

# **MATERIAL COMPLEMENTARIO AL ARTÍCULO:**

## **EQUILIBRIO QUÍMICO: EL PRINCIPIO DE *LE CHATELIER* REVISITADO CON AYUDA DE LAS NUEVAS TECNOLOGÍAS.**

Segarra Ortí, Carlos, Rajadell Viciano, Fernando, Planelles Fuster, Josep

Departamento de Química Física y Analítica  
Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales  
Universidad Jaume I de Castellón

## DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

### Introducción

El concepto de equilibrio químico es una de las ideas centrales de la química; y por tanto, no es de extrañar que ocupe una parte muy importante en la didáctica de la misma. Comenzaremos resumiendo una serie de conceptos y de resultados termodinámicos necesarios para caracterizar cuantitativamente el equilibrio de la reacción química.

Una reacción química podemos simbolizarla algebraicamente como  $\sum_i \nu_i X_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ), donde  $X_i$  representa la fórmula de la especie química  $i$  y  $\nu_i$  es el correspondiente coeficiente estequiométrico. Por convenio,  $\nu_i > 0$  si  $i$  es un producto de la reacción,  $\nu_i < 0$  si  $i$  es un reactivo y  $\nu_i = 0$  si la especie química  $i$  se considera un inerte para la reacción objeto de estudio. En el caso de un sistema reactivo cerrado (masa constante), los moles de las especies químicas participantes varían de forma concertada a través de la magnitud que llamamos grado de avance o extensión de la reacción (que representaremos por  $\xi$ ). Este concepto se define cuantitativamente en la forma

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \dots = d\xi.$$

Así, para cualquier participante  $X_i$ , tendremos

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (1)$$

e integrando  $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad (2)$

A menudo estaremos interesados en el estudio termodinámico del estado de equilibrio alcanzado por el sistema reactivo cerrado en condiciones de  $P$  y  $T$  constantes. Por tanto, el estudio cuantitativo de este tipo de sistemas será conveniente realizarlo mediante la función de Gibbs,

$$G = G(P, T, n_1, n_2, \dots) \quad (3)$$

cuya forma diferencial es  $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$ .

Si en la expresión diferencial anterior imponemos la condición de presión y temperatura constantes, tendremos

$$dG_{P,T} = \sum_i \mu_i dn_i \quad (4)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (1), la ecuación (4) queda

$$dG_{P,T} = (\sum_i \nu_i \mu_i) d\xi \rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (5)$$

Puesto que el potencial químico coincide con la energía libre molar parcial,  $\sum_i \nu_i \mu_i \equiv \Delta_r G$ . Por tanto,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (6)$$

Si en condiciones de P y T constantes, G aumenta a medida que el grado de avance aumenta, la reacción no es espontánea; en cambio, si G disminuye a medida que el grado de avance aumenta, la reacción es espontánea. En el equilibrio, en las condiciones indicadas, G presenta un mínimo, con lo que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T,eq} = \sum_i \nu_i \mu_{i,eq} = 0 \quad (7)$$

Para una mezcla reactiva que no haya alcanzado el equilibrio químico, pero que se encuentre en equilibrio térmico y mecánico, a pesar de no estar en equilibrio termodinámico (éste implica equilibrio térmico, mecánico y químico), podemos representar<sup>1</sup> G en función del grado de avance  $\xi$  de la reacción (figura 1):

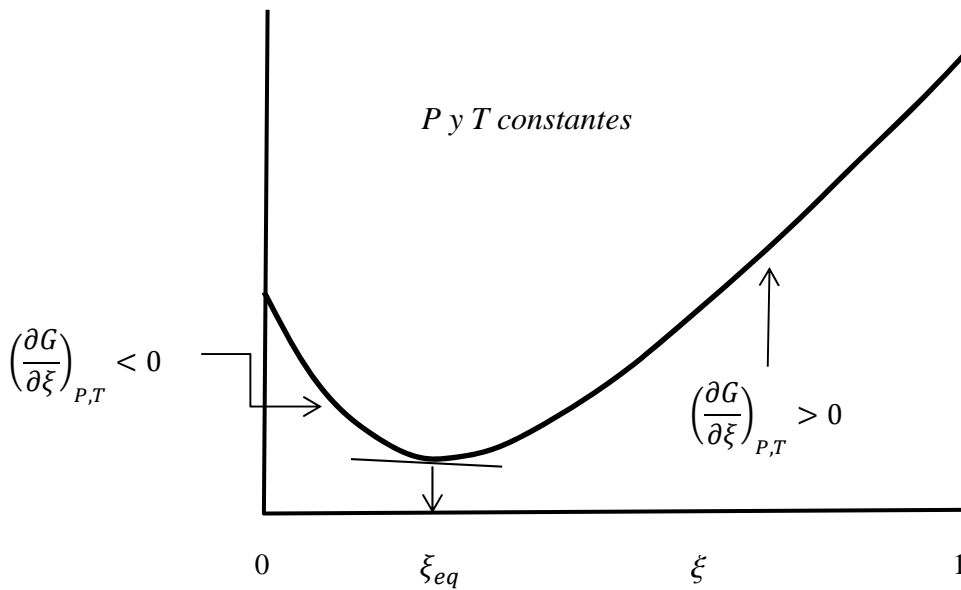


Figura 1

Expresando el potencial químico en función de la actividad,  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ , la ecuación (6) queda

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) \rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (8)$$

<sup>1</sup> Para una fase reactiva en equilibrio térmico y mecánico, hay un conjunto de valores de los moles de las especies químicas reaccionantes para los cuales la fase se encuentra, además, en equilibrio químico. Las funciones que expresan las propiedades de una fase cuando no está en equilibrio químico se reducen a las del equilibrio termodinámico cuando se sustituyen los valores de las  $n_i$  por las correspondientes al equilibrio químico. Esto nos lleva al concepto de equilibrio sostenido que podemos definir de la siguiente forma: "El estado de equilibrio sostenido es aquel estado de equilibrio térmico y mecánico para el que cualquier propiedad de la fase reactiva viene expresada en función de las variables P, T y  $n_i$ , de la misma forma que la utilizada para expresar dicha propiedad cuando la fase reactiva se encuentra también en equilibrio químico".

En el estado de equilibrio, la ecuación anterior queda  $\Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i a_{i,eq}^{v_i} = 0$ . Si denominamos constante de equilibrio al producto afectado por el logaritmo neperiano; es decir,  $K = \prod_i a_{i,eq}^{v_i}$ , la ecuación (8) conduce a

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad (9)$$

o, equivalentemente,  $K = \exp\left(-\Delta_r G^0 / RT\right)$  (10)

Asimismo, llamamos cociente propio de actividades a  $J_a = \prod_i a_i^{v_i}$  (11)

(La diferencia entre  $K$  y  $J_a$  estriba en que, en esta última, las actividades no son las correspondientes al estado de equilibrio, a diferencia de lo que ocurre en  $K$ ).

La ecuación (8), conjuntamente con las ecuaciones (9) y (11) conduce a  $\Delta_r G = RT \ln \frac{J_a}{K}$ . En el caso particular en el que la reacción tenga lugar en fase gaseosa ideal, las actividades coinciden numéricamente con las presiones parciales (tomando la unidad de presión como presión de referencia) y la verdadera constante de equilibrio es, por tanto,  $K_p$ . La ecuación anterior queda

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{J_p}{K_p} \quad (12)$$

Donde

$$K_p = \prod_i P_i^{v_i} = \left(\prod_i x_i^{v_i}\right) P^{\Delta v} = K_x P^{\Delta v} \quad (13)$$

(siendo  $\Delta v = \sum_i v_i$  la suma de los coeficientes estequiométricos de los participantes en la reacción –positivos o negativos según se trate de productos o reactivos, respectivamente–).

Análogamente,  $J_p = \prod_i P_i^{v_i} = \left(\prod_i x_i^{v_i}\right) P^{\Delta v} = J_x P^{\Delta v}$  (14)

Téngase en cuenta que las presiones y fracciones molares de la ecuación (13) son las correspondientes al equilibrio; en cambio, las que aparecen en la ecuación (14) corresponden a cualquier situación fuera del equilibrio. Evidentemente, en una situación de equilibrio  $J_p$  coincide con  $K_p$  y  $J_x$  coincide con  $K_x$ .

El signo de  $\Delta_r G$  determinará el sentido de evolución del sistema reactivo. Si  $\Delta_r G < 0$  el sistema evoluciona espontáneamente de izquierda a derecha, si  $\Delta_r G > 0$  la evolución espontánea es de derecha a izquierda y si  $\Delta_r G = 0$  el sistema está en equilibrio y no hay desplazamiento.

### **PRINCIPIO DE LE CHATELIER-BRAUN PARA EQUILIBRIOS REACTIVOS EN FASE GASEOSA IDEAL**

Si una reacción tiene lugar en fase gaseosa ideal, la constante de equilibrio es  $K_p$  y depende únicamente de la temperatura. En cambio, de acuerdo con la ecuación (13),  $K_x$  dependerá, generalmente, tanto de la temperatura como de la presión.

Cuando un sistema reactivo en equilibrio es perturbado, adquiere una situación de no-equilibrio a partir de la cual se desencadena un proceso espontáneo que lleva al sistema reactivo hasta una nueva situación de equilibrio. El procedimiento riguroso para predecir el sentido de dicha evolución espontánea proviene de criterios termodinámicos. Si bien, históricamente, el principio de Le Chatelier tuvo una formulación cualitativa y ambigua; en la actualidad, con el apoyo de la Termodinámica, ha podido ser sistematizado de forma clara e inambigua.

A continuación, tal y como puede verse en la figura 2, vamos a tratar, de forma independiente, los distintos tipos de perturbaciones a los que podemos someter un sistema reactivo (en fase gaseosa ideal) en equilibrio; y analizaremos el tipo de respuesta que el propio sistema da a la perturbación.



Figura 2

### 1.- Variación de la temperatura del sistema reactivo en condiciones de presión constante

En este apartado se trata de analizar cómo influye, sobre el grado de avance de equilibrio, una variación de temperatura en condiciones isóbaras. Es decir, se trata de averiguar el signo de la derivada  $\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial T}\right)_P$ . Ahora bien,

$$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial T}\right)_P = \frac{d\xi_{eq}}{dK_x} \left(\frac{\partial K_x}{\partial T}\right)_P \quad (15)$$

Puede demostrarse que  $\frac{d\xi_{eq}}{dK_x} > 0$  (una demostración rigurosa de ello puede encontrarse en el Apéndice 1).

Por otra parte, tomando logaritmos en la ecuación (13) y derivando respecto a T en condiciones de P constante, tenemos

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P \rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{K_x} \left(\frac{\partial K_x}{\partial T}\right)_P \quad (16)$$

Si utilizamos la ecuación de la isóbara de Vant'Hoff,  $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$ , la ecuación (16) queda  $\left(\frac{\partial K_x}{\partial T}\right)_P = K_x \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$ , que llevada a la ecuación (15) permite obtener

$$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{d\xi_{eq}}{dK_x} \frac{K_x}{RT^2}\right) \Delta_r H^0 \quad (17)$$

Puesto que el término entre paréntesis siempre es positivo, el signo de la derivada  $\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial T}\right)_P$  dependerá únicamente del signo de  $\Delta_r H^0$ . Así, si la reacción es exotérmica,  $\Delta_r H^0 < 0$ , la ecuación (17) conduce a  $\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial T}\right)_P < 0$ ; lo cual implica que un aumento/disminución de la temperatura, en condiciones de presión constante, conduce a una disminución/aumento del grado de avance de equilibrio. Esto puede verse gráficamente en la figura 3:

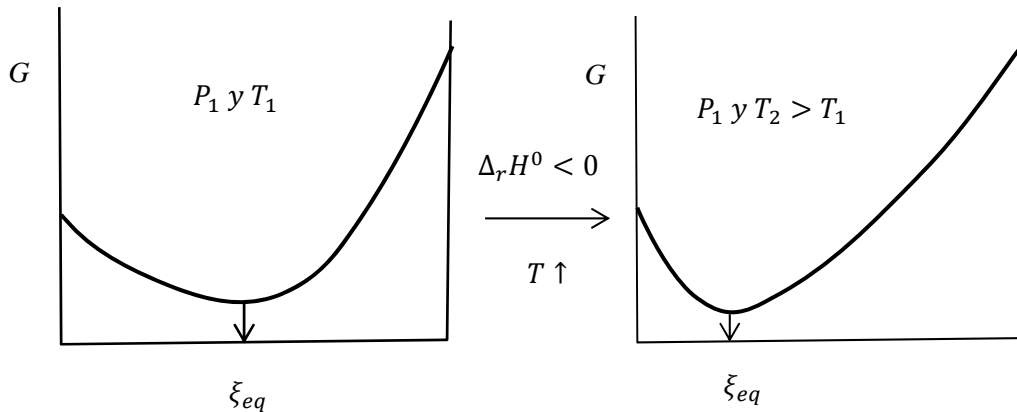


Figura 3

Un análisis similar podemos hacer en el caso en que la reacción sea endotérmica,  $\Delta_r H^0 > 0$ . En este caso, un aumento de la temperatura, a diferencia del ejemplo expuesto en el gráfico, provocaría un aumento del grado de avance de la reacción.

## 2.- Variación de la presión del sistema reactivo en condiciones isotermas

Este caso, al igual que los que trataremos posteriormente, es cualitativamente distinto al anterior. La diferencia radica en que en el caso anterior, al variar T varía el valor de la constante de equilibrio  $K_P$ , cosa que no ocurre ni en el presente caso ni en los posteriores.

Para analizar la influencia de una variación de presión en condiciones de temperatura constante, llevaremos las ecuaciones (13) y (14) a la ecuación (12) para obtener

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{J_x P^{\Delta v}}{K_x P_{eq}^{\Delta v}} \quad (18)$$

En el denominador de la ecuación (18) hemos escrito  $P_{eq}$  para dejar bien claro que es la presión a la cual el sistema reactivo se encuentra en equilibrio a la temperatura T. En cambio, la presión P en el numerador será la nueva presión a la cual sometemos el sistema. El cociente  $\beta = \frac{P}{P_{eq}}$  será un indicativo del grado de perturbación al que sometemos el sistema. Dicho cociente será mayor o menor que la unidad, según la perturbación suponga un aumento o una disminución de presión, respectivamente.

Puesto que la única perturbación que consideramos en este apartado es una variación de presión, se cumplirá que  $\Delta T = 0$  y, por tanto, la ecuación (18) quedará

$$(19)$$

Podemos ver que el efecto de un aumento de  $P$  ( $\beta > 1$ ) o de una disminución ( $\beta < 1$ ) depende del valor de  $\Delta \nu$ . Así, por ejemplo, si  $\Delta \nu > 0$  y  $\beta > 1$  (compresión), la ecuación (19) conduce a  $\Delta G > 0$ ; es decir, se produce un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.

Es importante tener bien presente que el  $\Delta G$  que obtenemos de la ecuación (19) representa el incremento de la energía libre correspondiente al proceso que nos lleva el sistema desde la situación de no-equilibrio (correspondiente a una presión  $P$  y una fracciones molares idénticas a las correspondientes al equilibrio) hasta una nueva situación de equilibrio en la cual la presión será  $P$  pero, generalmente, las fracciones molares serán distintas a las del equilibrio original. El siguiente esquema (correspondiente a un caso en el que  $\Delta \nu > 0$ ) nos ayudará a entender esto.

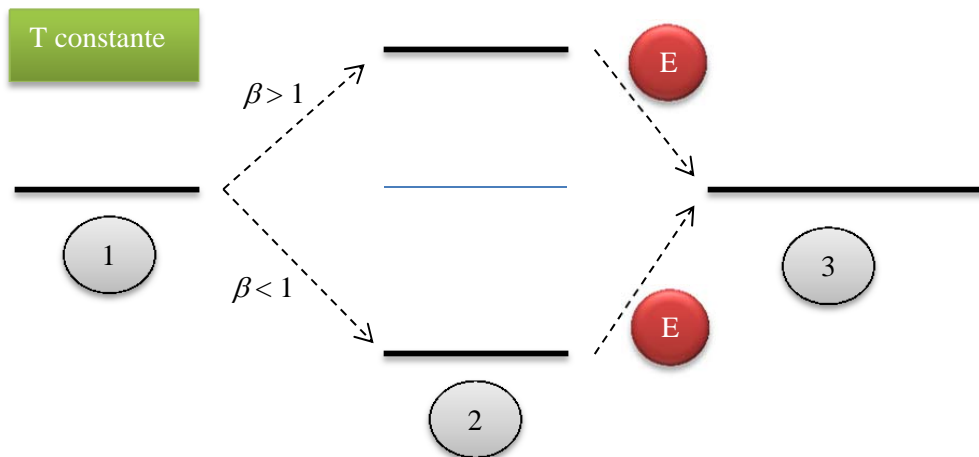


Figura 4

En la figura 4:

- La situación 1 representa el equilibrio inicial a la temperatura  $T$  y presión  $P_{eq}$ . Es el estado que se desea perturbar modificando únicamente la presión (es decir, manteniendo la misma temperatura y los moles de todos los componentes).
- La situación 2 representa el estado perturbado (doble posibilidad según  $\beta$  sea mayor o menor que 1). Se trata de una situación de no-equilibrio con idénticos valores de  $T$  y  $x_i$  que el estado inicial de equilibrio (de ahí que  $J_x = K_x$ ), pero con distinto valor de la presión. A partir de esta situación se desencadena el proceso espontáneo  $E$ , el cual reestablece el equilibrio modificando convenientemente la composición del sistema.
- Finalmente, la situación 3 representa el nuevo estado de equilibrio alcanzado a la misma temperatura  $T$  que el estado de equilibrio inicial (por tanto igual valor de la constante de equilibrio  $K_p$ ), pero con diferente valor de la presión ( $P$ ). Esto conlleva, necesariamente, un valor  $\Delta \nu > 0$ .

### 3.- Adición/eliminación de un gas inerte en condiciones de T y V constantes<sup>2</sup>

Teniendo en cuenta que  $x_i = n_i/n_t$ , las ecuaciones (13) y (14) podemos escribirlas como

$$(13) \rightarrow K_P = \prod_i n_i^{v_i} \left(\frac{P}{n_t}\right)^{\Delta v} \rightarrow K_P = K_n \left(\frac{P}{n_t}\right)^{\Delta v} \quad (20.a)$$

$$\text{Análogamente, (14)} \rightarrow J_P = J_n \left(\frac{P}{n_t}\right)^{\Delta v} \quad (20.b)$$

Como estamos considerando reacciones en fase gaseosa ideal, se cumplirá

$$PV = n_t RT \text{ y, por tanto, } \frac{P}{n_t} = \frac{RT}{V} \quad (21)$$

Llevando la ecuación (21) a las ecuaciones (20.a) y (20.b) obtenemos

$$K_P = K_n \left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta v} \quad (22.a)$$

$$J_P = J_n \left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta v} \quad (22.b)$$

Finalmente, sustituyendo estas últimas ecuaciones en la ecuación (12) y teniendo en cuenta que la adición/eliminación de un componente inerte se realiza a T y V constantes, obtenemos

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{J_n}{K_n} \quad (23)$$

Al no modificar el número de moles de ninguno de los participantes activos de la reacción, se tiene  $J_n \equiv K_n$  y, de acuerdo con la ecuación (23), obtendremos  $\Delta_r G = 0$ ; lo cual indica que el estado de equilibrio queda inalterado<sup>3</sup> por esta perturbación.

<sup>2</sup> A T y P constantes, el criterio de espontaneidad y de equilibrio viene dado, para una determinada reacción, por el valor de  $\Delta_r G$ . En este apartado las ligaduras que imponemos a la evolución del sistema son distintas, a saber: T y V constantes. Nos preguntamos si todavía podemos utilizar  $\Delta_r G$  como criterio de espontaneidad y de equilibrio. La respuesta es Si. Justifiquémoslo.

A T y P constantes hemos obtenido, ecuación (6),  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \Delta_r G = \sum_i v_i \mu_i$ ; que particularizada para el equilibrio nos ha conducido a  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T,eq} = \sum_i v_i \mu_{i,eq} = 0$ .

Si las condiciones son T y V constantes, es la función de Helmholtz la que nos da el el criterio de espontaneidad y de equilibrio. Por tanto,

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \xrightarrow{S, T \text{ y } V \text{ ctes}} dF_{T,V} = \sum_i \mu_i dn_i \xrightarrow{ec.(1)}$$

$$dF_{T,V} = (\sum_i v_i \mu_i) d\xi \rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \sum_i v_i \mu_i = \Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$$

En el equilibrio a T y V constantes,  $\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V,eq} = \sum_i v_i \mu_{i,eq} = 0$ .

<sup>3</sup> A esta misma conclusión podríamos haber llegado teniendo en cuenta que  $p_i = n_i RT/V$  y como T, V y los moles  $n_i$  de cualquier componente  $i$ , participante en la reacción, permanecen constantes, las presiones parciales no se modifican por la introducción/eliminación de gas inerte. De esta forma, el cociente propio de presiones parciales  $J_P$  sigue siendo igual a la constante de equilibrio  $K_P$ ; con lo cual, de acuerdo con la ecuación (12),  $\Delta_r G = 0$ . En estas condiciones, la presencia de más o menos gas inerte pasa absolutamente desapercibida para las especies químicas reactivas.



#### 4.- Adición/eliminación de un gas inerte en condiciones de $T$ y $P$ constantes<sup>4</sup>

Llevando las ecuaciones (20.a) y (20.b) a la ecuación (12), teniendo en cuenta que consideramos  $P$  constante, obtenemos

$$\Delta_r G = RT \ln \left[ \frac{J_n}{K_n} \left( \frac{n_t^{eq}}{n_t} \right)^{\Delta v} \right] \quad (24)$$

Donde  $n_t^{eq}$  son los moles totales correspondientes a la situación de equilibrio antes de introducir la perturbación (es decir, antes de añadir/eliminar gas inerte); en cambio,  $n_t$  son los moles totales justo en el instante en el que se ha añadido/eliminado la cantidad  $\Delta n_{inerte}$  de inerte. Por tanto,  $n_t = n_t^{eq} + \Delta n_{inerte}$ . Teniendo en cuenta esto último y que, al igual que en el caso 3,  $J_n \equiv K_n$ , la ecuación (24) queda

$$\Delta_r G = RT \Delta v \ln \frac{n_t^{eq}}{n_t^{eq} + \Delta n_{inerte}} \quad (25)$$

De la ecuación (25) podemos sacar, entre otras, las siguientes conclusiones:

- Si  $\Delta v = 0 \rightarrow \Delta_r G = 0$  y por tanto el estado de equilibrio no se altera añadiendo o eliminando gas inerte.
- Si  $\Delta v > 0$  y eliminamos gas inerte ( $\Delta n_{inerte} < 0$ )  $\rightarrow \Delta_r G > 0 \rightarrow$  el estado de equilibrio químico se desplaza hacia la izquierda.
- Si  $\Delta v > 0$  y añadimos gas inerte ( $\Delta n_{inerte} > 0$ )  $\rightarrow \Delta_r G < 0 \rightarrow$  el estado de equilibrio químico se desplaza hacia la derecha.

#### 5.- Adición/eliminación de un componente reaccionante (reactivo o producto) en condiciones de $T$ y $V$ constantes.

Como la temperatura y el volumen permanecen constantes, este caso puede ser analizado utilizando la ecuación (23),  $\Delta_r G = RT \ln \frac{J_n}{K_n}$ .

En el estado de equilibrio inicial (antes de la perturbación)  $J_n$  es lo mismo que  $K_n$ . Si perturbamos dicho estado de equilibrio añadiendo/eliminando un reactivo/producto, el cociente propio  $J_n$  adquirirá, en el preciso instante de la perturbación, un valor distinto al valor de equilibrio  $K_n$ . La perturbación puede provocar un aumento o una disminución de  $J_n$  respecto de su valor de equilibrio  $K_n$ . El proceso espontáneo que se origine, a partir del estado transitorio de no-equilibrio, tenderá a restablecer el estado de equilibrio llevando  $J_n$  nuevamente hasta el valor  $K_n$ . Esto implicará una disminución de  $J_n$ , si la perturbación lo ha aumentado, o un aumento en el caso en el que la perturbación lo hubiera disminuido. Esquemáticamente:

---

<sup>4</sup> En estas condiciones,  $T$  y  $P$  constantes, la conclusión acerca de la influencia de más o menos gas inerte es totalmente diferente a la correspondiente al caso anterior. Si  $T$  y  $P$  permanecen constantes, la adición/eliminación de inerte debe cambiar necesariamente el volumen  $V$ ; y de acuerdo con  $p_i = n_i RT / V$ , cambiarán las presiones parciales  $p_i$ . Esto implica que el cociente propio  $J_p$  adquiera un valor diferente de la constante de equilibrio  $K_p$ ; con lo cual el  $\Delta_r G$  resulta distinto de cero y se produce, por tanto, un desplazamiento del estado inicial de equilibrio. Como vemos, en este caso, la influencia del inerte reside en una variación de las "condiciones externas" al propio sistema reactivo (concretamente una variación de volumen que provoca la variación de las presiones parciales).

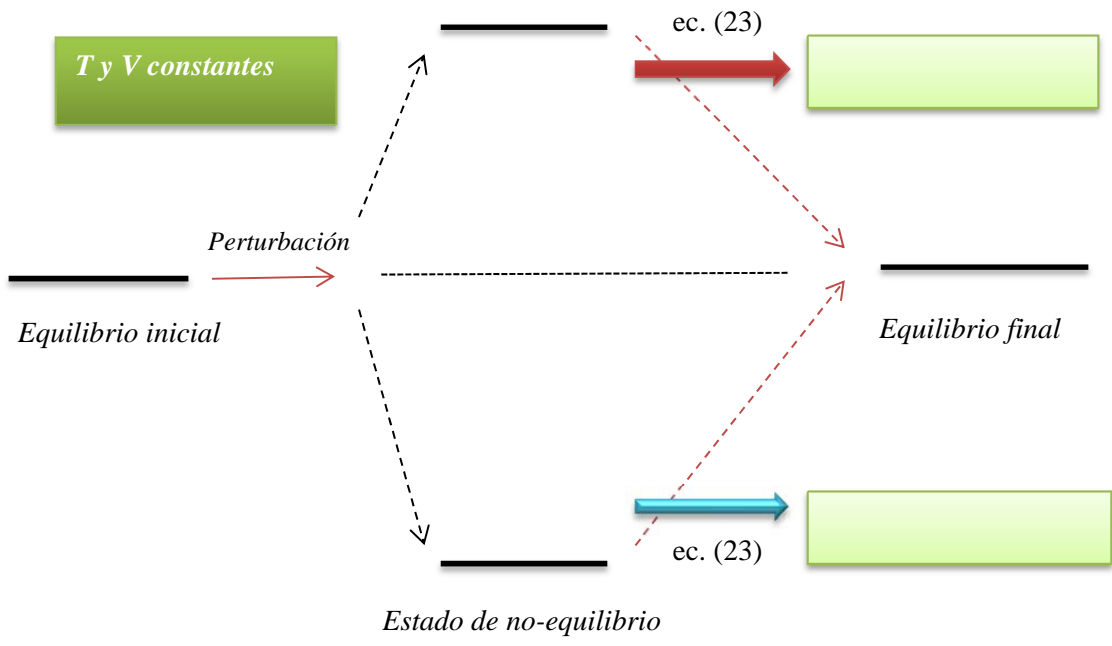


Figura 5

Como puede deducirse de la figura 5, para decidir hacia donde se desplaza el equilibrio cuando añadimos/eliminamos cierta cantidad de alguno de los participantes en la reacción (ya sea reactivo o producto), únicamente hemos de analizar cómo afecta dicha adición/eliminación al valor de  $J_n$ : si ello hace que  $J_n$  aumente, de acuerdo con el esquema anterior, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (formación de reactivos); mientras que si provoca una disminución de  $J_n$ , el equilibrio se desplaza hacia la derecha (formación de productos). En otras palabras, el signo de la derivada  $\frac{dJ_n}{dn_r}$  (donde  $r$  representa el reaccionante que se añade o se elimina) determinará el sentido del desplazamiento del equilibrio. Veamos, a continuación, cómo calcular dicha derivada.

$$\frac{dJ_n}{dn_r} = \frac{v_r \sum_i v_i n_i}{n_r^2} \quad (26)$$

Puesto que  $n_r$  y  $J_n$  son cantidades positivas, el signo de la derivada  $\frac{dJ_n}{dn_r}$  vendrá determinado por el coeficiente estequiométrico  $v_r$ . Así,

Si  $v_r > 0$   $\frac{dJ_n}{dn_r} > 0$

Si  $v_r < 0$  —

Puede observarse cómo, en este caso, el sistema evoluciona en el sentido de contrarrestar la perturbación realizada. Digamos que la respuesta del equilibrio a la perturbación se encuadra en lo que suele conocerse como *ley de la compensación* (o *ley de la moderación*).

**6.- Adición/eliminación de un componente reaccionante (reactivo o producto) en condiciones de T y P constantes.**

Si en la ecuación (12) introducimos las ecuaciones (13) y (14), y tenemos en cuenta que la perturbación se realiza a presión constante, obtenemos

$$— \tag{27}$$

Esta ecuación (27) nos permitirá afrontar el caso que nos ocupa. En efecto, razonando de forma idéntica al caso anterior, sólo necesitamos analizar la influencia de la adición/eliminación del componente  $r$  (reactivo o producto) sobre el valor de  $J_x$ . En otras palabras, únicamente debemos conocer el signo de la derivada — . Si esta derivada es positiva, la adición/eliminación

de componente  $r$  aumenta/disminuye  $J_x$ ; y si la derivada es negativa, ocurre exactamente lo contrario. Un esquema semejante a la figura 5, nos ayudará a entender este caso.

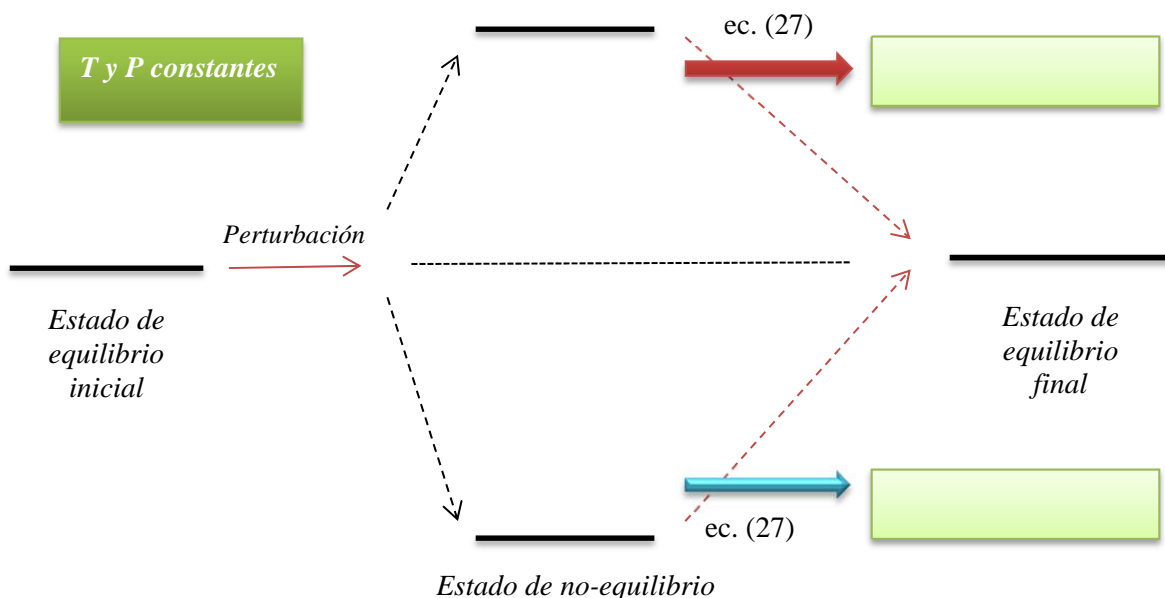


Figura 6

Veamos cómo obtener la derivada  $\left(\frac{\partial J_x}{\partial n_r}\right)_{T,P,n_{j \neq r}}$  :

$$J_x = \prod_i x_i^{v_i} \rightarrow \ln J_x = \sum_i v_i \ln x_i \xrightarrow{x_i = n_i/n_t} \ln J_x = \sum_i v_i \ln n_i - \sum_i v_i \ln n_t \rightarrow$$

$$\ln J_x = \sum_i v_i \ln n_i - \ln n_t \sum_i v_i \xrightarrow{\Delta v = \sum_i v_i} \ln J_x = \sum_i v_i \ln n_i - \Delta v \ln n_t \rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial \ln J_x}{\partial n_r}\right)_{T,P,n_{j \neq r}} = \frac{v_r}{n_r} - \frac{\Delta v}{n_t} = \frac{v_r}{n_r} - \frac{n_r \Delta v}{n_r n_t} \rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial J_x}{\partial n_r}\right)_{T,P,n_{j \neq r}} = \frac{(v_r - x_r \Delta v)}{n_r} J_x \quad (28)$$

Puesto que  $J_x$  y  $n_r$  son cantidades positivas, de acuerdo con la ecuación (28), el signo de la derivada  $\left(\frac{\partial J_x}{\partial n_r}\right)_{T,P,n_{j \neq r}}$  vendrá determinado por la diferencia  $v_r - x_r \Delta v$ . Así,

$$- \text{ Si } v_r - x_r \Delta v > 0 \rightarrow \left(\frac{\partial J_x}{\partial n_r}\right)_{T,P,n_{j \neq r}} > 0 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{cases} \text{Si } n_r \uparrow \rightarrow J_x \uparrow (J_x > K_x) \xrightarrow{ec.(27)} \Delta_r G > 0 \rightarrow Eq \Leftarrow \\ \text{Si } n_r \downarrow \rightarrow J_x \downarrow (J_x < K_x) \xrightarrow{ec.(27)} \Delta_r G < 0 \rightarrow Eq \Rightarrow \end{cases}$$

$$- \text{ Si Si } v_r - x_r \Delta v < 0 \rightarrow \left(\frac{\partial J_x}{\partial n_r}\right)_{T,P,n_{j \neq r}} < 0 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{cases} \text{Si } n_r \uparrow \rightarrow J_x \downarrow (J_x < K_x) \xrightarrow{ec.(27)} \Delta_r G < 0 \rightarrow Eq \Rightarrow \\ \text{Si } n_r \downarrow \rightarrow J_x \uparrow (J_x > K_x) \xrightarrow{ec.(27)} \Delta_r G > 0 \rightarrow Eq \Leftarrow \end{cases}$$

Este caso es el único en el que puede presentarse un aparente incumplimiento de la ley de compensación. Así, por ejemplo, si  $v_r < 0$  ( $r$  es un reactivo) y se cumple  $v_r - x_r \Delta v > 0$ , de acuerdo con lo anteriormente expuesto, al añadir componente  $r$  (añadir reactivo) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda; es decir, en el sentido de formar todavía más reactivo.

¿Por qué hablamos de aparente incumplimiento de la ley de compensación? Es cierto que, bajo ciertas condiciones, si a un sistema en equilibrio añadimos una cierta cantidad de componente reaccionante (reactivo o producto), el sistema adquiere una situación de no-equilibrio, a partir de la cual evoluciona espontáneamente hacia un nuevo estado de equilibrio que implica aumentar, todavía más, el número de moles del componente reaccionante añadido. Desde este

punto de vista parece indiscutible el incumplimiento de la ley de compensación. Ahora bien, si fijamos nuestra atención en las fracciones molares (variables intensivas que conjuntamente con T y P representan las variables de estado más comunes) la situación es bien distinta, ya que el proceso espontáneo que tiene lugar desde el estado perturbado de no-equilibrio hasta el estado de equilibrio final, lleva consigo una disminución de la fracción molar del componente reaccionante añadido (a pesar de que su número de moles haya aumentado). Por tanto, desde este punto de vista SE CUMPLE la ley de compensación. En el Apéndice 2 damos una demostración de este hecho.

## APÉNDICE 1

En este apéndice se trata de demostrar que el grado de avance de equilibrio es una función monótona creciente respecto del valor de la constante de equilibrio  $K_x$ . Es decir, se trata de demostrar que  $\frac{d\xi}{dK_x} > 0$ .

Para ello, por conveniencia, expresaremos la constante  $K_x$  en la forma:  $K_x = \prod_i x_i^{v_i} \prod_j x_j^{-v_j}$ , donde, ahora primer productorio (etiqueta  $i$ ) hace referencia a los productos de la reacción (con  $v_i > 0$ ) y el segundo (etiqueta  $j$ ) incluye únicamente a los reactivos (y ahora también  $v_j > 0$ ).

Teniendo en cuenta la definición de fracción molar y tomando logaritmos neperianos en la expresión anterior, tendremos

$$\ln K_x = \ln \prod_i \left(\frac{n_i}{n_t}\right)^{v_i} + \ln \prod_j \left(\frac{n_j}{n_t}\right)^{-v_j} = \sum_i v_i \ln \frac{n_i}{n_t} - \sum_j v_j \ln \frac{n_j}{n_t} \rightarrow$$

$$\ln K_x = \sum_i v_i \ln n_i - \sum_j v_j \ln n_j + \{\sum_j v_j - \sum_i v_i\} \ln n_t$$

Teniendo en cuenta que  $\Delta v = \sum_i v_i - \sum_j v_j$ , la ecuación anterior queda

$$\ln K_x = \sum_i v_i \ln n_i - \sum_j v_j \ln n_j - \Delta v \ln n_t \quad (\text{a1.1})$$

Derivando la ecuación (a1.1) respecto del grado de avance

$$\frac{d \ln K_x}{d\xi} = \sum_i v_i \frac{1}{n_i} \frac{dn_i}{d\xi} - \sum_j v_j \frac{1}{n_j} \frac{dn_j}{d\xi} - \Delta v \frac{1}{n_t} \frac{dn_t}{d\xi} \quad (\text{a1.2})$$

Si tenemos en cuenta que  $n_i = n_{i0} + v_i \xi$ ,  $n_j = n_{j0} - v_j \xi$  y  $n_t = n_{t0} + \Delta v \xi$ , la ecuación (a1.2) conduce a

$$\frac{d \ln K_x}{d\xi} = \sum_i \frac{v_i^2}{n_i} + \sum_j \frac{v_j^2}{n_j} - \frac{(\sum_i v_i - \sum_j v_j)^2}{n_t} \quad (\text{a1.3})$$

La derivada  $d \ln K_x / d\xi$  será positiva si se cumple la desigualdad

$$\sum_i \frac{v_i^2}{n_i} + \sum_j \frac{v_j^2}{n_j} > \frac{(\sum_i v_i - \sum_j v_j)^2}{n_t} \quad (\text{a1.4})$$

Tengamos en cuenta que

$$\sum_i \frac{v_i^2}{n_i} + \sum_j \frac{v_j^2}{n_j} > \sum_i \frac{v_i^2}{n_i} \quad \text{y} \quad \frac{(\sum_i v_i)^2}{\sum_i n_i} > \frac{(\sum_i v_i - \sum_j v_j)^2}{n_t} \quad (\text{a1.5})$$

(Se debe tener presente que la etiqueta  $i$  sólo afecta a los productos de la reacción y la etiqueta  $j$  únicamente a los reactivos. Además, no olvidemos que  $n_t = \sum_i n_i + \sum_j n_j$ ).

Pues bien para que de las dos desigualdades (a1.5) se infiera la desigualdad (a1.4), debemos demostrar únicamente que

$$\sum_i \frac{v_i^2}{n_i} \geq \frac{(\sum_i v_i)^2}{\sum_i n_i} \quad (\text{a1.6})$$

La demostración de la desigualdad (a1.6) la efectuaremos por inducción; es decir, comprobaremos que es cierta para  $p = 1$  y  $p = 2$  productos. Acto seguido supondremos que es cierta para un número  $p$  de productos de la reacción; y si, a partir de ello, conseguimos demostrar que se cumple la desigualdad para  $p+1$  productos, entonces (tal y como asegura el método de inducción) la desigualdad es cierta siempre.

Si  $p = 1$  producto, la desigualdad (a1.6) resulta  $\frac{v_1^2}{n_1} \geq \frac{v_1^2}{n_1}$ ; lo cual es evidente.

Si  $p = 2$ , la desigualdad (a1.6) resulta  $\frac{v_1^2}{n_1} + \frac{v_2^2}{n_2} \geq \frac{(v_1+v_2)^2}{n_1+n_2}$ . Para comprobar que es cierta, basta comprobar que  $\frac{v_1^2}{n_1} + \frac{v_2^2}{n_2} - \frac{(v_1+v_2)^2}{n_1+n_2} \geq 0$ . En efecto,

$$\begin{aligned} \frac{v_1^2}{n_1} + \frac{v_2^2}{n_2} - \frac{(v_1 + v_2)^2}{n_1 + n_2} &= \frac{(n_2 v_1^2 + n_1 v_2^2)(n_1 + n_2) - (v_1^2 + v_2^2 + 2v_1 v_2)n_1 n_2}{n_1 n_2 (n_1 + n_2)} = \\ &= \frac{n_2^2 v_1^2 + n_1^2 v_2^2 - 2n_2 v_1 n_1 v_2}{n_1 n_2 (n_1 + n_2)} = \frac{(n_2 v_1 - n_1 v_2)^2}{n_1 n_2 (n_1 + n_2)} \geq 0. \end{aligned}$$

Lo cual garantiza el cumplimiento de la desigualdad para  $p = 2$  productos.

Ahora asumimos que la desigualdad es cierta para un número  $p$  de productos, es decir,

$$\sum_i^p \frac{v_i^2}{n_i} \geq \frac{(\sum_i^p v_i)^2}{\sum_i^p n_i} \quad (\text{a1.7})$$

Si sumamos el término  $\frac{v_{p+1}^2}{n_{p+1}}$  a ambos lados de la desigualdad anterior, tendremos

$$\sum_i^p \frac{v_i^2}{n_i} + \frac{v_{p+1}^2}{n_{p+1}} \geq \frac{(\sum_i^p v_i)^2}{\sum_i^p n_i} + \frac{v_{p+1}^2}{n_{p+1}} \quad (\text{a1.8})$$

Si llamamos  $\mathbb{A} = \sum_i^p v_i$  y  $\mathbb{B} = \sum_i^p n_i$ , el término de la derecha de la desigualdad anterior queda

$$\frac{(\sum_i^p v_i)^2}{\sum_i^p n_i} + \frac{v_{p+1}^2}{n_{p+1}} \equiv \frac{\mathbb{A}^2}{\mathbb{B}} + \frac{v_{p+1}^2}{n_{p+1}} \geq \frac{(\mathbb{A}+v_{p+1})^2}{\mathbb{B}+n_{p+1}} = \frac{(\sum_i^p v_i + v_{p+1})^2}{\sum_i^p n_i + n_{p+1}} \equiv \frac{(\sum_i^{p+1} v_i)^2}{\sum_i^{p+1} n_i} \quad (\text{a1.9})$$

La desigualdad de la serie anterior viene garantizada por el cumplimiento de la desigualdad (a1.6) para  $p = 2$  (dos productos o simplemente dos términos en general).

Combinando las expresiones (a1.8) y (a1.9) concluimos:

$$\sum_i^p \frac{v_i^2}{n_i} + \frac{v_{p+1}^2}{n_{p+1}} \equiv \sum_i^{p+1} \frac{v_i^2}{n_i} \geq \frac{(\sum_i^{p+1} v_i)^2}{\sum_i^{p+1} n_i} \quad (\text{a1.10})$$

Como vemos, apoyándonos el cumplimiento de la desigualdad para un número  $p$  productos, expresión (a1.7), hemos podido demostrar el cumplimiento de la misma para un número  $p + 1$  de términos (productos de la reacción). Por tanto, el método de inducción nos garantiza la

veracidad de la desigualdad (a1.6) y, por consiguiente, la veracidad de la desigualdad (a1.4); la cual, de acuerdo con la ecuación (a1.3) permite concluir que  $\frac{d \ln K_x}{d \xi}$  es positiva:

$$\frac{d \ln K_x}{d \xi} > 0 \rightarrow \frac{1}{K_x} \frac{d K_x}{d \xi} > 0 \xrightarrow{K_x > 0} \frac{d K_x}{d \xi} > 0 \rightarrow \frac{d \xi}{d K_x} > 0$$

## APÉNDICE 2

Este apéndice está relacionado con el caso 6 y, en él, se trata de demostrar que en aquellos casos en los que al añadir/eliminar, a T y P constantes, una cierta cantidad de componente reactivo, el sistema evoluciona en el sentido de aumentar/disminuir todavía más la cantidad de dicho componente; el sentido de evolución observado coincide con el que tiende a disminuir/aumentar la fracción molar del componente reactivo en cuestión. En otras palabras, se trata de justificar que en aquellos casos en los que, desde la óptica del número de moles, se produce un incumplimiento de la ley de compensación, cuando centramos nuestra atención en las fracciones molares tal incumplimiento no tiene lugar.

Trataremos por separado el caso en el que la especie química añadida/eliminada sea un reactivo o un producto.

**Caso 1** En una situación de equilibrio añadimos/eliminamos cierta cantidad de **reactivo** y el equilibrio se desplaza en el sentido de aumentar/disminuir todavía más la cantidad de dicho reactivo. Para ello, como ya hemos visto, debe cumplirse que  $\left(\frac{\partial J_x}{\partial n_r}\right)_{T,P,n_{j \neq r}} > 0$ . Pero, teniendo en cuenta la ecuación (28) y que tanto  $J_x$  como  $n_r$  son cantidades positivas, tenemos

$$\boxed{v_r - x_r \Delta v > 0} \quad (a2.1)$$

*Caso 1.1:* Suponemos que  $\Delta v < 0$  y por hipótesis  $r$  es un reactivo ( $v_r < 0$ ). Entonces, la desigualdad (29) puede escribirse en la forma

$$-|v_r| + x_r |\Delta v| > 0 \rightarrow x_r > \frac{|v_r|}{|\Delta v|} \xrightarrow{x_r < 1} |v_r| < |\Delta v| \xrightarrow{v_r < 0 \text{ y } \Delta v < 0} \boxed{v_r - \Delta v > 0} \quad (a2.2)$$

*Caso 1.2:* Suponemos que  $\Delta v > 0$  y por hipótesis  $r$  es un reactivo ( $v_r < 0$ ). Entonces, la desigualdad (a2.2) puede escribirse en la forma  $-|v_r| - x_r |\Delta v| > 0$ . Lo cual es imposible ya que la fracción molar  $x_r$  siempre es positiva.

**Caso 2** En una situación de equilibrio añadimos/eliminamos cierta cantidad de **producto** y el equilibrio se desplaza en el sentido de aumentar/disminuir todavía más la cantidad de dicho



producto. Para ello, como ya hemos visto, debe cumplirse que  $\left(\frac{\partial J_x}{\partial n_r}\right)_{T,P,n_{j \neq r}} < 0$ . De acuerdo con la ecuación (28) deberá ocurrir

$$\boxed{v_r - x_r \Delta v < 0} \quad (\text{a2.3})$$

*Caso 2.1:* Suponemos que  $\Delta v > 0$  y por hipótesis  $r$  es un producto ( $v_r > 0$ ). Entonces, la desigualdad (a2.3) puede escribirse en la forma

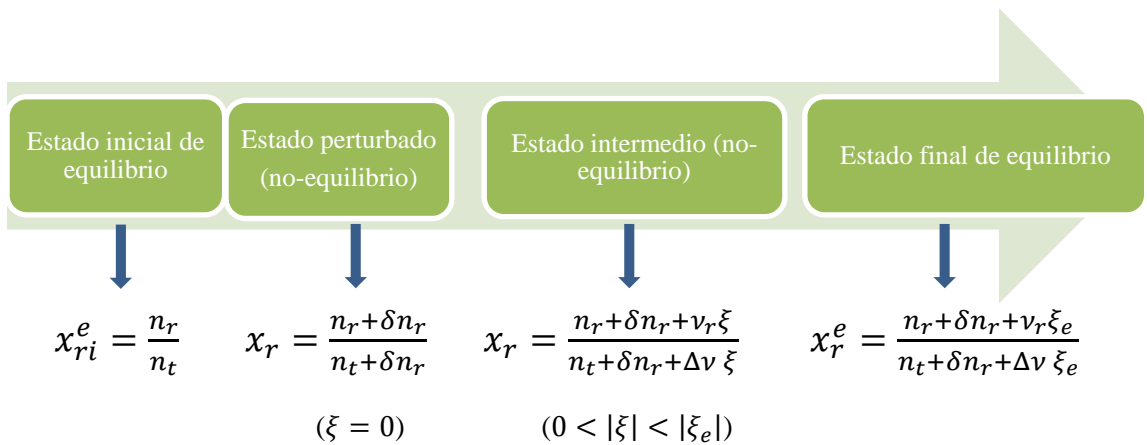
$$|v_r| - x_r |\Delta v| < 0 \rightarrow \frac{|v_r|}{|\Delta v|} < x_r < 1 \rightarrow |v_r| < |\Delta v| \xrightarrow{v_r > 0 \text{ y } \Delta v > 0} \boxed{v_r - \Delta v < 0} \quad (\text{a2.4})$$

*Caso 2.2:* Suponemos que  $\Delta v < 0$  y por hipótesis  $r$  es un producto ( $v_r > 0$ ). Entonces la desigualdad (a2.3) puede escribirse como  $|v_r| + x_r |\Delta v| < 0$ . Lo cual es imposible ya que la fracción molar  $x_r$  siempre es positiva.

Resumiendo, vemos que para que se incumpla la ley de compensación, desde la óptica del número de moles, debe ocurrir,

Si  $r$  es un reactivo:  $v_r - x_r \Delta v > 0$  y  $v_r - \Delta v > 0$ .  
 Si  $r$  es un producto:  $v_r - x_r \Delta v < 0$  y  $v_r - \Delta v < 0$ .

Ahora ya estamos en condiciones de analizar el efecto sobre la fracción molar en aquellos casos en los que desde la óptica del número de moles se incumple la ley de compensación. Para ello fijémonos en el siguiente esquema:



Veamos a continuación la variación de  $x_r$  con el grado de avance  $\xi$  (tengamos en cuenta que  $\xi$  será positivo si la reacción avanza a la derecha y negativo si lo hace a la izquierda).

$$\text{De } x_r = \frac{n_r + \delta n_r + v_r \xi}{n_t + \delta n_r + \Delta v \xi} \rightarrow dx_r = \frac{(v_r n_t - \Delta v n_r) + \delta n_r (v_r - \Delta v)}{(n_t + \delta n_r + \Delta v \xi)^2} d\xi \quad (\text{a2.5})$$

**Caso 1.-** Para que al añadir/eliminar reactivo  $r$  el equilibrio se desplace en el sentido de incrementar/disminuir todavía más la cantidad de  $r$  (es decir,  $eq \leftarrow / eq \rightarrow$ ), deben cumplirse las ecuaciones (a2.1) y (a2.2).

De acuerdo con (a2.1),  $v_r - x_r \Delta v > 0 \rightarrow v_r - \frac{n_r}{n_t} \Delta v > 0 \rightarrow v_r n_t - n_r \Delta v > 0$ . Con lo cual el primer sumando del numerador de la expresión (a2.5) es una cantidad finita siempre positiva. Obviamente, el denominador de (a2.5) siempre es positivo. En cambio, el término  $\delta n_r (v_r - \Delta v)$  será positivo si se añade reactivo  $r$  ( $\delta n_r > 0$ ) y negativo si se elimina ( $\delta n_r < 0$ ). Debe tenerse en cuenta que, de acuerdo con (a2.2),  $v_r - \Delta v > 0$ .

En el caso de que añadamos reactivo  $r$ , el cociente de la expresión (a2.5) es evidentemente positivo y, desde un punto de vista cualitativo, podemos escribir la ecuación (a2.5) en la forma abreviada.  $dx_r = (+)d\xi$ .

Si eliminamos reactivo  $r$ , el numerador de la expresión (a2.5) es la suma de una cantidad finita positiva,  $v_r n_t - n_r \Delta v$ , y de una negativa infinitesimal,  $\delta n_r (v_r - \Delta v)$ . La suma será también siempre positiva y, por tanto, también en este caso se tendrá  $dx_r = (+)d\xi$ .

El hecho de que  $dx_r = (+)d\xi$  indica que la variación de la fracción molar del reactivo  $r$  tiene el mismo signo que  $d\xi$ . Por tanto, si el equilibrio se desplaza hacia la izquierda,  $d\xi < 0$ ,  $x_r$  disminuye; mientras que si lo hace hacia la derecha,  $d\xi > 0$ ,  $x_r$  aumenta.

**Caso 2.-** Un razonamiento análogo para un producto  $r$ , permite escribir, haciendo uso de las expresiones (a2.3) y (a2.4), la ecuación (a2.5) abreviadamente como  $dx_r = (-)d\xi$  (producto de un factor negativo por la diferencial del grado de avance). Por tanto, la variación de la fracción molar del producto  $r$  será opuesta a la variación del grado de avance; es decir, si el equilibrio se desplaza hacia la izquierda ( $d\xi < 0$ ) la fracción molar  $x_r$  aumenta; mientras que si se desplaza hacia la derecha ( $d\xi > 0$ ) la fracción molar  $x_r$  disminuye.

Teniendo en mente las conclusiones del apartado 6, vemos que

- Si añadimos reactivo  $r$ :  $eq \leftarrow \rightarrow d\xi < 0 \xrightarrow{dx_r=(+)d\xi} x_r \downarrow$
- Si eliminamos reactivo  $r$ :  $eq \rightarrow \rightarrow d\xi > 0 \xrightarrow{dx_r=(+)d\xi} x_r \uparrow$
- Si añadimos producto  $r$ :  $eq \rightarrow \rightarrow d\xi > 0 \xrightarrow{dx_r=(-)d\xi} x_r \downarrow$
- Si eliminamos producto  $r$ :  $eq \leftarrow \rightarrow d\xi < 0 \xrightarrow{dx_r=(-)d\xi} x_r \uparrow$

En las líneas anteriores se observa claramente cómo en aquellas situaciones en las que, desde la óptica del número de moles, se incumple la ley de compensación, no se observa dicho incumplimiento cuando se analiza desde la óptica de las fracciones molares.