

[Ing. Federico G. Salazar](#)

## Termodinámica del Equilibrio

---

### TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO

## CAPÍTULO V. EQUILIBRIO DE REACCIÓN QUÍMICA

### Contenido

1. [Conversión y Coordenada de Reacción.](#)
2. [Ecuaciones Independientes y Regla de las Fases.](#)
3. [Calor de Reacción.](#)
4. [Criterios de Equilibrio en Reacción Química.](#)
5. [Energía de Gibbs y Constante de Equilibrio.](#)
6. [Evaluación de la Constante de Equilibrio: Efecto de la Temperatura, la Presión y la Composición.](#)
7. [Sistemas de Reacciones Múltiples](#)

EQUILIBRIO\_51.mcd

EQUILIBRIO\_52.mcd

EQUILIBRIO\_53.mcd

# 1. Conversión y Coordenada de Reacción.

## Coordenada de Reacción

El número de moles de N especies está relacionada entre sí a través del Grado o Avance de Reacción  $\xi$

$$n_i = n_i^\circ + \nu_i \cdot \xi \quad \begin{array}{l} \nu_i < 0 \quad \leftarrow \text{Reactivos} \\ \nu_i > 0 \quad \leftarrow \text{Productos} \end{array}$$

$$n_T = \sum_i n_i = \sum_i (n_i^\circ + \nu_i \cdot \xi) = n_T^\circ + \nu_T \cdot \xi \quad \text{en donde} \quad n_T^\circ = \sum_i n_i^\circ \quad \nu_T = \sum_i \nu_i$$

de tal forma que la fracción molar puede expresarse como

$$y_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{n_i^\circ + \nu_i \cdot \xi}{n_T^\circ + \nu_T \cdot \xi}$$

## Fracción de Conversión

Se define como  $X_A = \frac{n_A^\circ - n_A}{n_A^\circ}$  siendo el A el reactivo de referencia

entonces  $\rightarrow n_A = n_A^\circ \cdot (1 - X_A)$

para los demás reactivos y productos  $n_i = n_i^\circ - n_A^\circ \cdot \frac{\nu_i}{\nu_A} \cdot X_A$

además  $n_T^\circ = \sum_i \left( n_i^\circ - n_A^\circ \cdot \frac{\nu_i}{\nu_A} \cdot X_A \right) = n_T^\circ - n_A^\circ \cdot \frac{X_A}{\nu_A} \cdot \nu_T$

por lo tanto  $y_i = \frac{n_i^\circ - n_A^\circ \cdot \frac{\nu_i}{\nu_A} \cdot X_A}{n_T^\circ - n_A^\circ \cdot \frac{X_A}{\nu_A} \cdot \nu_T}$

Se muestra una ilustración del procedimiento

Ilustración 1.1. [FRACCIONES MOLARES Y COORDENADA](#)

Se muestra una ilustración del procedimiento

Ilustración 1.2. [COORDENADA DE REACCION EN REACCION SIMPLE](#)

Se muestra una ilustración del procedimiento

Ilustración 1.3. [COORDENADA DE REACCION EN REACCIONES MULTIPLES](#)

---

## 2. Ecuaciones Independientes y Regla de las Fases.

### REACCIONES INDEPENDIENTES.

Se refiere al número mínimo de reacciones posibles entre las especies presentes en un sistema reactivo. Ello obliga a que ninguna de las reacciones del conjunto resulte de una combinación lineal de las demás.

Para establecer el número de reacciones independientes se utiliza el **Procedimiento de Denbigh**, en el cual:

1. Se escriben todas las ecuaciones estequiométricas de formación de todas las especies moleculares presentes, a partir de sus constituyentes atómicos.
2. Se selecciona una de las ecuaciones obtenidas, que contenga especies químicas que no están realmente presentes en el sistema de reacción.

3. Sustrayendo y adicionando apropiadamente esa ecuación seleccionada del resto de ecuaciones planteadas, se elimina esa especie química no presente.
4. Como resultado del paso anterior, se elimina una de las ecuaciones estequiométricas planteadas al inicio.
5. Se repite el procedimiento hasta que sean eliminadas todas las especies atómicas no presentes en el sistema reactivo.
6. Las ecuaciones que finalmente quedan, constituyen el conjunto de ecuaciones independientes del sistema reactivo analizado.

Se muestra una ilustración del procedimiento

Ilustración 2.1. [REACCIONES INDEPENDIENTES](#)

### **GRADOS DE LIBERTAD.**

El estado intensivo de un sistema PVT se establece se fijan la temperatura, presión y las composiciones de todas las fases. Sin embargo, para estados de equilibrio esas variables no son todas independientes, y fijando un número limitado de ellas, automáticamente se establecen las otras.

Ese número de variables independientes, que pueden ser arbitrariamente especificadas y que deben ser establecidas para fijar el estado intensivo de un sistema en equilibrio, se le llama el Número de Grados de Libertad del Sistema, y se determina por la regla de las fases:

$$F = 2 + N - (\pi + r + s)$$

en donde N el número de especies químicas presentes,  $\pi$  es el número de fases, r el número de reacciones independientes y s es un factor de casos especiales

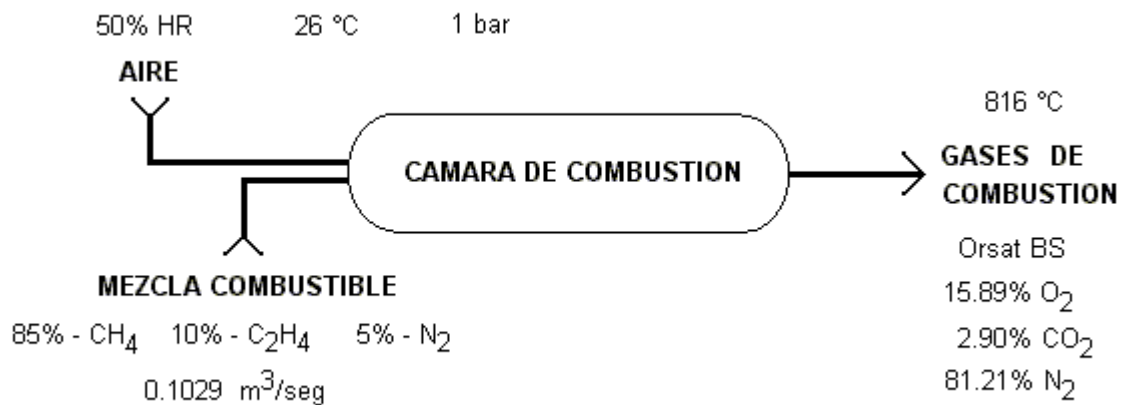
Se muestra una ilustración del procedimiento

Ilustración 2.2. [GRADOS DE LIBERTAD](#)

### 3. Calor de Reacción

#### EFFECTOS CALORIFICOS POR REACCION QUIMICA

Todos los procesos reactivos involucran un cambio en las estructuras atómico-molecular de las especies presentes con un efecto calorífico a los alrededores, dependiendo si se trata de reacciones exotérmicas o endotérmicas.



En el planteamiento de este tipo de problemas se busca resolver para tres incógnitas:

- Determinar la temperatura máxima de combustión que se alcanza cuando el reactor opera adiabáticamente. Se le conoce como **Temperatura de Llama Adiabática**.
- Determinar el calor necesario de extraer del reactor para obtener productos a una temperatura determinada
- Determinar la temperatura de los productos (gases de combustión) cuando se extrae una cantidad de calor determinada.

Pueden darse varias posibilidades.

**Caso 1.** La situación más sencilla: se alimenta un combustible puro en cantidades estequiométricas con oxígeno y se hacen reaccionar. Son sistemas reactivos muy eficientes. Industrialmente representan un costo

mayor de operación si se utiliza oxígeno puro en vez de aire, pero puede ser requerido en algunos procesos industriales especiales o donde se requiere generar suficiente calor.

Se muestra una ilustración del procedimiento

### Ilustración 3.1. [CALOR DE REACCION ESTEQUIOMETRICA](#)

**Caso 2.** Se alimenta un combustible puro y se hace reaccionar con aire seco. En este caso el aire puede agregarse en exceso para garantizar una combustión completa.

Son sistemas reactivos menos eficientes, pero representan el común de las operaciones industriales de este tipo. En estos casos puede haber presencia de monóxido de carbono a la salida, como producto de mezclas no perfectas de combustión.

Se muestra una ilustración del procedimiento

### Ilustración 3.2. [CALOR DE REACCION EN EXCESO](#)

**Caso 3.** Se alimenta un combustible puro, el cual se puede precalentar para mejorar la eficiencia de combustión, y se hace reaccionar con aire, que se agrega en exceso, el cual a su vez puede contener humedad. Se puede dar información de las concentraciones de los gases de combustión por el análisis ORSAT.

Son sistemas reactivos mucho menos eficientes, con presencia de monóxido de carbono, resultado de la presencia de humedad en el aire entre otras causas. Se presenta una ilustración al respecto en donde se muestra lo complejo que pueden llegar a ser los cálculos.

Se muestra una ilustración del procedimiento

### Ilustración 3.3. [CALOR DE REACCION CON AIRE HUMEDO](#)

#### 4. Criterios de Equilibrio en Reacción Química.

Cuando se trata de sistemas reactivos de una sola fase, el criterio de equilibrio que aplica en términos de la Energía Libre de Gibbs es el siguiente

$$\sum_i \nu_i G_i = 0$$

en donde  $\nu_i$  son los coeficientes estequiométricos  
 $G_i$  es la energía libre parcial molar de Gibbs de cada reactante

La energía libre de Gibbs para un sistema reactivo gaseoso cerrado queda definido por la expresión

$$G = \sum_i n_i G_i + RT \sum_i n_i \ln \left( \frac{\bar{f}_i}{f^{\circ}_i} \right)$$

en donde  $G_i$  es la energía de Gibbs de cada componente puro  
 $n_i$  los moles de cada especie reactante  
 $\bar{f}_i$  y  $f^{\circ}_i$  son las fugacidades de cada especie en la mezcla y como sustancia pura a T y P del sistema

Para un sistema gaseoso a baja presión se puede considerar la idealidad obteniéndose la expresión

$$G = \sum_i n_i G_i + RT \sum_i n_i \ln(y_i)$$

A medida que la reacción transcurre el número de moles, reflejado en las fracciones molares de cada especie, y la energía libre de Gibbs total cambian.

El número de moles de todas las especies está relacionada entre sí a través de la coordenada de reacción ya definida previamente

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$$

Se muestra una ilustración al respecto

Ilustración 4.1. [COORDENADA DE REACCION EN EQUILIBRIO](#)

## 5. Energía de Gibbs y Constante de Equilibrio.

Definimos la actividad de la especie  $i$  en una mezcla reactiva, como la relación de fugacidades de la especie en la mezcla y su fugacidad de sustancia pura en el estado estándar.

De la expresión del potencial químico en una mezcla, en términos de la actividad:

$$\mu_i = G_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln(a'_i)$$

para el caso del equilibrio se tiene

$$\sum_i \nu_i \cdot G_i^\circ + R \cdot T \cdot \sum_i \ln(a'_i)^{\nu_i} = 0$$

Por Gibbs evaluada a  $T$  de la mezcla y  $P=1 \text{ atm}$

$$\delta G_{\text{rxn}}^\circ = \sum_i \nu_i \cdot G_i^\circ$$

Se define la Constante de Equilibrio

$$K(T) = \exp\left(\frac{-\delta G_{\text{rxn}}^\circ}{R \cdot T}\right) = \prod_i (a'_i)^{\nu_i}$$

Para el caso de gases ideales

$$K = \prod_i (y_i \cdot f_i)^{\nu_i}$$

y por la definición de  $a'_i$

$$K = \prod_i \left(y_i \cdot \frac{P}{1 \cdot \text{atm}}\right)^{\nu_i}$$

Se muestra una ilustración al respecto

Ilustración 5.1. [CALCULO DE COORDENADA DE REACCION](#)

## 6. Evaluación de la Constante de Equilibrio

### EFFECTO DE LA TEMPERATURA, LA PRESIÓN Y LA COMPOSICIÓN

La Constante de Equilibrio  $[K]$  puede ser evaluado a partir de la Ecuación de Van't Hoff

$$\frac{d}{dT} \ln(K) = \frac{\Delta H_{\text{rxn}}^\circ}{R \cdot T^2}$$



Se obtiene, en general, la expresión que relaciona dos estados de equilibrio:

$$\ln\left(\frac{K(T)}{K(T^\circ)}\right) = \int_{T^\circ}^T \frac{\Delta H^\circ_{\text{rxn}}}{R \cdot T^2} dT$$

Para intervalos de temperatura pequeños, se puede hacer una aproximación

$$\ln\left(\frac{K(T)}{K(T^\circ)}\right) = \frac{-\Delta H^\circ_{\text{rxn}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ}\right)$$

Se muestra una ilustración del procedimiento

Ilustración 6.1. [EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL EQUILIBRIO DE REACCION](#)

## CALCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para una reacción dada, se puede evaluar la constante de equilibrio como función de la temperatura, a partir de la entalpía y energía libre de Gibbs estándar de formación y las capacidades caloríficas de cada especie presente. Se plantean expresiones de fracciones molares en términos de la coordenada de reacción y se resuelve.

Se muestra una ilustración del procedimiento

Ilustración 6.2. [CALCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE REACCION](#)

## 7. Sistemas de Reacciones Múltiples

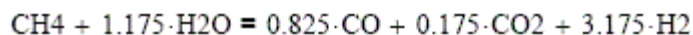
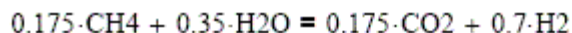
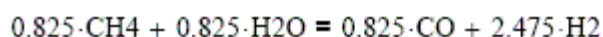
Se pueden evaluar las condiciones de equilibrio en mezclas de especies gaseosas por medio del cálculo de las composiciones finales en términos de la Energía Libre de Gibbs de formación de cada componente:

$$\Delta G_f / RT + \ln y_i + \sum a_{ik} \lambda_k = 0$$

en donde  $a_{ik}$  es una matriz de frecuencia de átomos presentes en cada especie y  $\lambda_k$  son multiplicadores de Lagrange para resolver el sistema de ecuaciones. Se utilizan las masas atómicas y se resuelve para las fracciones molares.

Se puede entonces, obtener el avance relativo de las reacciones en competencia.

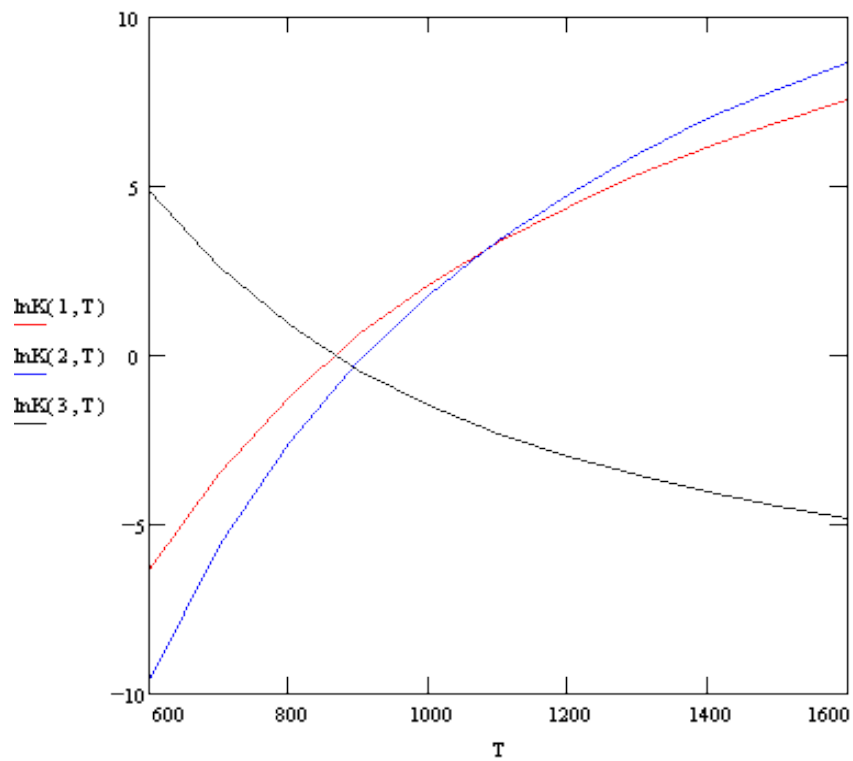
Por ejemplo:



Se muestra una ilustración del procedimiento

### Ilustración 7.1. [EQUILIBRIO EN REACCIONES MÚLTIPLES](#)

Cuando se conocen las reacciones del sistema reactivo se procede a plantear funciones de la Entalpía de Reacción como función de la temperatura, aplicando el criterio sugerido por Smith, van Ness y Abbott. Seguidamente por la Ecuación de van't Hoff se obtienen expresiones para las constantes de equilibrio en función de la temperatura, el calor de reacción y la constante de equilibrio estándar para cada reacción.



Se muestra una ilustración del procedimiento

Ilustración 7.2. [EVALUACION DE LAS CONTANTES DE EQUILIBRIO EN REACCIONES MÚLTIPLES](#)

---

[Ing. Federico G. Salazar](#)