

Algunas reflexiones sobre el equilibrio químico a partir de consideraciones termodinámicas

Prof. Marisa García – Dra. María Antonia Grompone¹

Introducción

En los programas de Química del Bachillerato Diversificado se incluye los temas de Equilibrio Químico y Criterios de Espontaneidad. Generalmente ambos temas no aparecen directamente vinculados, pero entendemos que con algunos elementos básicos de la Termodinámica, es posible darle al tema Equilibrio Químico una rigurosidad que frecuentemente no aparece en los textos.

La discusión de la espontaneidad de los procesos se realiza considerando la variación de las funciones termodinámicas (entropía S y energía libre G , entre otras) que acompañan el proceso. La aplicación de dichos criterios generales es relativamente simple de plantear en algunos sistemas, no así en otros, en particular aquellos en que tienen lugar reacciones químicas.

Aún si se entiende que el enfoque termodinámico del equilibrio químico no es adecuado para el nivel de Educación Media, pensamos que estas reflexiones pueden ser un aporte al docente para aclarar la aplicación de los criterios generales termodinámicos de espontaneidad en un sistema que evoluciona hacia el equilibrio químico.

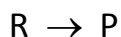
Criterios termodinámicos de espontaneidad

Los criterios de espontaneidad generalmente estudiados en los cursos son el signo de ΔS (aplicables sólo a sistemas energéticamente aislados) y el signo de ΔG (aplicable a sistemas que evolucionan a T y P constantes). En sistemas en los que tienen lugar reacciones químicas, siempre que se produzcan a T y P constantes y que no haya otro tipo de trabajo que el de expansión compresión, se suele usar el criterio de espontaneidad $\Delta G_{T,P} < 0$. Recordemos que G es una función de estado, por lo que su variación sólo depende de los estados final e inicial del sistema. En consecuencia, es imprescindible una definición correcta de dichos estados.

Aplicación de los criterios de espontaneidad a una reacción química “completa”

Para simplificar, supongamos una reacción en fase gaseosa “completa” del tipo:

¹ Publicado originalmente en V.I.T.R.I.O.L. Revista de la Asociación de Educadores en Química. Año 5 - N°5. Agosto 2005. Edición para Uruguay Educa: Prof. Roberto Calvo Vayra



donde en el estado inicial hay sólo reactivos y en el estado final, sólo productos.

Si el reactivo y el producto se encuentran a la presión estándar de 1 bar (que se representa con el supraíndice cero) y a la misma temperatura T , el signo de ΔG°_T es criterio de espontaneidad de la reacción.

De acuerdo con la definición de la función G , se puede escribir:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T$$

Para calcular ΔG°_T se emplean valores tabulados de ΔH°_T para la formación del reactivo y del producto, y los valores de S°_T del reactivo y del producto.

Por otra parte, como G es una propiedad extensiva, se relaciona con los $G^\circ_{T,m}$ molares de cada constituyente del sistema:

$$\Delta G^\circ_T = G^\circ_{T, \text{final}} - G^\circ_{T, \text{inicial}}$$

$$\Delta G^\circ_T = n_{\text{producto}} G^\circ_{T, m, \text{producto}} - n_{\text{reactivo}} G^\circ_{T, m, \text{reactivo}}$$

El valor de ΔG°_T también se puede calcular a partir de los datos tabulados de $\Delta G^\circ_{T, m}$ para la formación del reactivo y del producto.

En este caso particular en que el estado inicial son reactivos puros y el estado final, productos puros, el ΔG°_T es el ΔG° de la reacción (si se realiza en condiciones estándar) y, por lo tanto, su signo indica la espontaneidad (o no) de la reacción en estudio.

Obviamente, si una reacción es completa en un sentido ($\Delta G^\circ_T < 0$), su opuesta no puede tener lugar en las mismas condiciones ($\Delta G^\circ_T > 0$).

Aplicación de los criterios de espontaneidad a una reacción química “incompleta”

Consideramos como reacción química en fase gaseosa “incompleta” a aquella que, cualquiera sea la composición inicial del sistema (reactivos, productos, una mezcla cualquiera de ellos) la composición final es la que corresponde al equilibrio. Para simplificar, supongamos una reacción “incompleta” del tipo:



Si los reactivos y los productos se encuentran a la presión estándar de 1 bar y a la misma temperatura T , el valor de ΔG°_T dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ_T = G^\circ_{T, \text{final}} - G^\circ_{T, \text{inicial}}$$

$$\Delta G^{\circ}_T = n_{\text{producto}} G^{\circ}_{T, m, \text{producto}} - n_{\text{reactivo}} G^{\circ}_{T, m, \text{reactivo}}$$

no corresponde al valor de ΔG°_T del proceso real porque el estado final no corresponde a los productos sino a la mezcla en equilibrio. Por lo tanto, el signo del ΔG°_T calculado a partir de la expresión anterior, no tiene ninguna relación con la espontaneidad de la reacción.

Sin embargo, el valor de ΔG°_T calculado por la expresión anterior es importante para las reacciones químicas que alcanzan un estado de equilibrio dado que se puede demostrar, termodinámicamente, que se vincula con la constante de equilibrio K de la siguiente manera:

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K$$

Dicho ΔG°_T , que se calcula para la reacción completa tal como se expresó más arriba, no se vincula con la espontaneidad del proceso real y permite calcular el valor de la constante de equilibrio a una temperatura dada.

Si $\Delta G^{\circ}_T < 0$, se deduce que $K > 1$; si $\Delta G^{\circ}_T > 0$, se deduce que $K < 1$. El signo y magnitud de ΔG°_T a dicha temperatura T se vincula con la composición del sistema en equilibrio sino con la espontaneidad del proceso que tiene lugar. En consecuencia, partiendo de reactivos puros, cuanto más pequeño sea ΔG°_T (o sea, más negativo), más desplazada se encontrará la posición del equilibrio hacia la formación de productos a la temperatura T; cuanto mayor sea $\Delta G^{\circ}_T > 0$, menos avance tendrá la reacción en equilibrio a la temperatura T.

Desde el punto de vista termodinámico, las reacciones que fueron previamente consideradas como “completas”, tienen un $\Delta G^{\circ}_T < 0$ muy grande en valor absoluto y, por lo tanto, una K muy grande. A los efectos prácticos se puede considerar que los reactivos se consumen totalmente a la temperatura T.

Cuando $\Delta G^{\circ}_T > 0$ es muy grande, la reacción prácticamente no tiene lugar partiendo de sus reactivos puros a la temperatura T.

¿Cómo se explica termodinámicamente que dos reacciones opuestas puedan ser espontáneas a la misma temperatura?

Trabajando en condiciones estándar de presión y a la temperatura T, se puede alcanzar una misma composición de equilibrio partiendo de diferentes composiciones iniciales, por ejemplo, de reactivos puros o de productos puros en proporciones adecuadas. Las reacciones que tienen lugar para alcanzar el equilibrio son opuestas, y ambas espontáneas. Para explicar esta situación aparentemente incoherente es necesario estudiar la variación de G°_T (criterio de espontaneidad) entre el estado final (misma composición de equilibrio) y el estado inicial (reactivos puros o productos puros)

En el caso de la reacción en fase gaseosa:



a) si se parte de un mol de reactivo R puro, en el equilibrio habrá una cierta mezcla de n'_P moles del producto P y n'_R moles del reactivo R. Aplicando la ecuación ya mencionada:

$$\Delta G^\circ_T = G^\circ_{T, \text{final}} - G^\circ_{T, \text{inicial}}$$

resultará la expresión:

$$\Delta G^\circ_T = (n'_R G^\circ_{T, m, R} + n'_P G^\circ_{T, m, P}) - (G^\circ_{T, m, R})$$

Como la estequiometría de la reacción es 1:1, la suma $(n'_R + n'_P)$ vale siempre 1. Por lo tanto:

$$\Delta G^\circ_T = (n'_R G^\circ_{T, m, R} + n'_P G^\circ_{T, m, P}) - (n'_R + n'_P) G^\circ_{T, m, R} = n'_P (G^\circ_{T, m, P} - G^\circ_{T, m, R})$$

El valor n'_P del equilibrio, estará comprendido entre 0 y 1.

b) Si se parte de un mol del producto P puro, en el equilibrio se tendrá la misma mezcla: n'_P moles del producto P y n'_R moles del reactivo R. Aplicando la ecuación ya mencionada y haciendo un razonamiento similar:

$$\Delta G^\circ_T = G^\circ_{T, \text{final}} - G^\circ_{T, \text{inicial}} = -n'_P (G^\circ_{T, m, P} - G^\circ_{T, m, R})$$

De acuerdo con el razonamiento realizado, ambos ΔG°_T son iguales en valor absoluto pero de diferente signo: una de las reacciones sería espontánea y la otra no. Esta conclusión errónea deriva del hecho de no haber tenido en cuenta que el valor de G°_T para una mezcla gaseosa depende, además de T y P, de otras propiedades intensivas del sistema, en particular de su composición. Recordemos que la regla de las fases vincula las variables independientes del sistema (grados de libertad) con el número de componentes y de fases del mismo mediante la expresión:

$$L = C - F + 2$$

Aún para sistemas relativamente sencillos en los que tiene lugar una reacción química, en general todas las propiedades dependen de más de dos variables. Además de las variables P y T es necesario conocer la composición del sistema para que el valor de las propiedades quede definido.

Por lo tanto, G°_T no puede ser calculado únicamente como la suma de los valores de los constituyentes puros (propiedad aditiva) sino que tiene un término adicional que depende de la composición del sistema, debido a la interacción entre las partículas del reactivo y las partículas del producto. Este proceso de mezcla siempre se produce con un aumento de entropía. Por lo tanto el valor de G°_T es menor que el calculado sin tener en cuenta ese efecto entrópico.

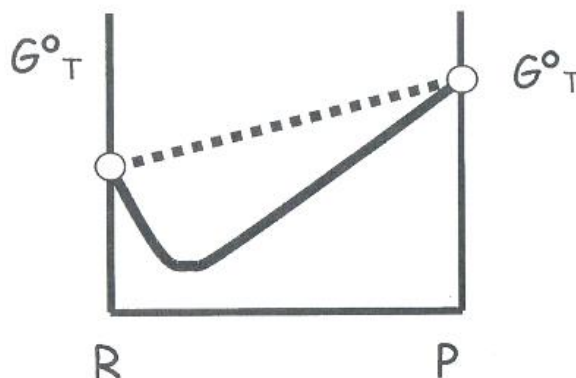
Cuando se realizan mezclas en diferentes proporciones de los gases R y P, las entropías de mezcla son distintas: existe una cierta proporción de R y P para la cual la entropía de mezcla es máxima. La función G°_T presenta un mínimo para esa composición.

En la gráfica siguiente se indica en la recta punteada cómo variaría la función G°_T si no hubiera un efecto entrópico de mezcla. La curva representa los valores de G°_T para distintas composiciones del sistema. Obsérvese que en este caso, para la reacción completa:

$$\Delta G^\circ_T = G^\circ_{T, m, P} - G^\circ_{T, m, R}$$

es positivo.

Según esta gráfica, si se parte del reactivo R puro (o de cualquier mezcla cuya composición corresponda a valores a la izquierda del mínimo), el sistema evolucionará espontáneamente con ΔG°_T negativo (la curva tiene pendiente negativa en ese intervalo) hasta la composición correspondiente al mínimo de la curva. Del mismo modo, si se parte del producto puro P (o de cualquier mezcla cuya composición corresponda a valores a la derecha del mínimo), el sistema evolucionará espontáneamente, con ΔG°_T negativo (la curva tiene pendiente positiva en ese intervalo) hasta la composición correspondiente al mínimo de la curva. Por lo tanto, todas esas reacciones son espontáneas, el sistema siempre evoluciona espontáneamente hasta el equilibrio.



Si se parte de un sistema cuya composición corresponde al mínimo de la curva (la curva tiene pendiente nula en ese punto), dicho sistema no puede evolucionar porque cualquier cambio se producirá con un ΔG°_T positivo. Estamos en el equilibrio termodinámico.

Se puede hacer un razonamiento idéntico si el ΔG°_T para la reacción completa es negativo.

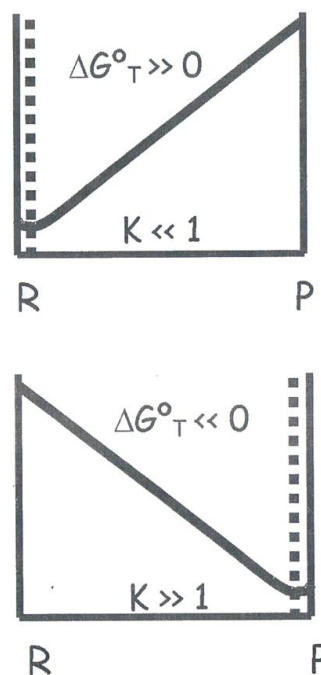
En las reacciones “completas”, así como en las que “no se producen”, el mínimo de la curva está muy cercano a uno de los ejes, tal como se muestra en las siguientes figuras.

Si en vez de trabajar con un sistema tan sencillo (un reactivo dando un producto en relación molar 1:1), se trabaja con un sistema más complejo, se llega a las mismas conclusiones con un tratamiento algo más sofisticado.

Condiciones de equilibrio

Según lo que acabamos de plantear, el sistema se encuentra en equilibrio cuando su composición es la que corresponde al mínimo de la curva de G_T° . Cualquier otra mezcla de productos y reactivos (incluyendo los reactivos o productos puros), evoluciona espontáneamente hasta alcanzar la composición de equilibrio.

El criterio general termodinámico de espontaneidad dice que cuando un sistema químico evoluciona desde un cierto estado inicial hasta un cierto estado final, el $\Delta G_{T,P}^\circ$ para dicho proceso es negativo. Cuando el sistema está en equilibrio, no evoluciona, de modo que sus estados inicial y final son los mismos. Por lo tanto, $\Delta G_{T,P}^\circ$ de dicho proceso es nulo, al igual que las variaciones de todas las propiedades macroscópicas que lo caracterizan. Por lo anterior, la expresión $\Delta G_T^\circ = 0$ no es un criterio termodinámico de equilibrio; dado que el sistema no sufre ningún cambio en su estado termodinámico, no tiene sentido plantear las variaciones de ninguna de sus propiedades².



Cómo decidir termodinámicamente si puede tener lugar una reacción química

Se puede demostrar termodinámicamente que la pendiente de la curva G_T° en función de la composición del sistema se relaciona con ΔG_T° de la reacción completa y con Q (cociente propio de presiones aunque tiene otras denominaciones según los distintos textos)

$$\text{Pendiente} = \Delta G_T^\circ + RT \ln Q$$

$$\text{Pendiente} = -RT \ln Q + RT \ln Q$$

$$\text{Pendiente} = RT \ln (Q/K)$$

Cuando el sistema está en equilibrio, dicha pendiente es nula; en consecuencia, Q debe ser igual a K.

Cuando el sistema no está en equilibrio, según la pendiente sea positiva o negativa, será la espontaneidad del proceso. En ese caso, Q será diferente de K: el sistema evolucionará de manera de alcanzar una composición tal que Q sea igual a K y el sistema se encontrará en equilibrio.

² En Termodinámica este criterio se utiliza para decidir sobre la reversibilidad de un proceso, lo que está fuera del alcance de un curso de Educación Media.