

## 4. SISTEMAS REACTIVOS

4.1. Reacciones químicas. Grado de avance

4.2. Calor de reacción

4.3. Condiciones de equilibrio en sistemas reactivos. Regla de las fases

4.4. Constante de equilibrio

4.5. Principio de Le Châtelier

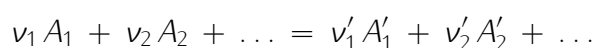
## 4.1 Reacciones químicas. Grado de avance

Al estudiar los sistemas de composición variable, se analizaron los casos en los que ésta se podía modificar debido a un flujo de materia bien a través de la superficie frontera del sistema, bien a través de cada una de las fases del mismo o de ambas a la vez. Pero además, la composición de un sistema puede variar también por la existencia de una o varias reacciones químicas que tengan lugar en su seno, ya se produzca en una única fase o entre fases.

Nos ocuparemos en este tema del estudio de los sistemas reactivos, tanto desde un punto de vista energético como desde un punto de vista formal, analizando las leyes que rigen su comportamiento, o lo que es lo mismo, analizaremos bajo qué condiciones es posible que tenga lugar una reacción química a partir de unas sustancias dadas, si dicha reacción finaliza o si se alcanza un estado de equilibrio químico en el cual las concentraciones de los reactivos y de los productos permanecen constantes, además de analizar cómo varían estas condiciones al modificar los parámetros externos de que dependen,  $p$  y  $T$ .

Vamos, en primer lugar, a introducir ciertos conceptos que nos permitan caracterizar una reacción química. Una reacción química es un proceso por el cual una o más sustancias (**reactivos**) se transforman en otra u otras sustancias de composición química diferente (**productos**) y, en consecuencia, con propiedades físico-químicas diferentes.

Consideremos una reacción química que tenga lugar en un sistema termodinámico *cerrado*. Esta reacción se puede representar mediante la **ecuación estequiométrica**



en dónde  $A_i$ ,  $A'_i$  representan las sustancias químicas que intervienen en la reacción como reactivos o como productos, respectivamente, estando cada una de ellas en el estado de agregación en el que sea estable bajo las condiciones de trabajo, y  $\nu_i$ ,  $\nu'_i$  representan los **coeficientes estequiométricos** de la reacción y son el resultado de la aplicación del principio de conservación de la masa (en ausencia de procesos nucleares) que, para el caso de una reacción química se puede enunciar diciendo que *el número total de átomos de un elemento químico presentes en los reactivos ha de ser igual al número total de átomos del mismo elemento presentes en los productos de la reacción* y que se conoce como *ley de Lavoisier*. Los coeficientes estequio-

métricos pueden ser enteros o fraccionarios y nos indican en qué proporción intervienen las sustancias que se transforman durante la reacción química.

La *ecuación estequiométrica* se puede expresar en una forma más compacta

$$\sum_{i=1}^{r+p} \nu_i A_{i(e)} = 0 \quad (1)$$

en dónde: el sumatorio está extendido al número total de reactivos,  $r$ , más productos,  $p$ , los coeficientes estequiométricos,  $\nu_i$ , son (por convenio) positivos si hacen referencia a los productos y negativos si hacen referencia a los reactivos y, finalmente, el subíndice  $(e)$  nos indica el estado de agregación de cada una de las sustancias.

La ecuación (1) también se puede expresar por un conjunto de ecuaciones de la forma

$$\sum_{i=1}^{r+p} \nu_i a_{ij} = 0, \quad \forall j \quad (2)$$

en dónde ahora  $a_{ij}$  representa el número de átomos del elemento  $j$  que forman parte de la molécula tipo  $i$ , tanto de los reactivos como de los productos.

Si notamos por  $m_j$  la masa atómica del elemento  $j$ , tendremos según (2)

$$\left( \sum_{i=1}^{r+p} \nu_i a_{ij} \right) m_j = 0, \quad \forall j \quad (3)$$

y si tenemos en cuenta todos los elementos químicos que intervienen en la reacción, se concluye que

$$\sum_{i=1}^{r+p} \nu_i M_i = 0 \quad (4)$$

en dónde  $M_i$  es la masa molecular de la molécula tipo  $i$  (reactivo o producto), es decir,  $M_i = \sum_j a_{ij} m_j$ , expresión que se denomina **ecuación de balance de materia** de la reacción.

Consideremos ahora que al iniciarse la reacción el número de moles del reactivo  $i$ -ésimo es  $n_i^0$ . Al cabo de cierto tiempo y como consecuencia de la reacción química, el número de moles es  $n_i$ , verificándose

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad (5)$$

en dónde  $\xi$  (léase xi) se denomina **grado de avance de la reacción** y es una variable, definida

*siempre positiva*, que nos indica en qué grado de realización se encuentra una reacción. Así, al comienzo de una reacción  $\xi = 0$  y  $n_i = n_i^0$ . Cuando  $\xi = 1$  el número de moles de los reactivos ha disminuido (y el de los reactivos ha aumentado) en un valor igual a su coeficiente estequiométrico. El grado de avance está relacionado con la velocidad de reacción, que determina el número de moles de reactivos que desaparecen por unidad de volumen y unidad de tiempo.

Antes de continuar con el desarrollo, debemos de hacer mención a las unidades en que se expresan tanto  $v_i$  como  $\xi$ . Teniendo en cuenta la ecuación (5) el producto de ambos coeficientes tiene que tener unidades de mol. Pues bien, puede considerarse uno de ellos como adimensional,  $\xi$ , y el otro con unidades de mol,  $v_i$ . Volveremos sobre ello más adelante.

Un avance elemental en la realización de la reacción corresponde a una variación del número de moles del componente  $i$  dada por

$$dn_i = v_i d\xi \quad (6)$$

Las expresiones (5) y (6) ponen de manifiesto que el grado de avance es independiente de la sustancia elegida entre las que intervienen en la reacción y, en consecuencia, puede escribirse

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn'_1}{v'_1} = \frac{dn'_2}{v'_2} = \dots = d\xi \quad (7)$$

Esta ecuación expresa la relación que existe entre las variaciones de los números de moles de cada sustancia y sus correspondientes coeficientes estequiométricos y se conoce como **ley de Proust** o **ley de las proporciones definidas**.

Por último, indicar que la ecuación (5) permite obtener la fracción molar de cada componente en la reacción, en función del grado de avance de la misma

$$x_i = \frac{n_i^0 + v_i \xi}{\sum_i n_i} = \frac{n_i^0 + v_i \xi}{n^0 + (\Delta v) \xi} \quad (8)$$

en dónde  $n^0 = \sum_i n_i^0$  representa el número total de moles presentes al iniciarse la reacción y  $\Delta v = \sum_i v_i$  representa la variación del número total de moles al producirse la reacción completa, estando ambos sumatorios extendidos al número total de sustancias que intervienen en la reacción, r+p.

## 4.2 Calor de reacción

Al producirse una reacción química, las sustancias que en ella intervienen cambian su naturaleza, produciéndose rotura de unos enlaces, formación de otros, variación de la configuración espacial, ... lo que provoca una variación de la energía interna de cada una de las sustancias y del sistema en su conjunto. De acuerdo con el primer principio, tendrá lugar asimismo una manifestación energética en forma de calor y/o trabajo termodinámico. Por todo ello, la temperatura del sistema inmediatamente antes y después de que tenga lugar la reacción química es, en general, diferente.

Se denomina calor de reacción a la cantidad de energía en forma de calor que el sistema ha de ceder o absorber del entorno cuando se verifica *una vez completa* la reacción según indica su ecuación estequiométrica (**reacción unidad**) de forma que la *temperatura del sistema sea la misma al inicio y al final de la reacción*. Si el medio exterior recibe energía en forma de calor,  $Q < 0$ , la reacción se denomina **exotérmica**, mientras que si es el sistema el que absorbe energía,  $Q > 0$ , en forma de calor la reacción se dice **endotérmica**.

Antes de continuar, indicar que el calor de reacción se denomina habitualmente **calor de formación** en el caso de reacciones de *formación* de los compuestos químicos, esto es, aquellas reacciones cuyo *único* producto es un compuesto, con coeficiente estequiométrico igual a la unidad y los reactivos son *cada uno* de los elementos químicos que constituyen el producto, estando reactivos y producto a la misma presión,  $p$ , y temperatura,  $T$ , y estando todos los compuestos que intervienen en la reacción en el estado de agregación *estable* en las condiciones de trabajo ( $p, T$ ).

De forma análoga, el calor de reacción que acompaña a la combustión completa de 1 mol de un compuesto a una temperatura dada,  $T$ , y 1 atm. de presión se denomina **calor de combustión**.

Desde otro punto de vista, el calor de reacción dependerá no sólo de las condiciones externas,  $p$  y  $T$ , bajo las cuales tiene lugar la reacción, sino también de los estados de agregación en que se encuentren las sustancias que intervienen en la reacción, de ahí la necesidad de detallarlos específicamente en la ecuación estequiométrica.

Además, dado que el calor no es función de estado, la cuantía del calor de reacción depen-

derá del tipo de proceso que tenga lugar, es decir, de las ligaduras que gobiernan la evolución del sistema desde el estado de reactivos al de productos, aún teniendo en cuenta que al definir el calor de reacción se exigía la invarianza de la temperatura del sistema. Sin embargo, si el proceso tiene lugar a presión constante ( $Q_p = \Delta H$ ) o a volumen constante ( $Q_V = \Delta U$ ), el calor de reacción depende exclusivamente de los estados inicial y final y no del camino seguido. Por esta razón, el calor de reacción se determina bien a presión o bien a volumen constante.

### 1) Calor de reacción a presión constante

En un proceso que tiene lugar a presión constante en un sistema simple, el calor absorbido o cedido por el sistema durante el proceso es igual a la variación de entalpía que experimenta dicho sistema, y que en el caso de una reacción química coincide con la variación de entalpía entre el estado inicial de reactivos y el estado final de productos. Así, teniendo en cuenta que la entalpía es una magnitud extensiva podemos expresar

$$Q_p = \Delta H = \sum_{i=1}^p H_i - \sum_{j=1}^r H_j = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} \quad (9)$$

denominándose a  $\Delta H$  **entalpía de reacción**.

Dicha entalpía de reacción es el calor puesto en juego cuando se verifica a presión constante la *reacción unidad*, según indica su ecuación estequiométrica, y por ello coincidirá con la suma de las variaciones de entalpía experimentada al desaparecer los reactivos y formarse los productos en las cantidades indicadas por los coeficientes estequiométricos. En consecuencia

$$Q_p = \Delta H = \sum_{i=1}^{r+p} \nu_i h_i \quad (10)$$

en dónde  $h_j$ ,  $h'_i$  son las entalpías molares de los reactivos y de los productos, respectivamente.

### 2) Calor de reacción a volumen constante

Aunque muchas de las reacciones químicas se realizan en atmósfera abierta y por ello a presión constante, cierto tipo de reacciones (entre ellas las de combustión) se realizan en recipientes cerrados de paredes rígidas, es decir, a volumen constante. En este caso, el calor de reacción coincide con la variación de energía interna del sistema entre el estado inicial de productos y el estado final de reactivos. Teniendo en cuenta que la energía interna es

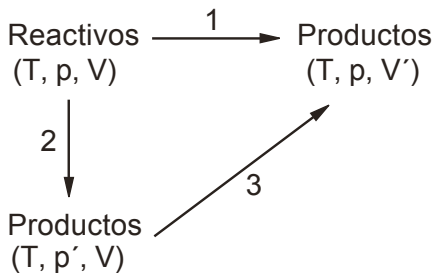
una magnitud extensiva, y siguiendo un razonamiento análogo al del caso anterior, podemos escribir

$$Q_V = \Delta U = \sum_{i=1}^p U_i - \sum_{j=1}^r U_j = U_{\text{productos}} - U_{\text{reactivos}} \quad (11)$$

$$Q_V = \Delta U = \sum_{i=1}^{r+p} \nu_i u_i \quad (12)$$

en dónde ahora  $u_j$ ,  $u_i'$  son las energías internas molares de los reactivos y de los productos, respectivamente, denominando a  $\Delta U$  **energía interna de reacción**.

La relación entre los calores de reacción a presión constante y a volumen constante se puede establecer de forma inmediata. Dado que la entalpía es una función de estado, la variación que experimenta durante una reacción es la misma, tenga lugar mediante un proceso único o mediante varios procesos entre los mismos estados inicial y final.



Así, supongamos los tres procesos representados mediante el diagrama mostrado, lo que nos permite escribir  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ .

En el proceso 1 los reactivos se transforman en productos a  $p$  y  $T$  constantes, por lo que  $\Delta H_1 = Q_p$ . En el proceso 2 la reacción transcurre en condiciones de  $V$  y  $T$  constantes, con lo cual  $\Delta U_2 = Q_V$ . por lo tanto

$$\Delta H_2 = \Delta U_2 + (p' - p) V = Q_V + (p' - p) V$$

Finalmente, mediante un proceso isotérmico, proceso 3 los productos resultantes de la reacción sufren una transición desde unas condiciones iniciales ( $p'$ ,  $V$ ) a unas condiciones finales ( $p$ ,  $V'$ ), por lo que

$$\Delta H_3 = \Delta U_3 + \Delta(pV) = \Delta U_3 + (pV' - p'V)$$

y en consecuencia

$$Q_p = Q_V + \Delta U_3 + (V' - V) p \quad (13)$$

En el caso de que la reacción transcurra en fase gaseosa y todos los gases se comporten

como ideales, nos conduce a

$$(V' - V) p = \left( \sum_{i=1}^{r+p} \nu_i \right) RT \quad (14)$$

Para esta igualdad se ha tenido en cuenta que al desarrollarse la reacción *una vez* y de *forma completa, reacción unidad*, la variación del número de moles de cada especie es numéricamente igual a su correspondiente coeficiente estequiométrico. Si ahora notamos por

$$\Delta \nu = \sum_{i=1}^{r+p} \nu_i \quad (15)$$

que representa la variación del número total de moles de las especies químicas que intervienen en la reacción, entonces podemos escribir

$$Q_p = Q_V + RT \Delta \nu \quad (\text{gases ideales}) \quad (16)$$

Si se tratase de fases condensadas (sólidos y/o líquidos), podremos despreciar  $\Delta U_3$  frente a los calores de reacción, así como el término  $(V' - V) p$  porque no hay variación apreciable en el volumen. En este caso

$$Q_p \simeq Q_V \quad (\text{fases condensadas}) \quad (17)$$

Si en la reacción intervienen sustancias en fase gaseosa y en fase condensada, por lo indicado anteriormente, en la ecuación (16)  $\Delta \nu$  se refiere a la variación del número de moles de las especies químicas que intervengan en *fase gaseosa*, es decir, el sumatorio de la ecuación (15) sólo contiene los coeficientes estequiométricos de las sustancias en estado gaseoso.

Finalmente, vamos a analizar la dependencia del calor de reacción con la temperatura. Para ello, derivemos la ecuación (10) con respecto a la temperatura

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \sum_{i=1}^{r+p} \nu_i \left( \frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p = \sum_{i=1}^{r+p} \nu_i c_{p,i} = \Delta C_p \quad (18)$$

el último término de la expresión anterior representa la variación de la capacidad calorífica isobárica que acompaña a la reacción química. Si representamos por  $\Delta H_0$  el calor de reacción isóbaro a una temperatura dada,  $T_0$ , podremos calcularlo a otra temperatura sin más que

integrar la ecuación (18), lo que conduce a

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_{T_0}^T (\Delta C_p) dT \quad (19)$$

expresión que recibe el nombre de **ecuación de Kirchhoff**.

Si procedemos de forma totalmente análoga con la ecuación (12), obtendremos

$$\left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_p = \sum_{i=1}^{r+p} \nu_i \left( \frac{\partial u_i}{\partial T} \right)_p = \sum_{i=1}^{r+p} \nu_i c_{V,i} = \Delta C_V \quad (20)$$

e igual que antes si representamos por  $\Delta U_0$  el calor de reacción isocórico a una temperatura dada,  $T_0$ , podremos calcularlo a otra temperatura sin más que integrar la ecuación (20), obteniéndose la **ecuación de Kirchhoff** para el caso de procesos a volumen constante

$$\Delta U = \Delta U_0 + \int_{T_0}^T (\Delta C_V) dT \quad (21)$$

Por otra parte, teniendo en cuenta que tanto  $U$  como  $H$  son funciones de estado, debe indicarse que la variación de energía térmica que acompaña a una reacción química que transcurre en un sentido, es de magnitud exactamente igual, pero de signo opuesto al que va asociado a la misma reacción pero evolucionando en sentido inverso. Además, el calor de reacción de una reacción química dada es el mismo, tanto si la reacción tiene lugar en una única etapa, como si se realiza en varias etapas (**ley de Hess**) y, como consecuencia de ello, las ecuaciones estequiométricas se pueden sumar y restar como si fuesen ecuaciones algebraicas.

### 4.3 Condiciones de equilibrio en sistemas reactivos. Regla de las fases

La variación elemental del potencial de Gibbs en un sistema en el que hay variación de la composición viene dado por

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad (22)$$

Ahora bien, si la variación en la composición se debe exclusivamente a reacciones químicas entonces, teniendo en cuenta la ecuación (6) podemos expresar la variación de la composición

en función del grado de avance de la reacción, y la expresión anterior se transforma en

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^{r+p} \mu_i \nu_i d\xi = -S dT + V dp + \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi \quad (23)$$

en esta ecuación el coeficiente  $\sum_{i=1}^{r+p} \mu_i \nu_i$  representa la velocidad de cambio del potencial de Gibbs, permaneciendo constantes la presión y la temperatura, a medida que avanza la reacción, es decir, a medida que varía el grado de avance de la reacción. Pues bien, a este coeficiente se le denomina **potencial de reacción**, *potencial de Gibbs de reacción*, *energía libre de reacción* o, cambiado de signo, **afinidad química de la reacción** o simplemente **afinidad**

$$\widetilde{\Delta G} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{i=1}^{r+p} \mu_i \nu_i = -A \quad (24)$$

De acuerdo con esto, podemos escribir la ecuación (23) en la forma

$$dG = -S dT + V dp + \widetilde{\Delta G} d\xi \quad (25)$$

expresión que nos muestra que el potencial de Gibbs de un sistema reactivo es función de las variable (p, T,  $\xi$ ).

Si las variables que se controlan durante la reacción no son la presión y la temperatura, sino que son las variables naturales de los demás potenciales termodinámicos, de forma análoga a lo realizado anteriormente se obtiene fácilmente la correspondiente variación del potencial termodinámico que gobierna el comportamiento del sistema reactivo, resultando para cada caso

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV + \widetilde{\Delta G} d\xi \\ dH &= T dS + V dp + \widetilde{\Delta G} d\xi \\ dF &= -S dT - p dV + \widetilde{\Delta G} d\xi \end{aligned} \quad (26)$$

Así, de un modo genérico, se puede decir que el potencial de reacción representa la variación del potencial termodinámico que gobierna el comportamiento del sistema, cada vez que se produce de forma completa la reacción química, manteniendo constantes las otras variables naturales de dicho potencial. Las ecuaciones anteriores permiten cierta versatilidad a la hora

de definir el potencial de reacción, puesto que

$$\widetilde{\Delta G} = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{V,T} \quad (27)$$

Vamos a analizar ahora el sentido de evolución y los criterios de estabilidad para un sistema reactivo. Hemos visto de forma general, que el sentido de evolución de un sistema termodinámico es aquel que implica una disminución del potencial termodinámico para el cual las variables de su lenguaje natural permanecen constantes.

Con objeto de simplificar, supongamos que la temperatura y la presión del sistema permanecen constantes y que la variación de la composición se deba exclusivamente a la existencia de una reacción química. Así podremos expresar

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi = \widetilde{\Delta G} d\xi = -A d\xi < 0 \quad (28)$$

y si la reacción transcurre, entonces  $d\xi > 0$  con lo cual debe verificarse

$$\widetilde{\Delta G} < 0 \quad (29)$$

desigualdad que nos indica el sentido de evolución de una reacción química. Así, para que la reacción transcurra de forma espontánea, el potencial de Gibbs debe disminuir a medida que la reacción avanza, y este potencial continuará disminuyendo hasta alcanzar un valor mínimo ( $\widetilde{\Delta G} = 0$ ), situación que se corresponde con la condición de equilibrio. Así pues, la **condición de equilibrio químico** del sistema reactivo viene dada por

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \widetilde{\Delta G} = -A = \sum_{i=1}^{r+p} \mu_i \nu_i = 0 \quad (30)$$

y para que el equilibrio sea estable, se debe verificar además que

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p,T} > 0 \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{p,T} < 0 \quad (31)$$

Las expresiones anteriores siguen siendo válidas si las variables que se controlan durante la reacción no son la presión y la temperatura, sino que son las variables naturales de los demás potenciales termodinámicos, pues de acuerdo con las ecuaciones (26), al imponer la condición de mínimo al potencial correspondiente, llegamos a expresiones análogas a las anteriores (sólo se modifican las variables que permanecen constantes).

La regla de las fases obtenida en el estudio de las transiciones de fase, toma una forma ligeramente diferente al adaptarla a los sistemas reactivos. Vamos a justificar de forma muy abreviada esta adaptación, para lo cual consideramos un sistema constituido por  $c$  componentes,  $F$  fases y en el que son posibles  $R$  reacciones químicas entre sus componentes. Recordemos que los  $(c + 2)$  parámetros intensivos ( $p, T, \mu_i$ ) son iguales en todas las fases por las condiciones de equilibrio de fase. Por otro lado estos  $(c + 2)$  parámetros están relacionados entre sí por  $F$  ecuaciones de Gibbs-Duhem (una para cada fase) y ahora además por  $R$  ecuaciones de equilibrio químico (una para cada reacción), de la forma de la última igualdad de la ecuación (30). Así, resulta que el número de grados de libertad es ahora

$$L = (c + 2) - F - R \quad (32)$$

expresión que constituye la **regla de las fases de Gibbs para sistemas reactivos**.

#### 4.4 Constante de equilibrio

Vamos a introducir un nuevo concepto en el estudio de los sistemas reactivos si bien, al objeto de simplificar el desarrollo, nos limitaremos a analizar dos tipos de reacciones químicas. En primer lugar, aquellas reacciones en las que todas las sustancias que intervienen en la reacción están en fase gaseosa, y que se conocen como *reacciones homogéneas en fase gaseosa* y, en segundo lugar, analizaremos las *reacciones heterogéneas*

##### 1) Reacciones homogéneas en fase gaseosa

Admitamos entonces que todas las sustancias que intervienen en la reacción son gases, que se comportan como gases ideales. Como ya hemos visto, para un gas ideal, el potencial químico de un componente  $i$  puede expresarse mediante la expresión

$$\mu_i(p, T, x_i) = \mu_i^0(T, 1) + RT \ln p_i \quad (33)$$

en dónde  $p_i$  representa un número adimensional, cuyo valor coincide con el de la presión parcial del componente  $i$  expresada en atmósferas, y  $\mu_i^0$  es el potencial químico del componente  $i$  puro, que depende sólo de la temperatura.

Si sustituimos la expresión anterior en la ecuación (24) y omitimos, para simplificar las expresiones, la dependencia del potencial químico con sus variables, obtenemos

$$\widetilde{\Delta G} = \sum_{i=1}^{r+p} (\mu_i^0 + RT \ln p_i) \nu_i = \sum_{i=1}^{r+p} \mu_i^0 \nu_i + RT \sum_{i=1}^{r+p} \nu_i \ln p_i \quad (34)$$

El primer sumando del último término de esta expresión se denomina **potencial de reacción estándar** y depende exclusivamente de la temperatura

$$\widetilde{\Delta G}^0 = \sum_{i=1}^{r+p} \mu_i^0 \nu_i \quad (35)$$

El segundo sumando de la ecuación (34) vamos a transformarlo a una forma más conveniente para nuestro propósito

$$RT \sum_{i=1}^{r+p} \nu_i \ln p_i = RT \sum_{i=1}^{r+p} \ln p_i^{\nu_i} = RT \ln \prod_{i=1}^{r+p} p_i^{\nu_i} \quad (36)$$

Introducimos ahora una nueva magnitud, que notamos por J y que viene definida por

$$J = \prod_{i=1}^{r+p} p_i^{\nu_i} \quad (37)$$

con lo que podemos escribir

$$\widetilde{\Delta G} = \widetilde{\Delta G}^0 + RT \ln J \quad (38)$$

expresión que recibe el nombre de **isoterma de reacción**.

Hemos visto además que cuando se alcanza el equilibrio  $\widetilde{\Delta G} = 0$ , con lo cual

$$-\widetilde{\Delta G}^0 = RT \ln J^{(equil.)} \quad \Rightarrow \quad \ln J^{(equil.)} = -\frac{\widetilde{\Delta G}^0}{RT} \quad (39)$$

en donde hemos notado por  $J^{(equil.)}$  al valor que toma J en el equilibrio. La expresión anterior se conoce como **isoterma de reacción**. Pues bien, se denomina **constante de equilibrio** definida mediante las presiones parciales, y se nota por  $K_p$  al valor de  $J^{(equil.)}$ , y así, teniendo en cuenta las ecuaciones (37) y (39) podemos escribir

$$K_p = \prod_{i=1}^{r+p} p_{i,(equil.)}^{\nu_i} \quad \Rightarrow \quad \ln K_p = -\frac{\widetilde{\Delta G}^0}{RT} \quad (40)$$

en donde hemos notado por  $p_{i,(equil.)}$  a las presiones parciales de las sustancias que intervienen

en la reacción, cuando se alcanza el equilibrio químico. A la expresión anterior se la conoce como **ley de acción de masas referida a las presiones parciales**.

La isoterma de reacción dada por la ecuación (39) es de interés porque permite determinar si una reacción particular puede transcurrir o no bajo unas condiciones prefijadas. Así, si despejamos  $\widetilde{\Delta G}^0$  de la ecuación (40) y lo sustituimos en (38), agrupando términos se llega a

$$\widetilde{\Delta G} = RT \ln \frac{J}{K_p} \quad (41)$$

pero como hemos visto, para que la reacción evolucione debe verificarse que  $\widetilde{\Delta G} < 0$ , con lo cual  $\ln (J/K_p) < 0$  y por lo tanto  $(J/K_p) < 1$ .

Para averiguar en qué sentido se desplaza una reacción que ha alcanzado el equilibrio, cuando se varía la presión o la temperatura, vamos a analizar la dependencia de la constante de equilibrio con dichas variables. Comenzaremos por averiguar su dependencia con la temperatura. De la ecuación (40) resulta

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \left( \frac{\partial \left( \frac{\widetilde{\Delta G}^0}{T} \right)}{\partial T} \right)_p \quad (42)$$

y teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs-Helmholtz, podemos escribir

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\widetilde{\Delta H}^0}{RT^2} \quad (43)$$

expresión que se conoce como isóbara de van't Hoff y en ella  $\widetilde{\Delta H}^0$  representa la **calor de reacción estándar** (o entalpía de reacción estándar o de referencia).

La integración de la ecuación anterior permite determinar el calor de reacción a una temperatura, conocido su valor a otra temperatura. En los casos en los que  $\widetilde{\Delta H}^0$  se pueda considerar prácticamente constante en el intervalo de temperaturas en el que se trabaje, entonces

$$\ln \left( \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} \right) = \frac{\widetilde{\Delta H}^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (44)$$

Vamos a transformar la ecuación (43) a otra forma frecuentemente empleada. Para ello

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)}\right)_p \left(\frac{\partial (1/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)}\right)_p \quad (45)$$

con lo que al sustituir en la ecuación (43) nos conduce a

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)}\right)_p = -\frac{\widetilde{\Delta H^0}}{R} \quad (46)$$

es decir, la pendiente de la curva obtenida representando  $\ln K_p$  frente a  $1/T$  permite obtener el calor de reacción estándar a la temperatura correspondiente al punto elegido. En general,  $\ln K$  sólo puede medirse dentro de un pequeño intervalo de temperaturas, en cuyo caso la curva es, de ordinario, una recta.

Finalmente, para analizar la dependencia de la constante de reacción con la presión, procedemos de forma análoga al caso anterior. Así, a partir de la ecuación (40) obtenemos

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \widetilde{\Delta G^0}}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (47)$$

en dónde al derivar, hemos tenido en cuenta que  $\widetilde{\Delta G^0}$  depende exclusivamente de la temperatura, ec.(35).

En el caso que nos ocupa, reacciones homogéneas en fase gaseosa ideal, es conveniente expresar la constante de equilibrio en función de las fracciones molares o en función de la concentración molar. Para ello, teniendo en cuenta que  $p_i = x_i p$  al sustituirlo en la ecuación (40), conduce a

$$K_p = \prod_{i=1}^{r+p} (x_i p)^{v_i} = p^{\Delta v} \prod_{i=1}^{r+p} x_i^{v_i} \quad (48)$$

en donde para la última igualdad hemos tenido en cuenta que

$$\prod_{i=1}^{r+p} p^{v_i} = p^{\sum_i v_i} = p^{\Delta v} \quad (49)$$

Si denominamos

$$K_x = \prod_{i=1}^{r+p} x_i^{v_i} \quad (50)$$

resulta finalmente

$$K_p = p^{\Delta v} K_x \quad (51)$$

La ecuación (50) se conoce también como **ley de acción de masas referida a las fracciones molares**. En el caso de que  $\Delta v = 0$ , entonces  $K_p = K_x$ .

Vamos a analizar ahora la dependencia de  $K_x$  con la temperatura y la presión. Para ello, tomamos logaritmos neperianos en la igualdad anterior (51) y derivamos luego con respecto a la temperatura y con respecto a la presión

$$\ln K_p = \Delta v \ln p + \ln K_x$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_p = \frac{\widetilde{\Delta H^0}}{RT^2} \quad (52)$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial p} \right)_T = \frac{\Delta v}{p} + \left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta v}{p} \quad (53)$$

Algunas veces, en el caso de las mezclas gaseosas, se utiliza como medida de la composición la concentración molar por unidad de volumen,  $c_i = n_i/V$ , por esta razón vamos a expresar  $K_p$  en función de dicha concentración molar. Como sabemos que

$$p_i V = n_i RT \quad \Rightarrow \quad p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

al llevar esta igualdad a la ecuación (40) resulta

$$K_p = \prod_{i=1}^{r+p} (c_i RT)^{\nu_i} = (RT)^{\Delta v} \prod_{i=1}^{r+p} c_i^{\nu_i} \quad (54)$$

en dónde para la última igualdad hemos procedido de forma análoga al caso anterior

$$\prod_{i=1}^{r+p} RT^{\nu_i} = (RT)^{\Delta v} \quad (55)$$

e introduciendo ahora la constante de equilibrio referida a la concentración molar por unidad de volumen, que notamos por  $K_c$  y que expresamos mediante la igualdad

$$K_c = \prod_{i=1}^{r+p} c_i^{\nu_i} \quad (56)$$

llegamos a la expresión de la **ley de acción de masas referida a la concentración molar**

$$K_p = (RT)^{\Delta\nu} K_c \quad (57)$$

Para finalizar con el estudio de las reacciones homogéneas en fase gaseosa ideal, analizamos la dependencia de  $K_c$  con la temperatura y la presión. Si tomamos logaritmos neperianos en la igualdad anterior y derivamos luego con respecto a la temperatura o a la presión, se obtiene

$$\ln K_p = \Delta\nu \ln(RT) + \ln K_c$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_p = \frac{\widetilde{\Delta H^0}}{RT^2} - \frac{\Delta\nu}{T} \quad (58)$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (59)$$

para la última igualdad hemos tenido en cuenta el resultado expresado por (47).

## 2) Reacciones heterogéneas

En el desarrollo de estas reacciones nos vamos a limitar al estudio de reacciones heterogéneas en las que algunas de las sustancias implicadas están en fase gaseosa, con comportamiento ideal, y el resto son sustancias puras en fase condensada, sólidos o líquidos. En estos casos, como vamos a justificar a continuación, la expresión de la constante de equilibrio es algo diferente que el caso de reacciones homogéneas gaseosas ideales.

Mientras que para los gases la expresión del potencial termodinámico toma la forma dada en la ecuación (33), para una fase condensada *pura*, debido a la débil dependencia con la presión del potencial químico<sup>1</sup> podemos expresar

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^0(1, T)$$

por lo tanto el potencial de reacción, teniendo en cuenta (24), toma la forma

$$\widetilde{\Delta G} = \sum_{i=1}^{r+p} (\mu_i^0 + RT \ln p_i) \nu_i = \sum_{i=1}^{r+p} \mu_i^0 \nu_i + RT \sum_{i=1}^{gases} \nu_i \ln p_i \quad (60)$$

<sup>1</sup> La justificación detallada implica el empleo del concepto del coeficiente de actividad que, debido a la ajustada relación entre la extensión del temario y los créditos de esta materia, no se ha estudiado

Así pues, la expresión anterior pone de manifiesto que mientras en el caso del potencial de reacción estándar el sumatorio está extendido a todas las sustancias que intervienen en la reacción (sea cual sea su estado de agregación), en el caso de la constante de equilibrio el sumatorio está extendido solamente a las sustancias que intervienen en la reacción en *fase gaseosa*

$$\widetilde{\Delta G}^0 = \sum_{i=1}^{r+p} \mu_i^0 \nu_i \quad (61)$$

$$K_p = \prod_{i=1}^{gases} p_{i,(equil.)}^{\nu_i} \quad (62)$$

#### 4.5 Principio de Le Châtelier

Vamos a analizar a continuación en qué sentido evolucionará una reacción química que se encuentra en *equilibrio estable* cuando se modifica alguna acción exterior sobre el sistema, de tal forma que provoque en éste una separación del equilibrio. En particular, vamos a analizar cómo influye una variación en la presión que se ejerce sobre el sistema reactivo o una variación de la temperatura del sistema.

Ya hemos visto que, al alcanzarse el equilibrio estable en un sistema reactivo, el potencial de Gibbs presenta un mínimo respecto al grado de avance, ecuaciones (30) y (31)

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \widetilde{\Delta G} = 0 \quad \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p,T} = \left( \frac{\partial \widetilde{\Delta G}}{\partial \xi} \right)_{p,T} > 0$$

y además, teniendo en cuenta las expresiones (23) y (24), sabemos que

$$G(T, p, \xi) \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \widetilde{\Delta G} = f(T, p, \xi)$$

1) *Variación de la presión*, mientras que la temperatura se mantiene constante

Para llevar a cabo este desarrollo, partimos de la relación

$$\left( \frac{\partial \widetilde{\Delta G}}{\partial \xi} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{T, \widetilde{\Delta G}} \left( \frac{\partial p}{\partial \widetilde{\Delta G}} \right)_{T, \xi} = -1$$

y si en ella despejamos  $\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{T, \widetilde{\Delta G}}$ , teniendo en cuenta las relaciones anteriores se obtiene

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{T, \widetilde{\Delta G}} = - \frac{\widetilde{\Delta V}}{\left(\frac{\partial \widetilde{\Delta G}}{\partial \xi}\right)_{p, T}} \quad (63)$$

Teniendo en cuenta el criterio de equilibrio estable, el denominador de esta expresión es positivo, por lo cual el signo de  $\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{T, \widetilde{\Delta G}}$  debe ser opuesto al de  $\widetilde{\Delta V}$  y, en consecuencia, una vez que se ha alcanzado el equilibrio estable, un incremento de la presión, ( $\Delta p > 0$ ), manteniendo la temperatura constante, hace que el equilibrio se desplace ( $\Delta \xi > 0$ ) en el sentido en el que la reacción transcurre disminuyendo el volumen del sistema, ( $\widetilde{\Delta V} < 0$ ).

2) *Variación de la temperatura*, mientras que la presión se mantiene constante

Partimos ahora de la relación

$$\left(\frac{\partial \widetilde{\Delta G}}{\partial \xi}\right)_{p, T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p, \widetilde{\Delta G}} \left(\frac{\partial T}{\partial \widetilde{\Delta G}}\right)_{p, \xi} = -1$$

y despejamos

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p, \widetilde{\Delta G}} = - \frac{\left(\frac{\partial \widetilde{\Delta G}}{\partial T}\right)_{p, \xi}}{\left(\frac{\partial \widetilde{\Delta G}}{\partial \xi}\right)_{p, T}} \quad (64)$$

Teniendo en cuenta que la ecuación de Gibbs-Helmholtz puede escribirse en la forma

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

y por lo tanto

$$\widetilde{\Delta H} = \widetilde{\Delta G} - T \left(\frac{\partial \widetilde{\Delta G}}{\partial T}\right)_p$$

pero como hemos visto que en el equilibrio  $\widetilde{\Delta G} = 0$ , a partir de la expresión anterior podemos escribir

$$\left(\frac{\partial \widetilde{\Delta G}}{\partial T}\right)_p = - \frac{\widetilde{\Delta H}}{T}$$

expresión que llevada a la ecuación (61) nos conduce en el equilibrio a la relación

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p, \widetilde{\Delta G}} = \frac{\widetilde{\Delta H}}{T \left(\frac{\partial \widetilde{\Delta G}}{\partial \xi}\right)_{p, T}} \quad (65)$$

Con un razonamiento análogo al del caso anterior, nos indica que el signo de  $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p, \widetilde{\Delta G}}$  debe ser el mismo que el de  $\widetilde{\Delta H}$ . Por lo tanto, una vez alcanzado el equilibrio estable, un aumento de la temperatura, ( $\Delta T > 0$ ), manteniendo constante la presión, hace que el equilibrio se desplace ( $\Delta \xi > 0$ ) en el sentido en que se absorbe calor ( $\widetilde{\Delta H} > 0$ ).

Estos dos hechos se conocen como **principio de Le Châtelier** (o principio de Le Châtelier-Braun, pues fue este último el que lo justificó), quién de forma empírica enunció que *si se ejerce una acción externa sobre un sistema en equilibrio, el sistema tiende a reaccionar de modo que contrarreste o minimice la acción externa*.