

Desarrollo Termodinámico de una Variable Impulsora de Cambio en Sistemas Multirreactivos

Aquí se hace una evaluación de los contenidos energéticos de un sistema multirreactivo en un estado cualquiera y en el de equilibrio termodinámico, plasmando su diferencia en una variable que, según sea su valor, estimula la transformación espontánea de tales sistemas. La mencionada variable impulsora se asocia con el tipo y naturaleza de conversión esperada en el sistema; y con ella se pueden conocer sus valores posteriores, cuando al volver discreta la transformación se proceda a calcular, paso a paso, las variables del sistema.

DANIEL BOGOYA MALDONADO
Ingeniero Químico, M.I.S.
Profesor Asistente
Universidad Nacional

NOMENCLATURA

- Σ : Suma continuada
- π : Producto continuado.
- i, j : Subíndices.
- α_{ji} : Número estequiométrico del componente A_i en la j^{a} reacción. $i = 1, 2, \dots, C$; $j = 1, 2, \dots, M$.
- γ_i : Coeficiente de actividad del componente A_i , $i = 1, 2, \dots, C$.
- ϕ_i : Coeficiente de fugacidad del componente A_i , $i = 1, 2, \dots, C$.
- a_i : Actividad del componente A_i , $i = 1, 2, \dots, C$.
- a_{ie} : Actividad del componente A_i en el estado de equilibrio termodinámico. $i = 1, 2, \dots, C$.
- n_{io} : Número de moles del componente A_i dentro del sistema reactivo, antes de iniciar el proceso de reacción química. $i = 1, 2, \dots, C$.
- n_{ie} : Número de moles del componente A_i dentro del sistema reactivo, una vez se ha alcanzado la condición de equilibrio termodinámico. $i = 1, 2, \dots, C$.
- f_i^o : Fugacidad del componente A_i puro en el estado de referencia elegido. $i = 1, 2, \dots, C$.
- y_i : Fracción molar del componente A_i , $i = 1, 2, \dots, C$.
- A_i : Cada una de las especies químicas en consideración. $i = 1, 2, \dots, C$.
- C : Número de especies químicas o componentes que constituyen el sistema reactivo.
- G : Energía libre de Gibbs total del sistema reactivo.
- G_e : Energía libre de Gibbs total del sistema reactivo, en el estado de equilibrio termodinámico.
- \bar{G}_i^o : Energía libre de Gibbs molar del componente A_i puro en el estado de referencia elegido. $i = 1, 2, \dots, C$.
- G_{ie} : Energía libre de Gibbs molar parcial del componente A_i dentro del sistema reactivo, en el estado de equilibrio termodinámico. $i = 1, 2, \dots, C$.
- ΔG_j^o : Variación normal de la energía libre de Gibbs por la j^{a} reacción. $j = 1, 2, \dots, M$.
- $(\Delta G_i^o)_f$: Energía libre de Gibbs molar de formación del componente A_i , $i = 1, 2, \dots, C$.
- J_{aj} : Relación de actividades de las especies

- que participan en la j^{a} reacción. $j^{\text{a}} = 1, 2, \dots, M$.
- K_{aj} : Constante de equilibrio de la j^{a} reacción. $j = 1, 2, \dots, M$.
- M : Número de reacciones químicas identificadas dentro del sistema reactivo.
- P : Presión a la cual se encuentra el sistema reactivo.
- R : Constante universal de los gases.
- T : Temperatura a la cual se encuentra el sistema reactivo.
- V_{ij} : Variable impulsora de cambio para la j^{a} reacción. $j = 1, 2, \dots, M$.
- X : Conversión esperada.
- X_j : Conversión relativa de la j^{a} reacción química. $j = 1, 2, \dots, M$.
- X_{je} : Conversión relativa de la j^{a} reacción química, cuando el sistema reactivo alcanza la condición de equilibrio termodinámico. $j = 1, 2, \dots, M$.

En la mayoría de los sistemas reactivos se centra la atención termodinámica en la obtención de los valores que toman las diferentes variables que allí intervienen, cuando se alcanza la condición de equilibrio. Sin embargo, se torna interesante conocer los valores de tales variables a lo largo de la transformación, cuando se dan pasos de conversión estimulados por algún gradiente que sea función del grado de desequilibrio en el que se encuentra el sistema.

En este trabajo se tienen en cuenta todas las propiedades que inciden en el comportamiento del sistema, cuando se mantiene en fase gaseosa a presión y temperatura constantes, partiendo de las características del equilibrio y de las transformaciones espontáneas, para definir la variable impulsora de un cambio como función de la distancia energética entre un estado cualquiera y el de equilibrio.

Esta variable impulsora indica el tipo y naturaleza del cambio esperado en un sistema reactivo y con ella se puede conocer el valor posterior de cada variable, después de cada paso de conversión. Por último, se propone un modelo para obtener un perfil de valores de las variables características del sistema como función del grado de desequilibrio, desde algún estado hasta las proximidades del equilibrio.

CARACTERISTICAS DEL EQUILIBRIO

El estado de equilibrio de un sistema representa la total autoinercia macroscópica para cualquier cambio. En el equilibrio, cesan todos los potenciales energéticos que pudiera tener el sistema, para que espontáneamente modifique su estado. Se debe anotar aquí que es posible alterar un estado de equilibrio, pero no en forma espontánea sino inducida, acoplando convenientemente un proceso donde se esté llevando a cabo una transformación espontánea.

Realmente un estado verdadero de equilibrio es improbable de alcanzar, ya que generalmente en todo sistema se llevan a cabo variaciones continuas

en las propiedades y en las resistencias o estímulos que ocasionan los cambios, llegando difícilmente a tomar valores constantes. En el estado verdadero de equilibrio de un sistema hay un balance total de los estímulos que puedan causar un cambio y, por consiguiente, hay una constancia en el valor de todas las propiedades características del sistema.

En la mayoría de los estudios se confunde el estado de equilibrio con algunos estados donde, sin ser de equilibrio verdadero, los potenciales que inducen el cambio tienden a cero y, por tanto, la velocidad de cambio que es proporcional al potencial que lo induce, tiende también a cero.

Suele confundirse, además, el estado de equilibrio con otros estados, donde macroscópicamente no se puede detectar cambio alguno, aunque realmente se produzcan cambios desde el punto de vista microscópico.

EQUILIBRIO Y DESEQUILIBRIO EN SISTEMAS REACTIVOS

De acuerdo con los tratamientos matemáticos convencionales que explican el comportamiento de los sistemas reactivos, cuando se transforman espontáneamente hacia el estado de equilibrio, se encuentra que el criterio más utilizado se deriva del contenido de energía libre de Gibbs del sistema, cuando la temperatura y la presión se mantienen en su único valor.

De esta forma se puede identificar la condición de equilibrio termodinámico de un sistema y conocer el valor de sus propiedades, cuando tal sistema contenga la menor energía libre de Gibbs posible a las condiciones determinadas de temperatura y presión en las que se encuentre. De otra parte, se puede identificar la condición de desequilibrio termodinámico de un sistema, cuando su contenido de energía libre de Gibbs sea mayor que el que le corresponde en el estado de equilibrio, en las mismas condiciones de temperatura y presión.

REPRESENTACION DE REACCIONES QUIMICAS

Con el fin de establecer matemáticamente las relaciones entre las variables que intervienen en el comportamiento de un sistema reactivo, es necesario escribir las ecuaciones que representen cada una de las reacciones químicas que se llevan a cabo, mediante un esquema homogéneo. Es decir, hay que establecer un sistema de ecuaciones en forma matricial así:

$$\alpha_{11}A_1 + \alpha_{12}A_2 + \dots + \alpha_{1c}A_c = 0$$

$$\alpha_{21}A_1 + \alpha_{22}A_2 + \dots + \alpha_{2c}A_c = 0$$

.

.

$$\alpha_{M1} + \alpha_{M2}A_2 + \dots + \alpha_{Mc}A_c = 0$$

En forma condensada el conjunto de ecuaciones puede escribirse así:

$$\sum_{i=1}^c \alpha_{ji}A_i = 0; j = 1, 2, \dots, M \quad (1)$$

CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Considerando que la transformación se lleva a cabo en forma gaseosa a temperatura y presión constantes (refiriéndose la transformación al progreso o evolución de un sistema reactivo, desde un estado cualquiera hacia el de equilibrio), cuando se alcanza el equilibrio el contenido energético mínimo implica la satisfacción de las constantes de equilibrio de todas las reacciones químicas identificadas en dicha transformación.

Las constantes de equilibrio se relacionan con las energías libres molares de formación de cada componente así:

$$K_{aj} = \exp(-\Delta G_j^{\circ} / RT); j = 1, 2, \dots, M \quad (2)$$

A la vez, la variación normal de la energía libre de Gibbs de cada reacción química se puede relacionar así:

$$\Delta G_j^{\circ} = \sum_{i=1}^C \alpha_{ji} (\Delta G_i^{\circ})_f; j = 1, 2, \dots, M \quad (3)$$

Además, las constantes de equilibrio se relacionan con las actividades de los componentes presentes en el sistema, así:

$$K_{aj} = \prod_{i=1}^C (a_{ie})^{\alpha_{ji}}; j = 1, 2, \dots, M \quad (4)$$

Respecto de la variable actividad, se puede relacionar con otras variables propias de la mezcla, desde el punto de vista real así:

$$a_i = \frac{y_i \phi_i \gamma_i P}{f_i^{\circ}}; i = 1, 2, \dots, C \quad (5)$$

ENERGIA LIBRE DE GIBBS EN EL ESTADO DE EQUILIBRIO

Cuando el sistema se encuentra en el estado de equilibrio termodinámico su contenido energético se puede representar así:

$$G_e = \sum_{i=1}^C n_{ie} G_{ie} \quad (6)$$

De esta expresión se pueden desarrollar ampliamente sus componentes n_{ie} y G_{ie} , relacionándolos con otras propiedades así:

$$n_{ie} = n_{io} + \sum_{j=1}^M \alpha_{ji} X_{je}; i = 1, 2, \dots, C \quad (7)$$

$$G_{ie} = \bar{G}_i^{\circ} + RT \ln(a_{ie}); i = 1, 2, \dots, C \quad (8)$$

Reemplazando las expresiones (7) y (8) en la (6), se encuentra una relación interesante para evaluar la energía libre total de Gibbs del sistema reactivo en consideración. Dicha expresión resultante es:

$$G_e = \sum_{i=1}^C (n_{io} + \sum_{j=1}^M \alpha_{ji} X_{je}) (\bar{G}_i^{\circ} + RT \ln(a_{ie})) \quad (9)$$

Ahora corresponde desarrollar la expresión (9), agrupar términos y sustituir la expresión (4), para concluir en una relación que permita evaluar los vínculos tan importantes que existen entre la energía libre de Gibbs del sistema y las constantes de equilibrio de las reacciones químicas identificadas en él. Los importantes vínculos se expresan así:

$$G_e = \sum_{i=1}^C n_{io} \bar{G}_i^{\circ} + \sum_{j=1}^M X_{je} \Delta G_j^{\circ} + RT \left[\sum_{i=1}^C n_{io} \ln(a_{ie}) + \sum_{j=1}^M X_{je} \ln(K_{aj}) \right] \quad (10)$$

ENERGIA LIBRE DE GIBBS EN CUALQUIER ESTADO

Análogamente al paso anterior, en cualquier estado diferente al de equilibrio termodinámico, el contenido energético de un sistema reactivo se puede vincular con otras propiedades del mismo. Pero aquí la relación de actividades de cada reacción identificada en el sistema, es diferente de la constante de equilibrio. Directamente la expresión resultante del tratamiento matemático es:

$$G = \sum_{i=1}^C n_{io} \bar{G}_i^{\circ} + \sum_{j=1}^M X_j \Delta G_j^{\circ} + RT \left[\sum_{i=1}^C n_{io} \ln(a_i) + \sum_{j=1}^M X_j \ln(J_{aj}) \right] \quad (11)$$

FUNCION IMPULSORA DEL CAMBIO

El cambio esperado para un sistema es función de la distancia energética entre el contenido en un momento dado y el que se tendría en el equilibrio. Dicho cambio esperado se representa por un paso de conversión, es decir, por un nuevo valor de la variable conversión. Una vez llevado a cabo el cambio, se puede cuantificar otro y así sucesivamente hasta llegar a las proximidades del equilibrio termodinámico.

El cambio esperado se representa por un paso de conversión de magnitud X^* , como función de la cantidad de energía libre de Gibbs que posee en exceso, respecto de la condición de equilibrio. La relación funcional es:

$$X^* = f(G - G_e) \quad (12)$$

Ahora bien, para evaluar la diferencia energética de la expresión (12), se restan las expresiones (11) y (10) así:

$$(G - G_e) = \sum_{j=1}^M (X_j - X_{je}) \Delta G_j^{\circ} + RT \left[\sum_{i=1}^C n_{io} \ln(a_i / a_{ie}) + \ln \prod_{j=1}^M \frac{(J_{aj})^{X_j}}{(K_{aj})^{X_{je}}} \right] \quad (13)$$

RELACION ENTRE LA RELACION DE ACTIVIDADES Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

De las anteriores deducciones se pueden realizar los siguientes análisis, en torno a las variables que relacionan las actividades de los componentes (J_{aj}) y las constantes de equilibrio de cada reacción química identificada (K_{aj}).

Para cada reacción particular se pueden presentar las siguientes situaciones:

$$1) \quad J_{aj} < K_{aj}$$

En cuyo caso el sistema poseería menor energía si las actividades de los componentes que figuran como productos de la reacción aumentarían, mientras que las de aquellos que figuran como reactivos disminuirían. Luego, aquellas reacciones que se encuentran en esta situación progresarán espontáneamente con conversión positiva; es decir, avanzarán en el sentido en el que se encuentre escrita la ecuación que las represente.

$$2) \quad J_{aj} > K_{aj}$$

En cuyo caso el sistema poseería menor energía si las actividades de los componentes que figuran como reactivos de la reacción aumentarían, mientras que las de aquellos que figuran como productos disminuirían. Luego aquellas reacciones que se encuentren en esta situación progresarán espontáneamente con conversión negativa; es decir, avanzarán en el sentido inverso al en que se encuentra escrita la ecuación que las represente.

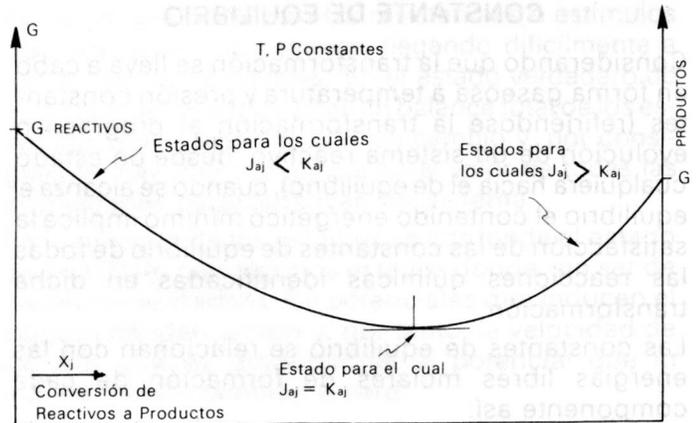
$$3) \quad J_{aj} = K_{aj}$$

Este es un caso especial en donde el sistema posee la menor energía libre de Gibbs posible, a las condiciones de temperatura y presión predeterminadas; así, las actividades de los componentes son tales que satisfacen la constante de equilibrio. Dada esta condición, la reacción en cuestión no puede desplazarse en ningún sentido: ha conseguido anular todos los potenciales que podían inducir algún cambio y se encuentra en un estado de total autoinercia y estatismo termodinámico.

Las situaciones planteadas 1), 2) y 3) se representan en la gráfica 1. Su validez se condiciona al sostenimiento en un valor constante para las propiedades temperatura y presión del sistema reactivo.

VARIABLE IMPULSORA DE CAMBIO

El análisis exhaustivo de la expresión (13) permite establecer qué términos son los más significativos, cuál es la incidencia y el efecto de desprestigiar términos poco significativos; así como evaluar la relación funcional de una variable intensiva que, según sea su valor, impulse el cambio del sistema reactivo en consideración. Es precisamente la relación de actividades (J_{aj}) en combinación con la



GRAFICA 1. Comportamiento de la energía libre de Gibbs vs. la conversión de una reacción, cuando la temperatura y la presión se mantienen en valores constantes.

constante de equilibrio (K_{aj}), la que permite definir una variable impulsora de cambio de la siguiente manera:

$$V_{Ij} = (K_{aj} / J_{aj}); \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (14)$$

De esta forma, la variable impulsora toma valores no negativos tales, que conducen a las siguientes situaciones:

$$1) \quad V_{Ij} > 1$$

Lo cual equivale a decir que la relación de actividades es menor que la constante de equilibrio de tal reacción, trayendo como consecuencia un valor esperado para la conversión, que debe ser **no negativo**.

$$2) \quad V_{Ij} < 1$$

Lo cual equivale a decir que la relación de actividades es mayor que la correspondiente constante de equilibrio para tal reacción; y como consecuencia la conversión esperada debe tener un valor **no positivo**.

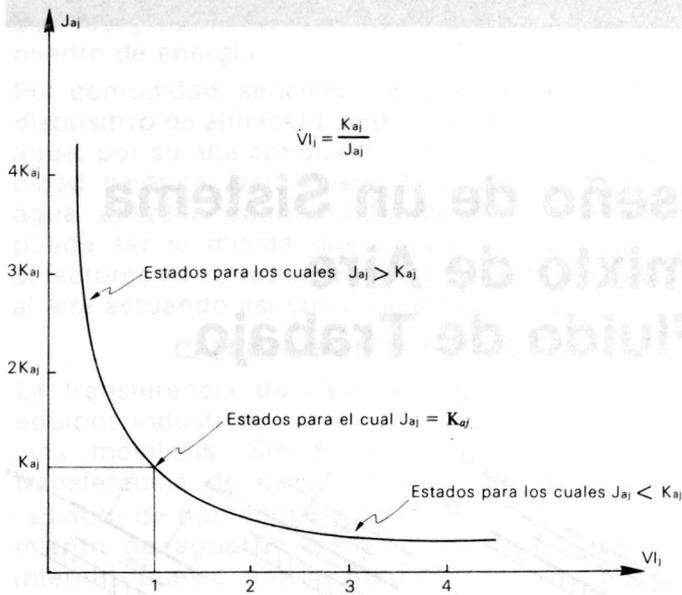
$$3) \quad V_{Ij} = \varphi \quad 1$$

Caso excepcional donde la relación de actividades es idénticamente igual a la constante de equilibrio, razón única por la cual la conversión esperada debe tener un valor **absolutamente nulo**.

En la gráfica 2 se representan las relaciones funcionales entre la variable impulsora y la relación de actividades.

FUNCION LOGARITMO DE LA VARIABLE IMPULSORA DE CAMBIO

La razón de plantear cada V_{Ij} para que tome valores **no negativos**, pero con un comportamiento particular al tomar el valor de la unidad (cuando los potenciales de cambio se anulan), es fundamentalmente la de normalizar y asociar los valores esperados de la conversión de la reacción química en análisis, con el valor que toma la función



GRAFICA 2. Comportamiento de la relación de actividades Vs. la variable impulsora de cambio en la j^{a} reacción química.

logaritmo de la correspondiente V_{Ij} . Es así como esta característica se utiliza para plantear:

- 1) Para $V_{Ij} > 1$, $\ln(V_{Ij}) > 0$
- 2) Para $V_{Ij} < 1$, $\ln(V_{Ij}) < 0$
- 3) Para $V_{Ij} = 1$, $\ln(V_{Ij}) = 0$

Los planteamientos del comportamiento del logaritmo de cada V_{Ij} , presentan en los tres casos un indicativo directo de la conversión o cambio esperado, para la j^{a} reacción química.

Ahora, si la función que vincula la conversión esperada con el logaritmo de la variable impulsora se define como proporcional, se tiene:

$$X_j^* \propto \ln(V_{Ij}); j = 1, 2, \dots, M \quad (15)$$

En esta última expresión la constante de proporcionalidad debe impedir que X_j^* sea inferior a -100% o superior a 100% ; a la vez que se debe eliminar la posibilidad que X_j^* merodee el valor nulo, con lo cual coexistirían variables impulsoras prácticamente nulas. La constante de proporcionalidad también debe atenuar el valor de la conversión esperada, para que tome valores convenientes; ampliando aquellos que se tornen pequeños y disminuyendo los que sobrepasen los límites previstos.

CONCLUSIONES

En el artículo se plantea la relación existente entre la conversión esperada de un sistema reactivo y su posición energética respecto de la condición de equilibrio, tomando para el estudio un sistema reactivo homogéneo, donde la temperatura y la presión se mantienen constantes.

Para cuantificar la conversión esperada, se define una **variable impulsora de cambio**, la cual se da como la relación entre la constante de equilibrio y la relación de actividades de cada reacción identificada.

Las características de la función **logaritmo de la variable impulsora de cambio**, permiten predecir la magnitud y el sentido de la conversión esperada de cada reacción en el sistema considerado, cuando se transforme espontáneamente, pasando cada vez por estados de menor contenido de energía libre de Gibbs.

Se puede establecer una relación entre la conversión esperada y el logaritmo de la variable impulsora de cambio, a través de una constante de proporcionalidad que atenúe los valores de la conversión. Así se puede cuantificar un valor para la conversión esperada (entre -100% y 100%) como función del grado de desequilibrio del sistema reactivo.

BIBLIOGRAFIA

- Balzhiser, R. **Termodinámica química para ingenieros**, Ed. Prentice Hall, 1ª edición, 1974.
- Bogoya, D. **Características del equilibrio termodinámico**. Ingeniería e Investigación. Volumen 1, número 3, 1982.
- Bogoya, D. **Un modelo de simulación de sistemas multirreactivos**. I

Congreso latinoamericano de investigación de operaciones e ingeniería de sistemas. Río de Janeiro, 1982.

Denbigh, K. **The principles of chemical equilibrium**. Ed. Cambridge University Press, 3ª edición, 1971.

Smith, J., **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. Ed. Mc Graw Hill, 3ª edición, 1975.