

Aplicación de la termodinámica a las reacciones químicas

Andrés Cedillo

Departamento de Química

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Introducción

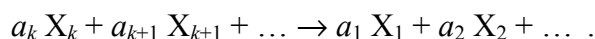
Las leyes de la termodinámica, así como todas las ecuaciones que se derivan de ellas, son válidas para cualquier sistema, sin importar la naturaleza ni la complejidad de éste. Al aplicar estas leyes a un sistema en el que ocurren reacciones químicas, es posible obtener una gran cantidad de información sobre lo que sucederá en él. Por ejemplo, se puede predecir si la reacción ocurrirá o no (usando la energía libre), la cantidad de calor absorbida o desprendida (con la entalpía), las cantidades finales de productos y de reactivos (a través de la constante de equilibrio), etc. Además, es posible hacer estas predicciones a cualquier temperatura.

Para poder obtener esta información se deben escribir en forma general las reacciones químicas y aplicar las leyes de la termodinámica a estos sistemas. Este trabajo se centra principalmente en el estudio de la entalpía y la energía libre de reacción, así como de las propiedades relacionadas con estas magnitudes termodinámicas.

Reacciones químicas

En termoquímica, por simplicidad, se considera que una reacción se lleva a cabo a presión y temperatura constantes. Esto es, la temperatura inicial de los reactivos es la misma que la temperatura final de los productos. De esta forma, las únicas variables son los números de moles de las especies que intervienen en la reacción química.

En general, una reacción química se puede escribir en la forma siguiente,



Esto es, se numeran las especies que aparecen en la reacción empezando con los productos y terminando con los reactivos, los coeficientes estequiométricos se simbolizan con a_i y las fórmulas moleculares con X_i .

Los números estequiométricos, v_i , se definen como

$$v_i \equiv \begin{cases} a_i & , \text{ si el compuesto } X_i \text{ es un producto de la reacción} \\ -a_i & , \text{ si el compuesto } X_i \text{ es un reactivo de la reacción} \end{cases}$$

Por lo tanto, el número estequiométrico es positivo si se trata de un producto y negativo si se trata de un reactivo.

Si se quiere calcular el cambio en una propiedad extensiva para la reacción anterior, este cambio será la diferencia entre el valor final (productos) y el valor inicial (reactivos). Por ejemplo, para la entropía se tiene que

$$\Delta_r S = \sum_{\text{productos}} S(X_i) - \sum_{\text{reactivos}} S(X_i),$$

en donde la entropía de un compuesto (S) es su entropía molar (S_m) multiplicada por el número de moles involucrado en la reacción (n_i). Si utilizamos los números estequiométricos, la entropía de los reactivos ya tendrá el signo negativo al frente, entonces

$$(1) \quad \Delta_r S = \sum_i v_i S_m(X_i).$$

Del mismo modo, si se quiere calcular el cambio en cualquier propiedad extensiva Y , éste está dado por

$$(2) \quad \Delta_r Y = \sum_i v_i Y_m(X_i),$$

en donde $Y_m(X_i)$ es la propiedad Y molar del compuesto X_i .

Ejemplo 1

Para la reacción $2 \text{HN}_3(\text{g}) + 2 \text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{N}_2(\text{g})$, se numeran los compuestos que aparecen en la reacción, empezando por los productos. Así,

i	v_i	X_i	
1	1 mol	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$	producto
2	4 mol	$\text{N}_2(\text{g})$	producto
3	-2 mol	$\text{HN}_3(\text{g})$	reactivo
4	-2 mol	$\text{NO}(\text{g})$	reactivo

y la entropía de reacción está dada por la ec. (1),

$$\Delta_r S = (1 \text{ mol}) S_m(\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})) + (4 \text{ mol}) S_m(\text{N}_2(\text{g})) - (2 \text{ mol}) S_m(\text{HN}_3(\text{g})) - (2 \text{ mol}) S_m(\text{NO}(\text{g})).$$

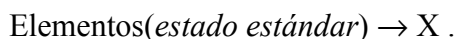
A partir de las entropías molares de cada compuesto a 298 K y 1 atm, la entropía de reacción en estas condiciones es $\Delta_r S = 100.42 \text{ J K}^{-1}$.

Reacciones de formación

En la literatura se encuentran datos de la entropía molar absoluta para diferentes compuestos, pero no para las entalpías, ni energías o energías libres. Debido a esto, se deben transformar las ecuaciones anteriores de tal forma que queden en términos de propiedades que estén reportadas en la literatura, como es el caso de las propiedades termodinámicas de formación.

El estado estándar de un elemento, a una temperatura dada, se define como la forma estable en que se encuentra el elemento a 1 atm y a la temperatura de interés. Por ejemplo, el estado estándar del carbono en condiciones ambientales es el grafito; el azufre tiene como fase estable a temperatura ambiente al $S_8(\text{r\acute{o}mbico})$, mientras que el estado estándar entre 96 °C y 119 °C es el $S_8(\text{monocl\acute{í}nico})$; el estado estándar del oxígeno en condiciones atmosféricas es el gas formado por moléculas diatómicas.

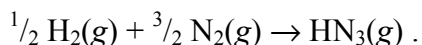
Con base en esta definición, la reacción de formación de un compuesto X es la reacción que tiene como único producto al compuesto X y como reactivos a los elementos que lo forman, en cantidades estequiométricas y en su estado estándar,



El cambio en la propiedad extensiva Y para esta reacción se denomina Y de formación, $\Delta_f Y(X)$. En particular, si el compuesto X es un elemento en su estado estándar (como $H_2(g)$, $O_2(g)$, $C(\text{grafito})$, etc.), entonces no hay una reacción de formación, ya que el producto es igual al reactivo. Por lo tanto, el $\Delta_f Y$ del elemento en su estado estándar es igual a cero.

Ejemplo 2

La reacción de formación del ácido azóico, $HN_3(g)$, es la siguiente



Si la propiedad molar Y es una función de estado, ΔY no depende del camino seguido por los reactivos para formar a los productos. Al realizar una reacción por dos caminos diferentes, el $\Delta_r Y$ tiene el mismo valor. Para la reacción directa,



Considere ahora la descomposición de los reactivos en sus elementos, en estado estándar, y la formación de los productos a partir estos elementos,

Reactivos \rightarrow Elementos(*estado estándar*) , ΔY_1 ,
 Elementos(*estado estándar*) \rightarrow Productos , ΔY_2 .

Dado que Y es una función de estado,

$$\Delta_r Y = \Delta Y_1 + \Delta Y_2 .$$

Como ΔY_1 está relacionada con la reacción de descomposición de los reactivos en sus elementos, entonces esta reacción es la contraria de la reacción de formación, por lo tanto

$$\Delta Y_1 = - \sum_{\text{reactivos}} a_i \Delta_f Y(X_i) ,$$

donde $\Delta_f Y$ es el cambio en la propiedad Y molar de formación a las condiciones de la reacción. En forma similar:

$$\Delta Y_2 = \sum_{\text{productos}} a_i \Delta_f Y(X_i) .$$

Finalmente al sumar ΔY_1 y ΔY_2 , si se utilizan los números estequiométricos, el signo negativo de los reactivo ya no aparece,

$$(3) \quad \Delta_r Y = \sum_i v_i \Delta_f Y(X_i) .$$

Por ejemplo, si Y es la entalpía (H), para calcular la entalpía de reacción, ésta queda en términos de las entalpías de formación de los productos y reactivos,

$$(4) \quad \Delta_r H = \sum_i v_i \Delta_f H(X_i) .$$

=====

Ejemplo 3

La entalpía de reacción del primer ejemplo es

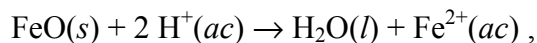
$$\Delta_r H = (1 \text{ mol}) \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})) + (4 \text{ mol}) \Delta_f H(\text{N}_2(\text{g})) \\ - (2 \text{ mol}) \Delta_f H(\text{HN}_3(\text{g})) - (2 \text{ mol}) \Delta_f H(\text{NO}(\text{g})) .$$

Si se toman de una tabla los valores de las entalpías de formación de cada compuesto a 298 K y 1 atm, la entalpía de reacción en estas condiciones resulta $\Delta_r H = -896.3 \text{ kJ}$.

=====

Ejemplo 4

Calcular la entalpía estándar para la reacción entre el óxido ferroso (FeO) y el ión hidronio (H⁺),

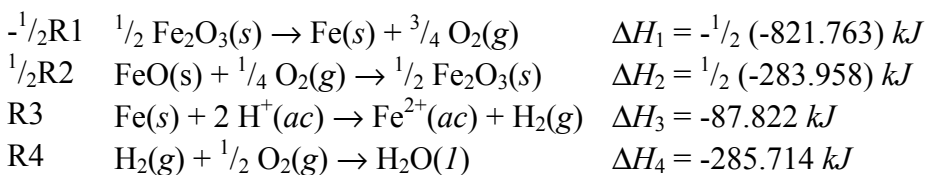


a partir de los datos siguientes:

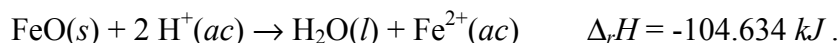
	Reacción	$\Delta_r H / kJ$
R1	$2 \text{Fe}(s) + \frac{3}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(s)$	-821.763
R2	$2 \text{FeO}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(s)$	-283.958
R3	$\text{Fe}(s) + 2 \text{H}^+(ac) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(ac) + \text{H}_2(g)$	-87.822
R4	$\text{H}_2(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$	-285.714

Solución

Utilizando las reacciones anteriores y el concepto de función de estado para la entalpía se tiene que:



Sumando las cuatro reacciones anteriores se obtiene



Por tanto, la reacción es exotérmica.

Ejemplo 5

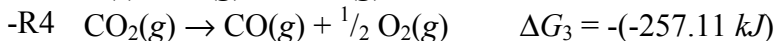
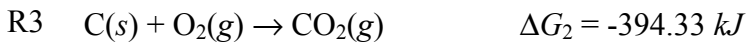
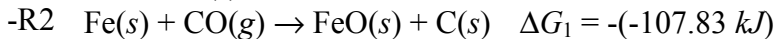
Calcular la energía libre de formación estándar del FeO(s) y Fe₂O₃(s) a 25 °C, a partir de la secuencia de reacciones siguiente:

	Reacción	$\Delta_r G / kJ$
R1	$\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3 \text{C}(s) \rightarrow 2 \text{Fe}(s) + 3 \text{CO}(g)$	329.19
R2	$\text{FeO}(s) + \text{C}(s) \rightarrow \text{Fe}(s) + \text{CO}(g)$	-107.83
R3	$\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g)$	-394.38
R4	$\text{CO}(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g)$	-257.11

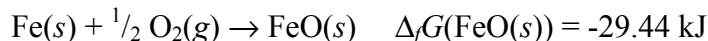
Solución

A partir de estas reacciones y sabiendo que la energía libre es función de estado, se plantean las reacciones de formación respectivas.

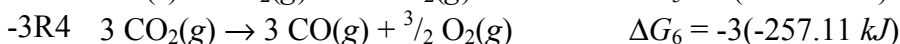
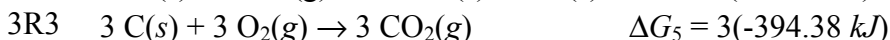
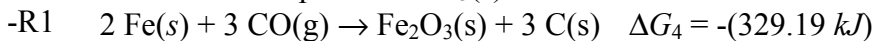
Para el FeO(s):



Sumando las tres reacciones se obtiene



De manera similar para el Fe₂O₃(s):



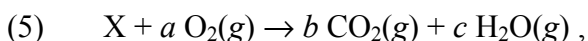
Sumando,



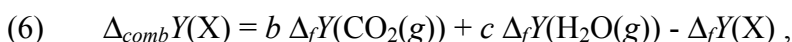
Reacciones de combustión

En muchos casos, las reacciones de formación no se pueden realizar y los $\Delta_f Y$ de formación no se pueden determinar directamente. Cuando se trata de moléculas orgánicas, formadas por carbono, hidrógeno y oxígeno, es posible determinar los $\Delta_f Y$ a partir de los $\Delta_f Y$ de combustión, $\Delta_{comb} Y$, ya que las reacciones de combustión se llevan a cabo con mayor facilidad.

La reacción de combustión de un mol de un compuesto X formado por carbono, hidrógeno y oxígeno puede escribirse como



en donde a , b y c son los coeficientes estequiométricos que balancean la reacción química. Así, para esta reacción se tiene que



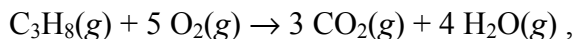
en donde ya se ha utilizado $\Delta_f Y(\text{O}_2(g)) = 0$. Si se conoce el $\Delta_{comb} Y(X)$, entonces el $\Delta_f Y$ está dado por

$$(7) \quad \Delta_f Y(X) = b \Delta_f Y(\text{CO}_2(g)) + c \Delta_f Y(\text{H}_2\text{O}(g)) - \Delta_{comb} Y(X) .$$

De esta forma es posible determinar las propiedades de formación a partir de las reacciones de combustión.

Ejemplo 6

Para la reacción de combustión del propano,



se tiene que $\Delta_{comb}H(\text{propano}) = -2220 \text{ kJ/mol}$, entonces

$$\begin{aligned} \Delta_f H(\text{propano}) &= 3 \Delta_f H(\text{CO}_2(g)) + 4 \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}(g)) - \Delta_{comb}H(\text{propano}) \\ &= -103.9 \text{ kJ/mol} . \end{aligned}$$

Equilibrio químico

Experimentalmente se sabe que independientemente de las cantidades iniciales que se tengan de productos y de reactivos, el producto de las concentraciones de las especies presentes elevadas a su número estequiométrico es constante. Sin importar si al principio hay únicamente productos, reactivos, o mezcla de ellos en cualquier proporción, la reacción sucederá hacia la izquierda o hacia la derecha, de tal forma que las concentraciones finales se ajusten a la constante ya mencionada. A esta constante se le denomina constante de equilibrio.

Si se considera que una reacción química se realiza a presión y temperatura constantes, la reacción será espontánea si la energía libre de reacción es negativa, $\Delta G < 0$. Si se toma un sistema que tiene al inicio sólo reactivos, la reacción sucederá hacia la derecha y la energía libre disminuirá. Si el sistema se prepara con productos únicamente, la reacción sucederá hacia la izquierda, hasta que las concentraciones cumplan con la constante de equilibrio, y en este caso la energía libre también disminuye. Si en el sistema se colocan productos y reactivos en concentraciones que no corresponden a las del equilibrio, la reacción avanzará hacia el equilibrio y la energía libre disminuirá durante la reacción. De aquí se puede concluir que durante una reacción la energía libre del sistema disminuye hasta que se alcance el equilibrio y en este punto la energía libre toma su valor mínimo.

Considere una reacción química que se preparó inicialmente con los reactivos y sin productos. Se escribe la ecuación química poniendo como primer reactivo al reactivo limitante (X_k) y se usa la estequiometría de la reacción.

	$a_k X_k$	$a_{k+1} X_{k+1}$...	$a_1 X_1$	$a_2 X_2$...
al inicio	n_k°	n_{k+1}°	...	0	0	...
reacciona	$x n_k^{\circ}$	$a_{k+1}/a_k x n_k^{\circ}$...	0	0	...
se forma	0	0	...	$a_1/a_k x n_k^{\circ}$	$a_2/a_k x n_k^{\circ}$...

El número de moles de cada especie puede escribirse en términos de x ($0 < x < 1$). Este parámetro es igual a cero cuando no ha reaccionado nada, mientras que cuando $x = 1$, el 100% del reactivo limitante ha reaccionado. Así,

$$n_i = n_i^{\circ} - \frac{v_i}{v_k} x n_k^{\circ}.$$

y

$$(8) \quad G = \sum_i n_i \bar{G}_i,$$

en donde \bar{G}_i es la energía libre molar parcial de la especie X_i .

En el estado de equilibrio, la energía libre toma su valor mínimo con respecto al avance de la reacción, por lo tanto $dG/dx = 0$. Si se calcula esta derivada,

$$(9) \quad \frac{dG}{dx} = \sum_i \frac{d}{dx} (n_i \bar{G}_i) = -\frac{n_k^{\circ}}{v_k} \sum_i v_i \bar{G}_i.$$

En el equilibrio, la derivada es cero y de la ecuación anterior se obtiene la condición de equilibrio:

$$(10) \quad \sum_i v_i \bar{G}_i = 0.$$

Para una reacción en la que intervienen únicamente gases, la energía libre molar de las especies puede escribirse como

$$(11) \quad \bar{G}_i(p_i) = \bar{G}_i(p^{\circ}) + RT \ln \frac{p_i}{p^{\circ}},$$

donde p_i es la presión parcial del gas y se ha supuesto comportamiento ideal. Si la presión de referencia se elige igual a 1 atm, entonces el cociente adimensional p_i/p° se transforma en la magnitud de la presión parcial en atmósferas. Al sustituir estas consideraciones en la condición de equilibrio se obtiene

$$(12) \quad 0 = \sum_i v_i \left[\bar{G}_i(p^{\circ}) + RT \ln \frac{p_i}{p^{\circ}} \right],$$

o bien

$$(13) \quad -\sum_i v_i \bar{G}_i(p^\circ) = \sum_i v_i RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} = RT \sum_i \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{v_i} = RT \ln \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{v_i} .$$

La suma de la izquierda es el negativo de la energía libre de reacción estándar, mientras que el producto de la derecha es la constante de equilibrio, donde aparecen las presiones de los productos elevadas al coeficiente estequiométrico en el numerador y las presiones de los reactivos en el denominador. Así

$$(14) \quad RT \ln K = -\Delta_r G^\circ .$$

De esta ecuación se puede concluir que la constante de equilibrio, y todas las predicciones que se pueden obtener con ella, dependen de la energía libre de reacción.

Ejemplo 7

Para la reacción $2 \text{HN}_3(\text{g}) + 2 \text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{N}_2(\text{g})$, a 298 K y 1 atm , la energía libre de reacción está dada por

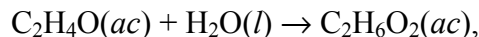
$$\begin{aligned} \Delta_r G &= (1 \text{ mol}) \Delta_f G(\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})) + (4 \text{ mol}) \Delta_f G(\text{N}_2(\text{g})) \\ &\quad - (2 \text{ mol}) \Delta_f G(\text{HN}_3(\text{g})) - (2 \text{ mol}) \Delta_f G(\text{NO}(\text{g})) = -935.29 \text{ kJ} . \end{aligned}$$

Mientras que el logaritmo de la constante de equilibrio es

$$\ln K(298 \text{ K}) = -\Delta_r G / RT = 377.5 .$$

Ejemplo 8

La constante de equilibrio de la reacción de hidratación del acetaldehído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) para formar etanendiol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$),



es 1.3, a 298 K . Por tanto, la energía libre es $\Delta_r G = -RT \ln K = -0.65 \text{ kJ}$ y la reacción es espontánea.

Ejemplo 9

A 298 K, la energía libre de formación estándar del *n*-butano (*n*-C₄H₁₀) y el isobutano (*i*-C₄H₁₀) son -15.7 kJ/mol y -17.96 kJ/mol, respectivamente. Para la reacción de transformación de isómeros *n*-C₄H₁₀ → *i*-C₄H₁₀ (isomerización), encontrar la fracción molar al equilibrio de cada especie, a 25 °C y 1 atm, considerando que se comportan como gases ideales.

Solución

La energía libre de reacción es $\Delta_r G = -2.26 \text{ kJ}$, por tanto, la constante de equilibrio toma el valor $K = \exp(-\Delta_r G / RT) = 2.49$.

Por otro lado, las presiones parciales en el equilibrio y las fracciones molares están relacionadas por $p_i = x_i p$. Así,

$$K = p(i\text{-C}_4\text{H}_{10}) / p(n\text{-C}_4\text{H}_{10}) = x(i\text{-C}_4\text{H}_{10}) / x(n\text{-C}_4\text{H}_{10}).$$

Dado que: $x(i\text{-C}_4\text{H}_{10}) + x(n\text{-C}_4\text{H}_{10}) = 1$, entonces se tiene un sistema de dos ecuaciones para las fracciones molares. Resolviéndolo, finalmente se obtiene que $x(i\text{-C}_4\text{H}_{10}) = 0.713$ y $x(n\text{-C}_4\text{H}_{10}) = 0.287$.

Efecto de la temperatura

Si se aplican las leyes de la termodinámica a un sistema químico, es posible calcular los cambios en las propiedades termodinámicas para esta reacción en términos de las propiedades de los productos y reactivos, a las mismas condiciones en que ésta sucede. Sin embargo, puede suceder que los datos referentes los productos y reactivos, que están disponibles, no correspondan a las condiciones de la reacción. En esta sección se estudiará el efecto de la temperatura en el $\Delta_r H$ y en el $\ln K$, manteniendo la presión fija.

La entalpía de reacción a la temperatura T está dada por la ec. (2),

$$(15) \quad \Delta_r H(T) = \sum_i \nu_i H_m(X_i, T),$$

en donde $H_m(X_i, T)$ es la entalpía molar de la especie X_i a la temperatura T . El cambio en la entalpía molar de X , al pasar de la temperatura T_0 a la temperatura T , está dado por

$$(16) \quad H_m(X, T) - H_m(X, T_0) = \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p dT = \int_{T_0}^T C_{p,m}(X_i, T) dT.$$

Despejando $H_m(X, T)$ y sustituyéndolo en la ec. (15), lleva a

$$(17) \quad \Delta_r H(T) = \sum_i \nu_i H_m(X_i, T_0) + \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i C_{p,m}(X_i, T) dT .$$

En este caso, la primera suma es $\Delta_r H(T_0)$ y la suma que está en la integral es el $\Delta_r C_p$ de la reacción (qué es una función de la temperatura). Así

$$(18) \quad \Delta_r H(T) = \Delta_r H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p(T) dT .$$

Es muy común elegir $T_0 = 298 \text{ K}$, ya que la mayoría de los datos se reportan en la literatura a esta temperatura. A esta ecuación se le conoce como la Ley de Kirchhoff y permite calcular la entalpía de reacción a cualquier temperatura.

En el caso de la constante de equilibrio, se tiene que

$$(19) \quad \ln K(T) - \ln K(T_0) = \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p dT = -\frac{1}{R} \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial \Delta_r G/T}{\partial T} \right)_p dT .$$

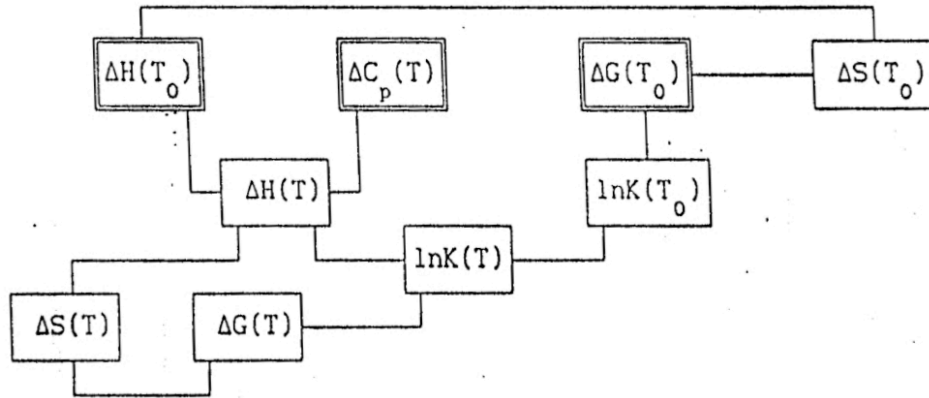
Utilizando la ecuación de Gibbs-Helmholtz,

$$(20) \quad \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2},$$

finalmente, se obtiene la ecuación

$$(21) \quad \ln K(T) = \ln K(T_0) + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r H}{T^2} dT .$$

A partir de los valores de $\Delta_r G(X_i, 298 \text{ K})$, $\Delta_r H(X_i, 298 \text{ K})$ y $C_{p,m}(X_i, T)$, se puede calcular $\ln K$, $\Delta_r H$, $\Delta_r G$ y $\Delta_r S$ a cualquier temperatura. El diagrama siguiente muestra la relación entre las propiedades termodinámicas, en donde las cantidades que se encuentran en cuadro doble son los datos iniciales.



Ejemplo 10

- a) Calcular la presión de equilibrio del oxígeno sobre el cobre y el óxido cúprico (CuO) a 25 °C y 1 atm.
 b) ¿Qué valor tendrá a 900 K?

Especie	$\Delta_f H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G / \text{kJ mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
O ₂ (g)	0.0	0.0	29.27
Cu(s)	0.0	0.0	24.26
CuO(s)	-155.15	-127.13	44.33

Solución

- a) Para la reacción: $\text{CuO}(s) \rightarrow \text{Cu}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g)$, se tiene que a 298 K y 1 atm,

$$K = \exp[-\Delta_r G / RT] = 5.19 \times 10^{-23}.$$

Para esta reacción, la constante de equilibrio tiene la forma $K = p(\text{O}_2)^{1/2}$. Por lo tanto, $p(\text{O}_2) = 2.7 \times 10^{-45} \text{ atm}$.

- b) Para calcular la presión a 900 K, primero hay que hacer la corrección por temperatura a la constante de equilibrio. Para tal efecto hay que encontrar $\Delta_r H$ como una función de la temperatura, ec. (18). Resolviendo la integral, tomando en cuenta que los datos muestran que la capacidad calorífica no depende de la temperatura, se tiene

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H(T_0) + (T - T_0)\Delta_r C_p.$$

Para la reacción de este problema, $\Delta_r H(T_0) = 155.15 \text{ kJ}$ y $\Delta_r C_p = -5.435 \text{ J K}^{-1}$. Por lo que $\Delta_r H(T) = a + bT$, en donde $a = 156.77 \text{ kJ}$ y $b = -5.435 \text{ J/K}$. Sustituyendo en la ec. (21), se obtiene la siguiente expresión,

$$\ln K(T) = \ln K(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{a + bT}{RT^2} dT$$

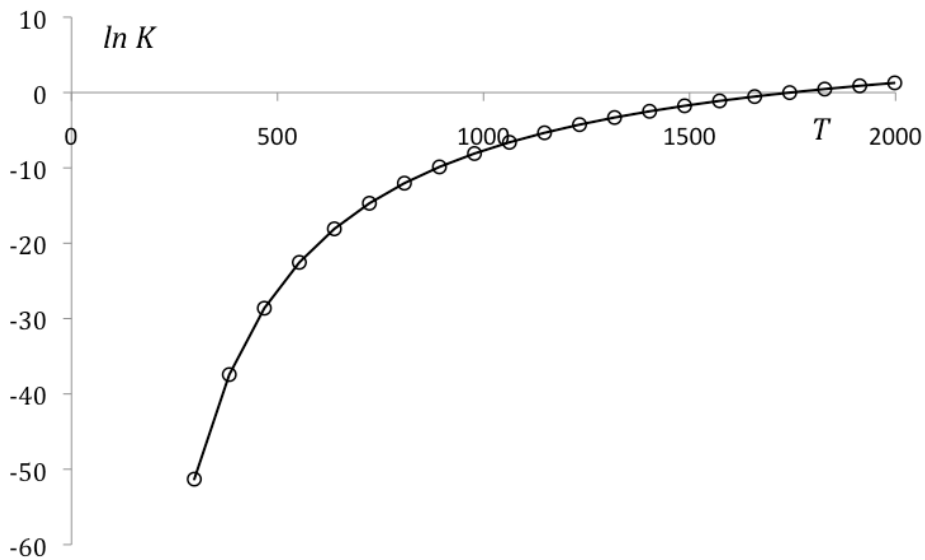
$$= \ln K(T_0) - \frac{a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{b}{R} \ln \frac{T}{T_0}$$

Y, con los valores de la tabla, se tiene la ecuación para la constante de equilibrio,

$$\ln K(T) = 15.69 - 1.886 \times 10^4 K/T - 0.6537 \ln(T/K) .$$

Por lo que $K(900 \text{ K}) = 6.06 \times 10^{-5}$ y $p(\text{O}_2) = 3.7 \times 10^{-9} \text{ atm}$.

Es interesante hacer una comparación entre las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas, $K(900 \text{ K}) / K(298 \text{ K}) = 1.20 \times 10^{18}$. Se puede ver que al incrementar la temperatura, la constante de equilibrio aumenta considerablemente. Este cambio se debe a que la reacción es altamente endotérmica, $\Delta_r H > 0$.



Ejemplo 11

Para la reacción $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, se tienen los siguientes datos:

ν_i	X_i	$\Delta_f H(X_i, T_0)$	$\Delta_f G(X_i, T_0)$	a_i	b_i	c_i
1	$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	-394.38	44.22	0.00879	-8.62×10^5
2	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.83	-288.59	30.54	0.01029	0
-1	$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.85	-50.79	23.64	0.04786	-1.92×10^5
-2	$\text{O}_2(\text{g})$	0	0	29.96	0.00418	-1.67×10^5

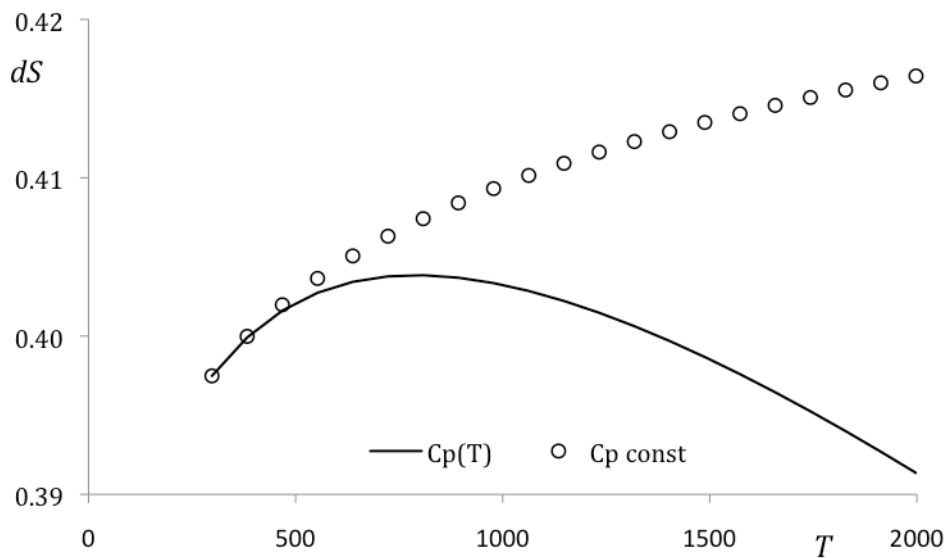
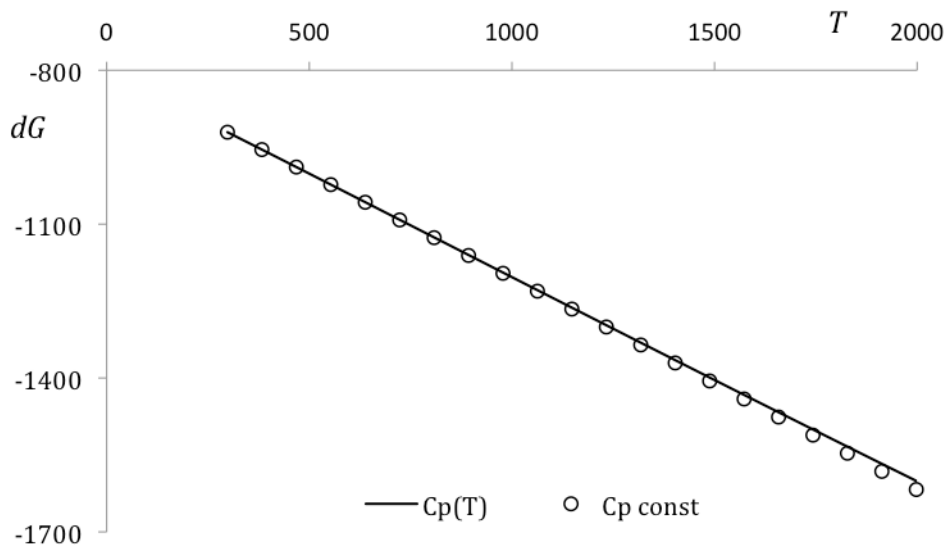
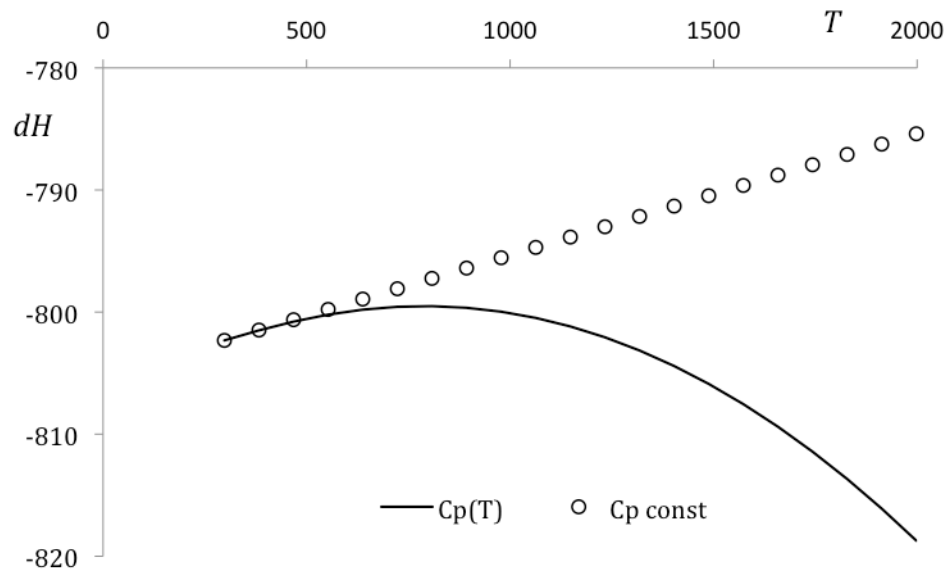
En donde $T_0 = 298 \text{ K}$, $C_p(X_i, T) = (a_i + b_i T + c_i / T^2) \text{ J/mol/K}$ y los valores de $\Delta_r H$ y $\Delta_r G$ están en kJ/mol .

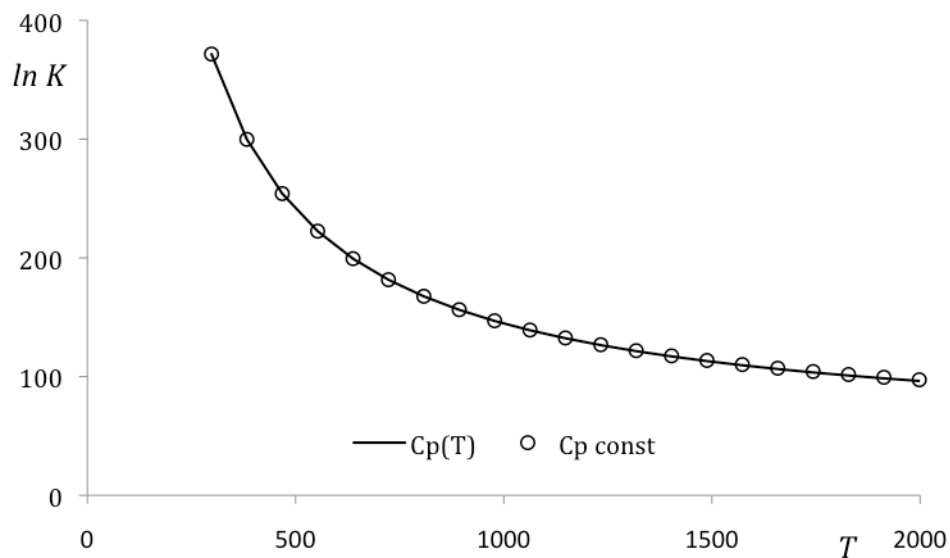
Las propiedades termodinámicas a 298 K se evalúan directamente con los datos de la tabla. Para otras temperaturas se usan las ecs. (18) y (21), tomando en cuenta la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura.

Los resultados para un rango amplio de temperaturas se muestran en la tabla siguiente. En la tabla se puede notar que los rangos de variación de la entalpía y la entropía de reacción son mucho menores que los de la energía libre, la cual varía de forma aproximadamente lineal. Esta observación es más evidente en la representación gráfica de las propiedades.

T / K	$\Delta_r H(T) / \text{kJ}$	$\Delta_r G(T) / \text{kJ}$	$\Delta_r S(T) / \text{kJ K}^{-1}$	$\ln K(T)$
298	-802.32	-920.77	0.397	371.64
383	-801.50	-954.66	0.400	299.81
468	-800.78	-988.73	0.402	254.11
553	-800.21	-1022.92	0.403	222.49
638	-799.80	-1057.19	0.403	199.31
723	-799.57	-1091.49	0.404	181.58
808	-799.52	-1125.82	0.404	167.59
893	-799.65	-1160.14	0.404	156.26
978	-799.97	-1194.44	0.403	146.90
1063	-800.48	-1228.71	0.403	139.03
1148	-801.18	-1262.92	0.402	132.32
1233	-802.07	-1297.08	0.401	126.53
1318	-803.15	-1331.17	0.401	121.48
1403	-804.42	-1365.18	0.400	117.04
1488	-805.88	-1399.11	0.399	113.09
1573	-807.54	-1432.96	0.398	109.57
1658	-809.39	-1466.70	0.396	106.40
1743	-811.43	-1500.35	0.395	103.53
1828	-813.67	-1533.89	0.394	100.93
1913	-816.10	-1567.33	0.393	98.55
1998	-818.72	-1600.65	0.391	96.36

Con estos resultados se construyen las gráficas de la figura. En estas gráficas, los círculos representan los valores de las propiedades termodinámicas asumiendo que la capacidad calorífica es constante, mientras que en la línea continua se toma en cuenta su dependencia con la temperatura. Es evidente que la dependencia del C_p con la temperatura es muy importante para la descripción cuantitativa de las propiedades termodinámicas.





Bibliografía

P. W. Atkins, *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano, cap. 4, 6, México (1986)

G. M. Barrow, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, 4a. ed., cap. 6, 8, Tokio (1979).

I. N. Levine, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, cap. 4-6, Tokio (1978).

Y. Guerasimov; V. Dreving, E. Eriomim, A. Kíseliiov, V. Lebedev, G. Panchenkov y A Shliguin, *Curso de Química Física*, Mir, 2a. ed., cap. II, VIII, IX, Moscú (1977).

Lange's Handbook of Chemistry, McGraw-Hill, 12a. ed., sec. 9, New York (1979).