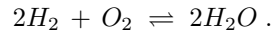


# Equilibrio Químico

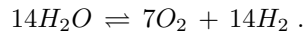
G.A. Raggio

23/04/19

Considero sistemas termodinámicos con múltiples especies químicas que participan en una reacción química. Por ejemplo un gas mezcla de agua, oxígeno (molecular) e hidrógeno (molecular)



Los coeficientes estequiométricos  $\nu_{H_2O} = 2$ ,  $\nu_{H_2} = 2$  y  $\nu_{O_2}$  nos indican las proporciones de los reactandos  $H_2O$ ,  $H_2$  y  $O_2$ . La doble flecha  $\rightleftharpoons$  indica que la reacción puede suceder en ambos sentidos: formación de agua a partir de oxígeno e hidrógeno o bien descomposición de agua en sus constituyentes elementales. Claramente podemos describir esta reacción como



Para lo que sigue es conveniente escribir la reacción simbólicamente como

$$-2H_2 - O_2 + 2H_2O = 0 , \text{ o bien como } 3H_2 + \frac{3}{2}O_2 - 3H_2O = 0 .$$

Los coeficientes estequiométricos están determinados hasta multiplicación por un factor real no nulo arbitrario.

Consideramos entonces una reacción química que involucra  $r$  especies químicas  $A_j$ ,  $j = 1, 2, \dots, r$ , escrita simbólicamente como

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_r A_r = 0$$

Los coeficientes estequiométricos  $\nu_j$  (no todos nulos) no tienen todos el mismo signo. Si multiplicamos cada uno de los coeficientes estequiométricos por el mismo número real no-nulo obtenemos la misma reacción química. Es conveniente convenir que las especies cuyo coeficiente estequiométrico es positivo serán los *productos* y que los *eductos* serán aquellas especies cuyos coeficientes son negativos. Esto (vía multiplicación de todos los coeficientes con  $-1$ ) es puramente convencional.

El número molar de la  $j$ -ésima especie será  $N_j$ ,  $j = 1, 2, \dots, r$ . Supongamos que hay un cambio de los números molares  $\Delta N_j$  de los reactandos producido por la reacción. Entonces en virtud de la conservación de masa y la identidad misma (supuesta estable) de las especies químicas involucradas, estos incrementos se encuentran en la misma relación de proporción que la relación de proporción entre los coeficientes estequiométricos correspondientes

$$\Delta N_1 : \Delta N_2 : \dots : \Delta N_r = \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu_r .$$

En otras palabras

$$(1) \quad \frac{\Delta N_1}{\nu_1} = \frac{\Delta N_2}{\nu_2} = \dots = \frac{\Delta N_r}{\nu_r} .$$

En el caso de la reacción  $-2H_2O + O_2 + 2H_2 = 0$ , si desaparecen  $5 \text{ mol}$  ( $\Delta N_{H_2O} = -5 \text{ mol}$ ) de agua deben aparecer  $5 \text{ mol}$  de hidrógeno molecular ( $\Delta N_{H_2} = 5 \text{ mol}$ ) y  $2,5 \text{ mol}$  de oxígeno molecular ( $\Delta N_{O_2} = 2,5 \text{ mol}$ ):

$$\frac{\Delta N_{H_2O}}{-2} = \frac{\Delta N_{H_2}}{2} = \frac{\Delta N_{O_2}}{1} = \frac{5}{2} .$$

La proporción (1) no permite introducir una variable real  $\xi$  tal que

$$\Delta\xi := \frac{\Delta N_1}{\nu_1} = \frac{\Delta N_2}{\nu_2} = \dots = \frac{\Delta N_r}{\nu_r} .$$

Entonces

$$(2) \quad N_j = N_j^{(o)} + \nu_j \xi , \quad j = 1, 2, \dots, r , \quad \mathbf{N} = \mathbf{N}^{(o)} + \xi \boldsymbol{\nu} .$$

donde  $\mathbf{N}^{(o)} = (N_1^{(o)}, N_2^{(o)}, \dots, N_r^{(o)})$  es una composición de referencia (arbitraria) que corresponde a  $\xi = 0$ . Ahora, ya que  $N_j(\xi) = N_j^{(o)} + \nu_j \xi$  no puede ser negativo, obtenemos cotas de variabilidad para  $\xi$  en función de la composición de referencia y los coeficientes estequiométricos. En efecto, de  $\nu_j \xi \geq -N_j^{(o)}$  ( $\leq 0$ ) obtenemos:

$$\begin{aligned} \xi &\geq -\frac{N_j^{(o)}}{\nu_j} \text{ para todo } j \text{ con } \nu_j > 0 ; \\ \xi &\leq -\frac{N_j^{(o)}}{\nu_j} \text{ para todo } j \text{ con } \nu_j < 0 . \end{aligned}$$

A fortiori,

$$\xi_{min} \leq \xi \leq \xi_{max} ,$$

donde

$$\begin{aligned} \xi_{max} &:= \min \left\{ -\frac{N_j^{(o)}}{\nu_j} : j , \nu_j < 0 \right\} = \min \left\{ \frac{N_j^{(o)}}{|\nu_j|} : j , \nu_j < 0 \right\} , \\ \xi_{min} &:= \max \left\{ -\frac{N_j^{(o)}}{\nu_j} : j , \nu_j > 0 \right\} = -\min \left\{ \frac{N_j^{(o)}}{\nu_j} : j , \nu_j > 0 \right\} . \end{aligned}$$

Observese que  $\xi_{min} \leq 0$  y que  $\xi_{max} \geq 0$ . Además,  $\xi_{max} = 0$  si  $N_j^{(o)} = 0$  para todos los eductos (la reacción no puede proceder de eductos a productos) mientras que  $\xi_{min} = 0$  si no hay productos (la reacción no puede proceder de productos a eductos).

Si  $p$  y  $T$  son constantes la composición de equilibrio de la mezcla reactiva está determinada por la minimización de  $G(T, p, \mathbf{N})$  a  $p, T$  constantes. Fijando  $p, T$  y definiendo

$$\Phi(\xi) := G(T, p, \mathbf{N}^{(o)} + \xi \boldsymbol{\nu})$$

se trata de minimizar una función de una variable real en el intervalo<sup>1</sup>  $[\xi_{min}, \xi_{max}]$  para obtener la composición vía (2). Este problema es enormemente simplificado por el hecho de que  $\Phi$  es una función convexa. Esto es consecuencia de la energía libre de Gibbs como función de sus variables extensivas: convexidad de  $\mathbf{N} \mapsto G(T, p, \mathbf{N})$ . Entonces, dados  $\xi_1$  y  $\xi_2$  en el intervalo de variabilidad, tenemos –para  $0 < \lambda < 1$ –

$$\begin{aligned} \Phi(\lambda \xi_1 + (1 - \lambda) \xi_2) &= G(T, p, \mathbf{N}^{(o)} + (\lambda \xi_1 + (1 - \lambda) \xi_2) \boldsymbol{\nu}) \\ &= G(T, p, \lambda [\mathbf{N}^{(o)} + \xi_1 \boldsymbol{\nu}] + (1 - \lambda) [\mathbf{N}^{(o)} + \xi_2 \boldsymbol{\nu}]) \\ &\leq \lambda G(T, p, \mathbf{N}^{(o)} + \xi_1 \boldsymbol{\nu}) + (1 - \lambda) G(T, p, \mathbf{N}^{(o)} + \xi_2 \boldsymbol{\nu}) = \lambda \Phi(\xi_1) + (1 - \lambda) \Phi(\xi_2) . \end{aligned}$$

En virtud de la convexidad, hay dos posibilidades: o bien hay un punto crítico de  $\Phi$  en el intervalo abierto en cuyo caso ese punto corresponde automáticamente a un mínimo global, o bien el mínimo se asume en el borde. Si la función  $\Phi$  es convexa pero no estrictamente convexa no podemos garantizar de que en el

<sup>1</sup>Este intervalo no se reduce a un único punto  $\xi = 0$  cuando la composición de referencia no es nula.

caso de que el punto crítico existe el mínimo sea único<sup>2</sup>.

¿Cual es la condición de estacionaridad para un punto  $\xi$ ? A partir de  $dG = \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j = 0$  obtenemos

$$\sum_{j=1}^r \nu_j \mu_j(T, p, \mathbf{N}(\xi)) = 0 ;$$

equivalentemente

$$0 = \frac{d\Phi}{d\xi}(\xi) = \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, p, N_k (k \neq j)} \nu_j = \sum_{j=1}^r \nu_j \mu_j(T, p, \mathbf{N}(\xi)) .$$

Claramente –como debe ser– esta condición es invariante ante multiplicación por cualquier real no-nulo de cada uno de los coeficientes estequiométricos.

### El caso de una mezcla ideal de gases ideales - Ley de acción de masas

El potencial químico de la  $j$ -ésima especie  $A_j$  para una mezcla ideal de gases ideales es

$$\mu_j(T, p, \mathbf{N}) = RT[(\phi_j(T) + \ln(px_j))] ,$$

donde  $\phi_j$  es función únicamente de la temperatura una vez elegido un estado de referencia común a todas las especies<sup>3</sup>. Entonces la condición de estacionaridad se escribe

$$K := \prod_{j=1}^r (x_j)^{\nu_j} = (p)^{-\sum_{j=1}^r \nu_j} \exp\left\{-\sum_{j=1}^r \nu_j \phi_j(T)\right\} ,$$

conocida como Ley de acción de masas<sup>4</sup>. Esta relación entre las fracciones molares, la presión y temperatura de la mezcla determina los valores de las fracciones molares de equilibrio.

### Muchas reacciones

Si consideramos  $L$  reacciones

$$\sum_{j=1}^r \nu_j^{(k)} A_j = 0 , \quad k = 1, 2, \dots, L ,$$

entre  $r$  especies (no todas las especies deben necesariamente que participar en cada una de las reacciones), entonces la ley de proporciones (1) es válida para cada reacción y se introducen  $L$  “avances de reacción”  $\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \dots, \xi^{(L)}$  de modo que

$$N_j = N_j^{(o)} + \sum_{k=1}^L \nu_j^{(k)} \xi^{(k)} , \quad \mathbf{N} = \mathbf{N}^{(o)} + \sum_{k=1}^L \xi^{(k)} \boldsymbol{\nu}^{(k)} .$$

Nuevamente con un cálculo análogo al hecho para una sola reacción, la función

$$\Phi(\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \dots, \xi^{(L)}) = G(T, p, \mathbf{N} + \sum_{k=1}^L \xi^{(k)} \boldsymbol{\nu}^{(k)})$$

<sup>2</sup>Considere una función constante que es automáticamente convexa (y cóncava).

<sup>3</sup> $\phi_j(T) = \text{const.} + c_p [\ln(T/T_o) - (T - T_o)/T]$ .

<sup>4</sup>Nuevamente, la identidad es invariante ante multiplicación de los coeficientes estequiométricos con un factor común.

resulta convexa y se busca minimizarla en el paralelepípedo

$$[\xi_{min}^{(1)}, \xi_{max}^{(1)}] \times [\xi_{min}^{(2)}, \xi_{max}^{(2)}] \times \cdots \times [\xi_{min}^{(L)}, \xi_{max}^{(L)}]$$

donde los valores extremales  $\xi_{min}^{(k)} < \xi_{max}^{(k)}$  se definen reacción por reacción con los mismos valores de  $\mathbf{N}^{(o)}$ . La convexidad implica que si el paralelepípedo admite un punto estacionario en su interior, este corresponde a un mínimo global, y en caso contrario el mínimo se asume en el borde. La condición para un punto estacionario (anulación del gradiente de  $\Phi$ ) es equivalente a

$$\sum_{j=1}^r \nu_j^{(k)} \mu_j = 0, \quad \text{para } k = 1, 2, \dots, L.$$

En equilibrio hay entonces equilibrio en cada una de las reacciones y viceversa.