}^\oplus = -393,52$ kJ/mol y $h_{f,CO}^\oplus = -110,53$ kJ/mol. Para las capacidades térmicas, en lugar de los datos de la Tabla A3.6, tomaremos la aproximación $c_{p,H_2O(v)} = 47$ J/(mol.K), $c_{p,CO_2} = 54$ J/(mol.K), $c_{p,O_2} = c_{p,N_2} = c_{p,aire} = c_{p,H_2} = 34$ J/(mol.K) y de la Tabla A3.5 $c_c = 10000.0,012 = 12$ J/(mol.K). Los resultados para las dos presiones y las dos relaciones vapor/agua especificadas en la Fig. 9.5 se muestran en dicha figura, habiendo tomado como temperatura de entrada $T_o = 400$ K.

Estabilidad: principio de Le Chatelier

El estado de equilibrio estable de un sistema aislado es aquél que tiene entropía máxima. Si el estado no es de equilibrio, evolucionará aumentando su entropía: $dS = (1/T)dU + (p/T)dV + (A/T)d\xi > 0$. Ya se vio que la estabilidad térmica implicaba que $c_p > 0$ y la estabilidad mecánica $\kappa > 0$, pero ¿qué se desprende de la estabilidad química? Pues se va a demostrar a continuación que la consecuencia es que, si se perturba el equilibrio químico, el sistema reaccionará tratando de contrarrestar dicha acción (principio de Le Chatelier-Braun).

En efecto, para que un sistema sea estable a $U=cte$ y $V=cte$ ha de ser $A d\xi \geq 0$, con $A = -\sum v_i \mu_i$, y se sabe que en el equilibrio tanto la fuerza de reacción (la afinidad) A como el flujo $d\xi$ son nulos. Se pueden así calcular los coeficientes de sensibilidad (respuesta frente a pequeñas perturbaciones):

- Si se varía la temperatura a $p=cte$. de (9.11) se deduce que $\partial(A/(RT))/\partial(1/T) = -h_r/R$, y por tanto si la reacción es exotérmica ($h_r < 0$) la afinidad disminuirá (y la $\xi_{equilibrio}$) al aumentar la temperatura, y al revés para las endotérmicas; es decir, para que una reacción exotérmica avance más, hay que disminuir la temperatura.
- Si se varía la presión a $T=cte$. y puesto que de las derivadas cruzadas de (9.7) se deduce que $\partial A/\partial p = -v_r$ (y en particular para mezcla de gases ideales $v_r = \sum v_i RT/p$ y por tanto $\partial(A/(RT))/\partial(\ln p) = -\sum v_i$), por lo que en las reacciones que generan muchos gases ($\sum v_i > 0$) la afinidad disminuirá (y la $\xi_{equilibrio}$) al aumentar la presión y al revés si se disminuye; es decir, para que una reacción que genera muchos gases avance más, hay que disminuir la presión.

– Si se varía un n_i a $T=cte$, $p=cte$ y $n_j=cte$, de (9.23) se deduce:

$$\left. \frac{\partial \frac{A}{RT}}{\partial \ln n_i} \right|_{T,p,n_j} = \frac{\partial \sum_{i=1}^C v_i RT \ln \frac{n_i \gamma_i}{\sum n_i}}{\partial \ln n_i} = -v_i \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln n_i} - x_i \right) - \sum_{j \neq i} v_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln n_i} - x_j \right) \quad (9.26)$$

y en particular para mezclas ideales (gaseosas o condensadas) $\partial(A/(RT))/\partial(\ln n_i) = -v_i + \sum v_j x_j$, donde ahora el sumatorio es para todos los componentes, resulta que en las reacciones con $-v_i + \sum v_j x_j < 0$ la afinidad (y la $\xi_{equilibrio}$) disminuirá al introducir más sustancia n_i , y viceversa.

Cálculo de potenciales estándar

Para conocer el potencial de Gibbs estándar $G^\oplus = \partial G / \partial \xi|_{T,p}$ de una reacción (a $T^\oplus = 298$ K y $p^\oplus = 100$ kPa), basta conocer las G^\oplus de las reacciones de formación de los compuestos que intervienen ya que $G^\oplus_{reacción} = \sum G^\oplus_{prod} - \sum G^\oplus_{react}$, y éstas pueden hallarse por cualquiera de estos métodos:

- A partir de la G^\oplus de otras reacciones.
- A partir de medidas calorimétricas del calor de esa reacción h_r y de las capacidades térmicas de todos los componentes (por calorimetría o espectrometría) en función de la temperatura (para determinar con ellos la entropía absoluta):

$$g_r^\oplus(T^\oplus, p^\oplus) = h_r^\oplus(T^\oplus, p^\oplus) - T^\oplus \sum_{i=1}^C v_i s_i^\oplus(T^\oplus, p^\oplus) \quad (9.27)$$

- A partir de medidas de concentración de equilibrio para una mezcla reactiva ideal:

$$g_r^\oplus(T^\oplus, p^\oplus) = -RT \ln K(T^\oplus, p^\oplus) = -RT \sum_{i=1}^C v_i \ln x_i \Big|_{equilibrio} \quad (9.28)$$

- a partir de la teoría cinética y la mecánica estadística.
- A partir de la medida de fuerza electromotriz en el equilibrio de una reacción electroquímica (ideado por Gibbs y Nernst). Para ellas $dG = dW = -\epsilon dq = -\epsilon z F dn$, siendo ϵ la diferencia de potencial (fuerza electromotriz, f.e.m.) y dq la carga que fluye, que es proporcional a la valencia z y al flujo de cantidad de sustancia dn (la constante $F = 96500$ C/mol es la de Faraday). Por tanto, $g^\oplus = -\epsilon^\oplus z F$. Además, de $dG = dH - T dS = dH + T(dG/dT)d\xi$ se deduce que $-\epsilon z F = h_r + T(d\epsilon/dT)zF$, que relaciona directamente la entalpía de reacción con la f.e.m. y su variación con la temperatura (la f.e.m. ha de ser la máxima, es decir, la de equilibrio, y las disoluciones han de estar saturadas).

RECAPITULACION

1. Se recuerda la nomenclatura y los tipos de reacciones, introduciendo el grado de reacción ξ como la variable que mide el estado químico (a presión y temperatura dadas), y la afinidad A como la fuerza que hace avanzar el grado de reacción.
2. Se analizan las variaciones de energía y entropía en los procesos reactivos, surgiendo la necesidad de tabular la entalpía de formación de cada compuesto químico de interés y la entropía absoluta de cada compuesto o elemento de interés, todo ello en unas condiciones estándar.
3. Se hace un análisis exergético de las reacciones químicas, determinando el coste energético mínimo de la síntesis de productos (o el trabajo máximo obtenible en la descomposición de un reactivo).
4. Se deduce la condición de viabilidad de una reacción, dentro de un sistema reactante dado.
5. Se deducen las ecuaciones que dan la composición de equilibrio, introduciendo las constantes de equilibrio $K_r(T, p^\oplus) = \prod_{i=1}^C (x_i p / p^\oplus)^{\nu_{i,r}}$.
6. Se analizan las condiciones de estabilidad y los coeficientes de sensibilidad de un sistema reactante, frente a variaciones de la temperatura, la presión y la concentración.

PROBLEMAS

- 9.1. Calcular la $h_{f,C_2H_6}^\oplus$ a partir de las h_r^\oplus de combustión del etano, $h_r^\oplus = -1560$ kJ/mol, del grafito $h_r^\oplus = -393,5$ kJ/mol y del hidrógeno, $h_r^\oplus = -285,8$ kJ/mol.
 Sol.: $C_2H_6 + (7/2)O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$, $C + O_2 = CO_2$, $H_2 + (1/2)O_2 = H_2O$, $2C + 3H_2 = C_2H_6$, $h_{f,C_2H_6}^\oplus = h_r^\oplus = 2h_{comb,C} + 3h_{comb,H_2} - h_{comb,C_2H_6} = -84,3$ kJ/mol.

- 9.2. Determinar la temperatura de equilibrio de la 'reacción' de transformación del agua líquida en vapor, a partir de los datos de entalpía, función de Gibbs y entropía estándar.
 Sol.: $H_2O(l) = H_2O(v)$, $G_{eq} = G_{mín} \rightarrow g_r = \partial g / \partial \xi = 0$, $g_r(T) = g_r^\oplus + (\partial g / \partial T)(T - T^\oplus) \approx g_r^\oplus - s_r^\oplus(T - T^\oplus) \rightarrow T_{eq} = T^\oplus + g_r^\oplus / s_r^\oplus = 370$ K; $g_r^\oplus = g_{f,vapor}^\oplus - g_{f,líqu}^\oplus = -228,59 + 237,18 = 8,59$ kJ/mol, $s_r^\oplus = (h_r^\oplus - g_r^\oplus) / T^\oplus = 0,119$ kJ/mol.

- 9.3. Calcular qué presión sería necesaria para transformar el grafito en diamante a 300 K y a 1500 K, a partir de los siguientes datos:

	Grafito	Diamante
$\rho(25^\circ\text{C y } 100\text{ kPa}) =$	2252 kg/m ³	3521 kg/m ³
$\kappa(25^\circ\text{C y } 100\text{ kPa}) =$	$0,304 \cdot 10^{-12}$ Pa ⁻¹	$0,016 \cdot 10^{-12}$ Pa ⁻¹
$g_f(25^\circ\text{C y } 100\text{ kPa}) =$	0	2,868 kJ/mol

Sol.: $C(\text{gr})=C(\text{dia})$, $g_r = 0 = g_r^\oplus + (\partial g/\partial p)(p-p^\oplus)=g_r^\oplus + v_r^\oplus(p-p^\oplus)$, $p_{eq} = p^\oplus - g_r^\oplus/v_r^\oplus = 10^5 - 2868/[0,012/3521-0,012/2252] = 1500 \text{ MPa}$, y si se incluye el efecto de κ , $p_{eq} = 1490 \text{ MPa}$.

9.4. Determinar la entalpía de formación de la hidracina, $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$, sabiendo que su poder calorífico superior es de 622 kJ/mol .

Sol.: $h_{f,\text{N}_2\text{H}_4} = h_{f,\text{N}_2} + 2h_{f,\text{H}_2\text{O}} - h_{f,\text{O}_2} - h_r = 0 + 2 \cdot (-286) - 0 - (-622) = 50 \text{ kJ/mol}$.

9.5. Si se desea obtener amoniaco por síntesis de nitrógeno e hidrógeno, ¿cómo convendrá variar la temperatura, la presión y las concentraciones?

Sol.: Convienen temperaturas bajas porque $h_r < 0$ (exotérmica), y presiones altas porque $\sum v_i < 0$, e ir extrayendo el amoniaco e inyectando nitrógeno e hidrógeno.

9.6. En un dispositivo cilindro-émbolo que mantiene la presión constante se tiene inicialmente 1 mol de CO_2 a 25°C y 100 kPa . Considérese el equilibrio $\text{CO}_2 = \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Se pide:

a) Representar el potencial de Gibbs en función del grado de avance de la reacción a 100 kPa y 2000 K , 2500 K y 3000 K , y determinar la composición de equilibrio.

b) Calcular a qué temperatura la fracción molar de oxígeno es del 25%.

c) Representar la composición de equilibrio en función de la temperatura.

Sol.: a) Para cada valor $0 \leq \xi \leq 1$, se calculan $n_i(\xi) = n_{i_0} + v_i\xi$, $x_i(\xi) = n_i(\xi)/\sum n_i(\xi)$ y $G(\xi)$:

$$G = \sum \mu_i n_i = \sum \left[\left(\mu_i(T, p^\oplus) + RT \ln \frac{x_i p}{p^\oplus} \right) (n_{i_0} + v_i \xi) \right] =$$

$$= \sum n_{i_0} \mu_i(T, p^\oplus) + \xi \sum v_i \mu_i(T, p^\oplus) + RT \sum n_{i_0} \ln \frac{x_i p}{p^\oplus} + \xi RT \sum v_i \ln \frac{x_i p}{p^\oplus}$$

El primer sumando no depende de ξ y le llamaremos G_0 . El segundo término es $\xi g_r^\oplus = -\xi RT \ln K = -\xi RT [-g_r^\oplus/(RT^\oplus) + h_r^\oplus(1-T^\oplus/T)/(RT^\oplus)] = -\xi RT(10,4 - 34000/T)$. Ello permite obtener $G(\xi) - G_0$, con el resultado de la Fig. P-9.6a. El ξ de equilibrio es el que da mínima $G(\xi)$, obteniéndose p.e. para $T = 3000 \text{ K}$: $\xi = 0,474$, $x_{\text{CO}_2} = 0,43$, $x_{\text{CO}} = 0,38$ y $x_{\text{O}_2} = 0,19$;

b) De (9.25):

$$\ln \prod \left(\frac{x_i p}{p^\oplus} \right)^{v_i} = \frac{-g_r^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{h_r^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T} \right) = 10,4 - \frac{34000}{T} = \ln \frac{x_{\text{CO}} \sqrt{x_{\text{O}_2}}}{x_{\text{CO}_2}} + \sum v_i \ln \frac{p}{p^\oplus}$$

Del balance de especies para la mezcla $a\text{CO}_2 = x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{O}_2}$

- para el elemento C $a = x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}}$

- para el elemento O $2a = 2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + 2x_{\text{O}_2}$

Y además, $\sum x_i = 1$, formándose un sistema de ecuaciones que puede despejarse hasta llegar (sustituyendo x_{CO_2} y x_{CO} en función de x_{O_2}) a:

$$2x_{O_2}^{3/2} \left(\frac{p}{p^\oplus} \right)^{1/2} \exp\left(-10,4 - \frac{34000}{T}\right) + 2x_{O_2} + x_{O_2} = 1$$

que con $x_{O_2} = 0,25$ y $p/p^\oplus = 1$ da $T_{eq} = 3270$ K.

c) La ecuación anterior permite calcular explícitamente $T_{eq}(x_{O_2})$, y por otra parte $x_{CO} = 2x_{O_2}$ y $x_{CO_2} = 1 - x_{CO} - x_{O_2}$, lo que permite representar $x_i(T)$, con el resultado que se muestra en la Fig. 9.6b. Si la presión no fuese 100 kPa se haría igual, y el resultado es que el equilibrio $CO_2 = CO + (1/2)O_2$ se desplaza a la izquierda al aumentar la presión.

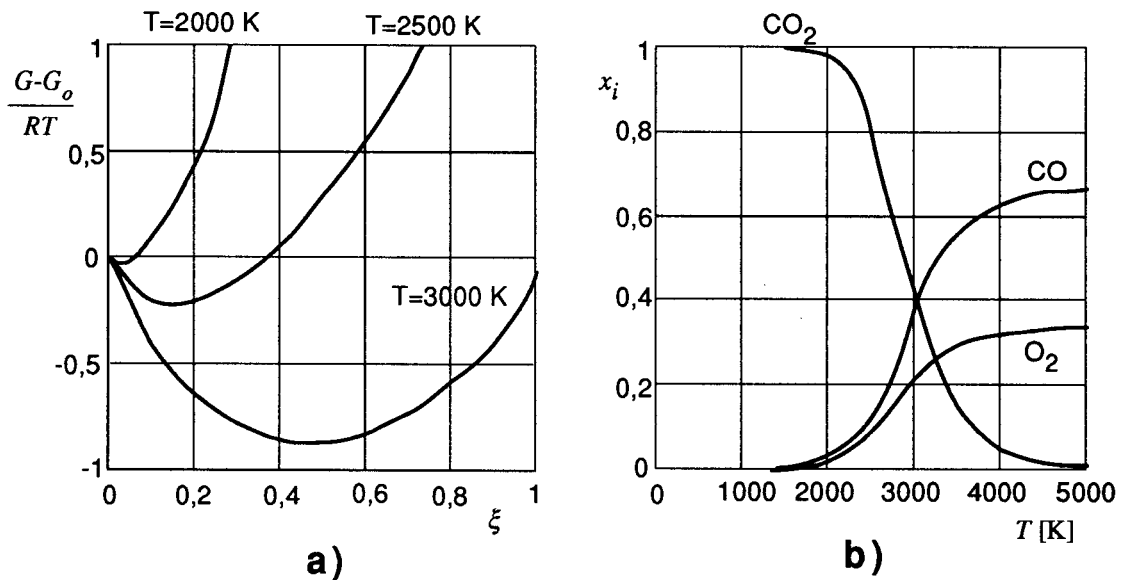


Fig. P-9.6

9.7. En un dispositivo cilindro-émbolo que mantiene la presión constante se tiene inicialmente 1 mol de O_2 a $25^\circ C$ y 100 kPa. Considérese disponible una fuente infinita de carbono (p.e. las paredes del cilindro) y estúdiense el equilibrio de la mezcla gaseosa $CO_2/CO/O_2$ en función de la temperatura. En particular, se pide:

- a) Determinar la composición de equilibrio, pensando que sólo se genera CO_2 .
- b) Determinar la composición de equilibrio pensando que aparece CO_2 y CO .

Sol.: a) La regla de Volterra enseña que hay $[C, O_2, CO_2] - [C, O] = 1$ reacción independiente, $C + O_2 = CO_2$, que puesta en forma de relación de mezcla, $aC + bO_2 = x_{CO_2} + x_{O_2}$ da lugar al sistema de ecuaciones:

$$x_{CO_2} + x_{O_2} = 1$$

$$a = x_{CO_2}$$

$$2b = 2x_{CO_2} + 2x_{O_2}$$

$$\ln \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{O}_2}} = \frac{-g_r^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{h_r^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T} \right) = -0,35 + \frac{47470}{T} = \ln K(T)$$

que puede reducirse a $x_{\text{CO}_2} = K(T)/[1+K(T)]$ y $x_{\text{O}_2} = 1 - x_{\text{CO}_2}$ y que indica que hasta $T \approx 50000 \text{ K}$ todo el O_2 se gastaría, dando CO_2 .

b) En este caso hay $[\text{C}, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{CO}] - [\text{C}, \text{O}] = 2$ reacciones independientes, que tomaremos como $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ y $\text{CO} + (1/2)\text{O}_2 = \text{CO}_2$. Con ayuda de la relación de mezcla $a\text{C} + b\text{O}_2 = x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{O}_2}$ se obtiene el sistema de ecuaciones

$$x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{O}_2} = 1$$

$$a = x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}}$$

$$2b = 2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + 2x_{\text{O}_2}$$

$$\ln \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{O}_2}} = -0,35 + \frac{47470}{T} = \ln K_1$$

$$\ln \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}} \sqrt{x_{\text{O}_2}}} + \sum v_i \ln \frac{p}{p^\oplus} = -10,34 + \frac{34000}{T} = \ln K_2$$

que puede reducirse a una sola ecuación despejando x_{CO} y x_{O_2} y sustituyéndolas en $\sum x_i = 1$, dando:

$$x_{\text{CO}_2} + \frac{K_1^{1/2}}{K_2} x_{\text{CO}_2}^{1/2} + \frac{x_{\text{CO}_2}}{K_1} = 1$$

que permite despejar explícitamente $x_{\text{CO}_2}(T)$ y construir la Fig. 9-7, donde se observa que sigue gastándose todo el O_2 , pero ahora se ve que para $T < 1000 \text{ K}$ se forma mayoritariamente CO_2 y para $T > 1000 \text{ K}$ se forma mayoritariamente CO .

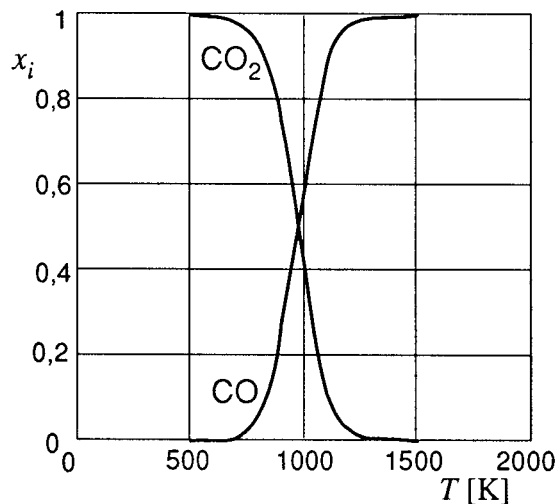


Fig. P-9.7

- 9.8. Se desea estudiar la reacción de producción del gas de agua en un reactor estacionario ($C(s)+H_2O(g)=CO(g)+H_2(g)$). Se pide:
- Calcular la entalpía de reacción a 25 °C.
 - Señalar cómo conviene variar la temperatura, la presión, la concentración (p.e. inyectando nitrógeno) y el tamaño del reactor.
 - Indicar si las tres reacciones $C(s)+H_2O(g)=CO(g)+H_2(g)$, $CO(g)+H_2O(g)=CO_2(g)+H_2(g)$ y $CO(g)+3H_2(g)=H_2O(g)+CH_4(g)$ son independientes, y si pueden representar el proceso de síntesis de metano a partir de carbón.

Sol.: a) $h_r=131$ kJ/mol_{CO}; b) conviene temperaturas altas porque $h_r>0$ (endotérmica), y presiones bajas porque en la fase gaseosa $\sum v_i>0$, no conviene añadir ningún gas inerte, y conviene que el reactor sea suficientemente grande para que dé tiempo a alcanzarse el equilibrio químico; c) sí son independientes, y sí sirven para estudiar la síntesis de metano a partir de carbón, si bien no es muy realista considerar que el carbón es carbono puro.

- 9.9. En un reactor isobárico a 100 kPa se calienta una mezcla equimolar de CO₂ y H₂ hasta 2000 K, apareciendo CO y H₂O. Calcular la composición de equilibrio.

Sol.: La regla de Volterra enseña que sólo hay $[CO_2,H_2,CO,H_2O] - [C,O,H] = 1$ reacción independiente, que tomamos como $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$, cuya constante de equilibrio vale:

$$\ln \frac{x_{CO}x_{H_2O}}{x_{CO_2}x_{H_2}} = \frac{-g_r^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{h_r^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T} \right) = 5,1 - \frac{4960}{T}$$

De las condiciones iniciales y de la conservación de elementos se deduce que $x_{CO_2} = x_{H_2} \equiv x$ y $x_{CO} = x_{H_2O} = 0,5 - x$, que sustituido arriba da $x_{CO_2} = x_{H_2} = 0,11$ y $x_{CO} = x_{H_2O} = 0,39$.

- 9.10. En un dispositivo cilindro-émbolo que mantiene la presión constante existe inicialmente 1 mol de aire a 25 °C y 100 kPa. Se supone que existe una fuente de carbono (p.e. que las paredes son de grafito). Se pide:

- ¿Es posible conocer la composición de los gases producidos por la combustión del carbono?
- Suponiendo que en el proceso reactivo sólo se generase CO₂, calcular la composición de equilibrio.
- Suponiendo que se generan CO₂ y CO, calcular la composición de equilibrio en el intervalo $500 < T < 2000$ K para $p = 100$ kPa.
- Calcular la composición de equilibrio para $T = 1000$ K en el intervalo $10^4 < p < 10^6$ Pa.

Sol.: a) No, sólo si se sabe qué especies aparecen, y aún así dependerá de la temperatura y la presión, pero si se supone combustión completa, entonces sí, porque la relación de mezcla será $aC + b(0,21O_2 + 0,79N_2) = x_{CO_2} + x_{N_2}$ y las ecuaciones a resolver serán $x_{CO_2} + x_{N_2} = 1$, $a = x_{CO_2}$, $0,21b = x_{CO_2}$ y $0,79b = x_{N_2}$, cuya solución es $x_{CO_2} = 0,21$ y $x_{N_2} = 0,79$; b) en este caso, la relación de mezcla será $aC + b(0,21O_2+0,79N_2) = x_{CO_2} + x_{O_2} + x_{N_2}$, pero de la constante de equilibrio para $C + O_2 = CO_2$, $\ln(x_{CO_2}/x_{O_2}) =$

$-0,35 + 47470/T$ se deduce que la concentración de O_2 será despreciable hasta $T \approx 50000$ K y, p.e., a $T = 2000$ K queda $x_{CO_2} = 0,21$, $x_{N_2} = 0,79$, $x_{O_2} = x_{CO_2}/K = 7 \cdot 10^{-11}$; c) la regla de Volterra enseña que hacen falta $[C, O_2, N_2, CO_2, CO] - [C, O, N] = 2$ ecuaciones independientes, que elegimos como $C + O_2 = CO_2$ y $C + (1/2)O_2 = CO$, y la relación de mezcla sería $aC + b(0,21O_2 + 0,79N_2) = x_{CO_2} + x_{CO} + x_{O_2} + x_{N_2}$, pero el sistema de ecuaciones puede reducirse sabiendo que apenas va a haber O_2 en los productos, considerando una sólo reacción $C + CO_2 = 2CO$, cuya constante de equilibrio es

$$\begin{aligned} \ln \frac{x_{CO}^2}{x_{CO_2}} + \ln \frac{p}{p^\oplus} &= \frac{-g_r^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{h_r^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T} \right) \\ &= \frac{(2.137,15 - 394,38) \cdot 10^3}{8,3.298} + \frac{(-2.110,53 + 393,52) \cdot 10^3}{8,3.298} \left(1 - \frac{298}{T} \right) \\ &= 21,2 - \frac{20800}{T} = \ln K \end{aligned}$$

de donde se deduce que, si $p = p^\oplus$, $x_{CO} = \sqrt{Kx_{CO_2}}$. De la conservación del O y el N se deduce que $x_{N_2} = (0,79/0,21)[x_{CO_2} + (1/2)x_{CO}]$, y sustituyendo en $\sum x_i = 1$ se llega finalmente a

$$x_{CO_2} + \sqrt{Kx_{CO_2}} + \frac{0,79}{0,21} \left(x_{CO_2} + \frac{1}{2} \sqrt{Kx_{CO_2}} \right) = 1$$

ecuación de segundo grado que se resuelve explícitamente y permite ir calculando $x_i(T)$, con el resultado de la Fig. P-9.10a (p.e., para $T = 1000$ K y $p = 100$ kPa, $x_{CO_2} = 0,06$, $x_{CO} = 0,24$, $x_{N_2} = 0,70$); d) Se llega a la misma ecuación, pero cambiando K por Kp^\oplus/p , obteniéndose la Fig. P-9.10b.

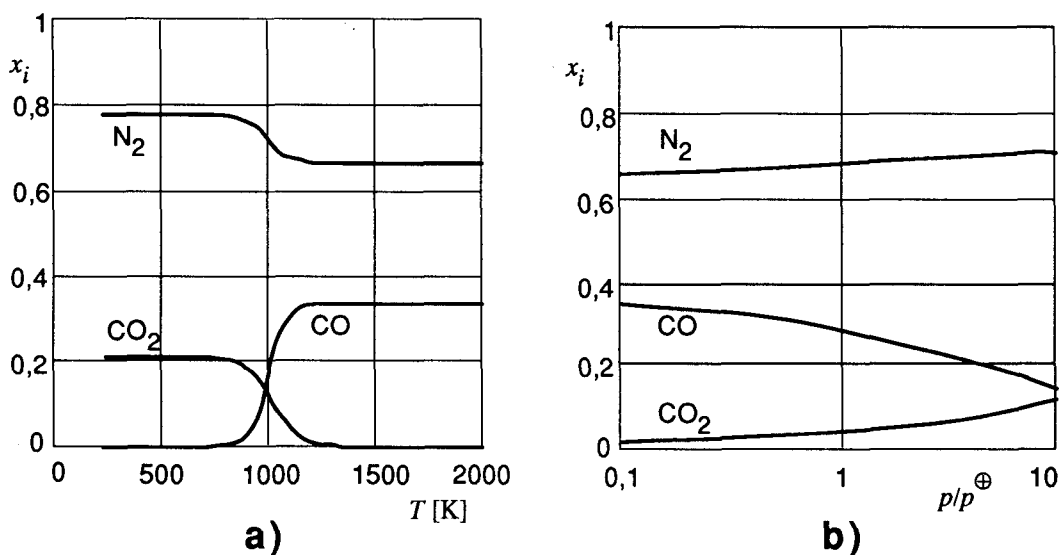


Fig. P-9.10

9.11. Se calienta un mol de aire desde 298 K hasta 2000 K a presión constante de 0,1 MPa. Se pide:

- a) Calcular el calor comunicado al aire suponiendo gas perfecto de $c_p = 34 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- b) Calcular el calor comunicado al aire, tomando $c_p(T)$ de la Tabla A3.6.
- c) Calcular la composición de equilibrio a 2000 K suponiendo que sólo se genera NO.
- d) Calcular el calor comunicado en el caso anterior.

Sol.: a) $Q = nc_p(T_2 - T_1) = 1.34.(2000 - 298) = 57,8 \text{ kJ}$; b) $Q = n \int c_p(T) dT = 1.0,029 [28,1 + 1,97(T/1000) + 4,8(T/1000)^2 - 1,97(T/1000)^3] dT = 49,5 \text{ kJ}$; c) la relación de mezcla es $a(0,21\text{O}_2 + 0,79\text{N}_2) = x_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{NO}}$, y el sistema de ecuaciones es:

$$x_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{NO}} = 1$$

$$0,21a = x_{\text{O}_2} + 0,5x_{\text{NO}}$$

$$0,79a = x_{\text{N}_2} + 0,5x_{\text{NO}}$$

$$\ln \frac{x_{\text{NO}}}{\sqrt{x_{\text{O}_2} x_{\text{N}_2}}} = 1,49 - \frac{10870}{T}$$

que, si se supone $x_{\text{NO}} \rightarrow 0$, y por tanto, $x_{\text{N}_2} = 0,79$ y $x_{\text{O}_2} = 0,21$, da $x_{\text{NO}} = 0,008$.

d) $\sum n_i h_{if}^\oplus + Q = \sum n_i h_{if}^\oplus + \sum n_i c_{p_i}(T - T^\oplus)$, luego $Q = n_{\text{NO}} h_{f,\text{NO}}^\oplus + \sum n_i c_p(T - T^\oplus) = 0,008.90250 + 1.34.(2000 - 298) = 58,6 \text{ kJ}$.

9.12. En la producción de gas ciudad a partir de gas natural entran en juego las dos reacciones $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ y $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Considerando que se alcanza el equilibrio, se pide:

- a) ¿Qué será más conveniente, producir el gas a 0,1 MPa o a 10 MPa?
- b) ¿Qué sería mejor, que el reactor alcanzase una temperatura de 600 K o de 1300 K?
- c) Estimar la relación molar entre el H_2 y el CO en el punto óptimo de los dos apartados anteriores, suponiendo alimentación equimolar de H_2O y CH_4 .
- d) Repetir el apartado anterior pero con alimentación de vapor y metano en relación molar 2:1.
- e) Determinar la razón de mezcla de la alimentación para que en el caso del apartado c) la concentración de hidrógeno producida sea máxima.
- f) Calcular el flujo de calor en el caso del apartado d), suponiendo que la mezcla entra a 600 K.
- g) ¿Es posible que a la salida se deposite carbono por la reacción $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ en el caso c) o en el d)?

Sol.: a) Para la reacción 2ª es indiferente, pero para que la 1ª avance más conviene presiones bajas, luego $p = 0,1 \text{ MPa}$ es mejor; b) la 1ª produce más para $T > 960 \text{ K}$ (done $\ln K = 0$) mientras que la 2ª produce más para $T < 970 \text{ K}$, pero cuenta más la 1ª, luego $T = 1300 \text{ K}$ es mejor; c) para $p = 0,1 \text{ MPa}$ y $T = 1300 \text{ K}$, $\ln K_1 = 6,8$ y $\ln K_2 = -1,3$, $x_{\text{H}_2} = 0,75$, $x_{\text{CO}} = 0,25$, $x_{\text{CO}_2} = x_{\text{H}_2\text{O}} = 0$; d) $x_{\text{H}_2} = 0,62$, $x_{\text{CO}} = 0,18$, $x_{\text{CO}_2} = 0,02$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,18$; e) el máximo de H_2 se obtiene en el caso b), como muestra la Fig. P-9.12; f) $Q = 318 \text{ kJ/mol}_{\text{CH}_4}$ (endotérmica); g) sí es posible, sobre todo si $T_{\text{salida}} < 900 \text{ K}$ y b/a es pequeño.

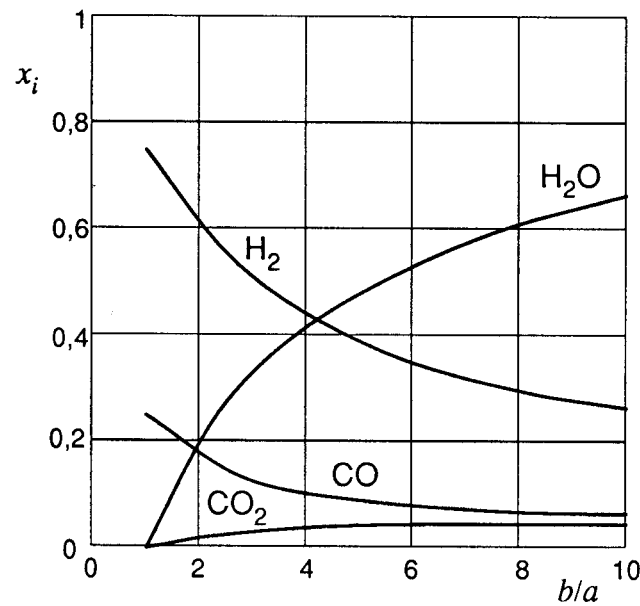


Fig. P-9.12

- 9.13. En un manual se citan los siguientes valores de exergía estándar ϕ_i^\oplus (298 K, 100 kPa) de formación de compuestos puros a partir de un cierto ambiente de referencia:

$\text{N}_2(\text{g})$	=	0,68	kJ/mol	(1)
$\text{O}_2(\text{g})$	=	4,0	kJ/mol	(2)
$\text{Ar}(\text{g})$	=	11,4	kJ/mol	(3)
$\text{CO}_2(\text{g})$	=	20	kJ/mol	(4)
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	=	0,16	kJ/mol	(5)
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	=	8,7	kJ/mol	(6)
$\text{C}(\text{s})$	=	410	kJ/mol	(7)
$\text{CO}(\text{g})$	=	275	kJ/mol	(8)
$\text{CH}_4(\text{g})$	=	850	kJ/mol	(9)
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	=	2150	kJ/mol	(10)

Suponiendo comportamiento ideal, se pide:

- A partir de (1)-(4) deducir la composición de la atmósfera estándar utilizada, suponiendo que sólo contiene N_2 , O_2 , H_2O , Ar y CO_2 .
- A partir de la concentración de vapor obtenida en a), calcular la humedad relativa, la exergía del estado hipotético de vapor puro en estado estándar, y la exergía del agua líquida, comparando con (5) y (6).
- Calcular la exergía del grafito, del monóxido de carbono, del metano y del propano, y comparar con los valores tabulados arriba.

Sol.: a) $x_i = \exp[-\phi_i^\oplus/(RT^\oplus)]$, $x_{\text{N}_2} = 0,7600$, $x_{\text{O}_2} = 0,2000$, $x_{\text{Ar}} = 0,0100$, $x_{\text{CO}_2} = 0,0003$, $x_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 1 - \sum x_i = 0,0297$; b) $\phi = x_{\text{H}_2\text{O}} p/p^\oplus(T) = 0,0297 \cdot 100/3,17 = 0,94$, $\phi_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\oplus = -RT^\oplus \ln x = 8,7$ kJ/mol, $\phi_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\oplus = -RT^\oplus \ln \phi = 0,16$ kJ/mol; c) $\phi_{\text{C}}^\oplus = \phi_{\text{CO}_2}^\oplus - \phi_{\text{O}_2}^\oplus - g_r = 410$ kJ/mol, $\phi_{\text{CO}}^\oplus = \phi_{\text{CO}_2}^\oplus - \phi_{\text{O}_2}^\oplus/2 - g_r = 275$ kJ/mol, $\phi_{\text{CH}_4}^\oplus = \phi_{\text{CO}_2}^\oplus + 2\phi_{\text{H}_2\text{O}}^\oplus - 2\phi_{\text{O}_2}^\oplus - g_r = 846,4$ kJ/mol, $\phi_{\text{C}_3\text{H}_8}^\oplus = 3\phi_{\text{CO}_2}^\oplus + 4\phi_{\text{H}_2\text{O}}^\oplus - 5\phi_{\text{O}_2}^\oplus - g_r = 2182$ kJ/mol.

- 9.14. Calcular la fuerza electromotriz (f.e.m.) máxima de una pila electroquímica de H_2 y O_2 a 25 °C.

Sol.: $\varepsilon = -g_r/(zF) = 474 \cdot 10^3 / (96500 \cdot 4) = 1,23$ V.