

DEL INCOLORO AL ROJO A TRAVÉS DEL EQUILIBRIO

Kira Padilla

PARA SABER, ...

El estudio de las propiedades químicas de la materia ha entretenido durante siglos a los químicos del mundo. Las investigaciones realizadas en este campo durante el siglo XVIII, en particular los trabajos hechos por Black, Cavendish, Priestley y Lavoisier, dieron como resultado tanto la identificación de nuevos elementos químicos, como el desarrollo de la teoría atómica (Shkhashiri, 1985).

De estas propiedades, el estudio del equilibrio químico ha sido de fundamental importancia en la predicción de la dinámica de las reacciones químicas. Gracias a los avances adquiridos en este terreno se han podido, por ejemplo, optimizar los procesos industriales al evitar la formación de productos secundarios no deseados y al mejorar la calidad y pureza de nuestra materia terminal.

Entendemos por equilibrio químico el estado en el que un sistema en equilibrio mecánico, no tiende a sufrir un cambio espontáneo de su estructura interna, tal como una reacción química o transferencia de materia de una parte del sistema a otra (difusión o solución), aún cuando este proceso se llevase a cabo de manera muy lenta (Zemansky, 1981).

Con frecuencia se observa que al efectuarse una reacción química, la mezcla de reactivos no reacciona totalmente para formar los productos y, después de un tiempo, las concentraciones de aquéllos no disminuyen más. Esto se debe a que el equilibrio, no es una condición estática de los sistemas, es un estado dinámico en el cual el proceso contrario (productos \rightarrow reactivos) se lleva a cabo con la misma velocidad. (Brown, 1987.)

El equilibrio químico regula los procesos de oxidación-reducción en los que la reacción se debe a pérdida o ganancia de electrones; los de precipitación, que consiste básicamente en la formación de sustancias sólidas a partir de líquidos en disolución; aquellos en los que se tienen reacciones entre complejos o compuestos de coordinación; en los que se efectúan reacciones

de formación y descomposición de compuestos iónicos generados por interacción de cargas eléctricas, y aún aquéllos en los que se efectúan cambios de fase o en el estado de agregación.

De esta manera, el equilibrio en cualquiera de sus acepciones, determina el estado estable al que tiende toda reacción, y cualquier definición debe establecerse en función del instante en el que la velocidad de formación de los productos es igual a la velocidad de transformación de éstos en los reactivos que los generaron. Por lo tanto, las condiciones que rigen el equilibrio se basan en criterios fundamentalmente dinámicos, ya que una vez alcanzado este momento, las reacciones se suceden sin interrupción, de forma simultánea y a igual velocidad.

Uno de los principios fundamentales a partir del cual se desarrolló el concepto de equilibrio químico es la llamada Ley de Acción de Masas, enunciada por Peter Waage en 1844. Esta ley establece que para procesos reversibles, el cociente entre el producto de las concentraciones de las especies resultantes de la reacción y las concentraciones de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es una cantidad que presenta un valor constante para cada temperatura. En lenguaje químico, esto quedaría expresado para una reacción



como

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

donde K_c es la llamada constante de equilibrio.

Esta ley es susceptible de interpretarse en función de las velocidades de reacción (v) mediante,

$$v_1 = k_1 [A] [B] \text{ y } v_2 = k_2 [C] [D]$$

donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad en uno y otro sentido. En el equilibrio,

Facultad de Química,
UNAM

Recibido:
5 de febrero de 1993

Aceptado:
1 de marzo de 1993

$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$$

y la constante de equilibrio para la reacción, quedaría expresada como:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

Analizando la ecuación anterior, el tener valores de K_c grandes, es indicativo de que el equilibrio de la reacción se desplazó a la formación de productos y, con base en este análisis, lo inverso se cumple. En consecuencia, la constante de equilibrio es el parámetro que nos indica el momento en el cual el equilibrio se alcanza.

Los valores de K_c para una reacción química dada, se pueden calcular si se conocen las concentraciones en el equilibrio de los reactivos y productos que participan en la reacción, mismas que se obtienen por mediciones experimentales directas. De manera alternativa, la concentración de equilibrio se puede calcular si se conocen las concentraciones de las sustancias con las que empieza la reacción y las concentraciones en equilibrio de al menos una de las especies.

El valor de esta constante no depende de las concentraciones iniciales de los reactivos ni de las concentraciones de los productos; depende de la temperatura y de la presión a las que se efectúe la reacción química. Los desplazamientos del equilibrio debidos a cambios de estas variables están regidos por el principio de Le Chatelier (1884) en el que se afirma que un sistema en equilibrio, cuando se somete a una alteración inducida por una causa externa genera un desplazamiento destinado a contrarrestar la modificación fisicoquímica.

Experimentalmente, el tratar de identificar tanto los puntos de equilibrio que alcanzan las reacciones químicas, como los desplazamientos de éste al variar la temperatura o la presión es un trabajo por demás interesante y vale la pena incursionar en él.

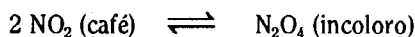
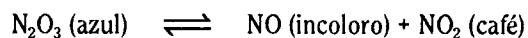
EXPERIMENTAR

El trabajo experimental en el terreno del equilibrio químico se ha desarrollado fundamentalmente con sistemas gaseosos. En particular, los equilibrios que se establecen entre los óxidos de nitrógeno se pueden estudiar en función de la temperatura y de la presión de manera rápida y sencilla en el laboratorio. De éstos, el óxido de nitrógeno (IV) (monómero, NO_2) y el tetraóxido de dinitrógeno (dímero, N_2O_4) destacan por una característica muy particular: en estado gaseoso, el NO_2 existe siempre como una mezcla en equilibrio de dimerización con el N_2O_4 , representado en la siguiente ecuación (Shakhashiri, 1985),



El NO_2 tiene un punto de fusión de -11.2°C y un punto de ebullición de 21.2°C y en estado gaseoso presenta un color café rojizo. El estado sólido está compuesto exclusivamente de N_2O_4 , mientras que tanto

el líquido como el gaseoso se componen de una mezcla de NO_2 y N_2O_4 . El N_2O_4 sólido es incoloro cuando está puro; sin embargo, las impurezas pueden imprimirle un color azul verdoso principalmente por la formación de N_2O_3 que es azul y que a temperaturas superiores a su punto de fusión (-100.1°C) presenta el siguiente equilibrio de disociación (Bailar, 1975):



En fase gaseosa, el N_2O_3 se encuentra totalmente disociado como se evidencia por el color café del NO_2 , particularmente arriba de la temperatura de ebullición del N_2O_4 (21.3°C).

El desplazamiento del equilibrio al mover la temperatura o la presión, responde al principio de Le Chatelier y la constante de equilibrio en el sentido de la dimerización queda expresada, según la ley de acción de masas como:

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Debido a que el dióxido de nitrógeno gaseoso tiene un color café rojizo mientras que su dímero es un gas incoloro, la cantidad de NO_2 en la mezcla puede medirse por la intensidad del color marrón en el recipiente de reacción. De tal forma, es fácil observar los distintos estados de equilibrio que presenta el sistema al variar la temperatura o la presión de la mezcla gaseosa.

El NO_2 se produce mediante una reacción de óxido-reducción entre el cobre (0) y el ácido nítrico concentrado (debido a la gran toxicidad del NO_2 , deben extremarse precauciones), la disposición del equipo se puede observar en la figura 1. El producto se recibe en un tubo perfectamente seco, para evitar contaminación con agua, colocado boca abajo; por desplazamiento del aire del interior se observa cómo se va llenando con un gas de color café rojizo: la intensidad del color es una medida de la concentración.

Una vez lleno el tubo se sumerge en baños a distintas temperaturas para observar el desplazamiento del equilibrio, debe permitirse que los tubos permanezcan dentro de los baños el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio térmico. Las temperaturas seleccionadas para realizar el experimento fueron las siguientes: temperatura de ebullición del agua en la ciudad de México (92°C), temperatura de ebullición de la acetona (56°C), temperatura de la mezcla frigorífica hielo-acetona-sal (-12°C) y por último, la temperatura de sublimación del CO_2 (-78.5°C).

Los resultados que se obtienen son evidentes a simple vista (ver portada). En la primera temperatura, el color del tubo es marrón intenso, lo que nos indica una alta concentración del NO_2 ; en los dos intermedios se observa un desplazamiento del equilibrio hacia la formación del dímero que es incoloro, porque la inten-

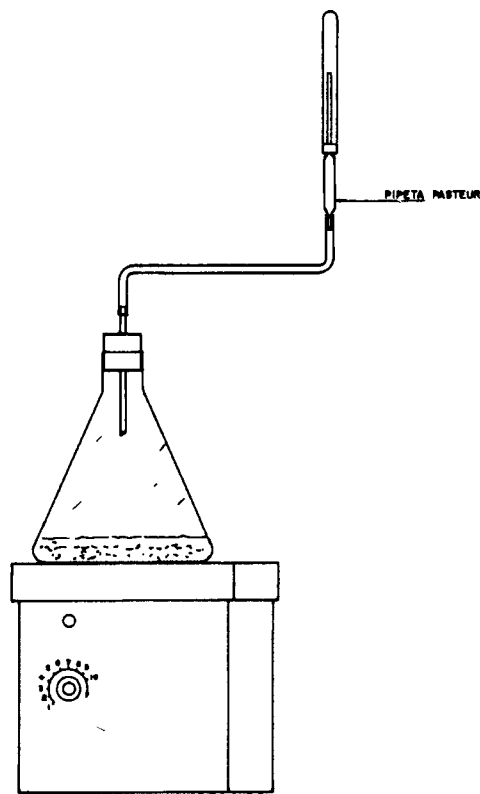


Figura 1. Representación esquemática del equipo usado en la obtención de NO₂.

El color del color disminuye en el primero de ellos y más fuertemente a la temperatura de la mezcla frigorífica. Por último, se observa una decoloración total y puntos de un sólido azul-verdoso que indican la presencia de N₂O₃ en el sistema.

Los cálculos teóricos de la constante de equilibrio y la fracción mol de N₂O₄ a estas temperaturas se presentan en la tabla 1.

Este equilibrio puede explicarse también con base en la formación y rompimiento simultáneos de los enlaces entre las moléculas (figura 2). En la formación

Tabla 1. Datos obtenidos de cálculos teóricos sobre la constante de equilibrio y la fracción mol de N₂O₄

T (K)	K _p	x _{N₂O₄}
373.16	0.068661	0.060593
329.16	0.807258	0.345648
298.16	7.092	0.688436
273.16	58.59937	0.877621
261.16	186.4151	0.929391
194.68	1504005	0.999185

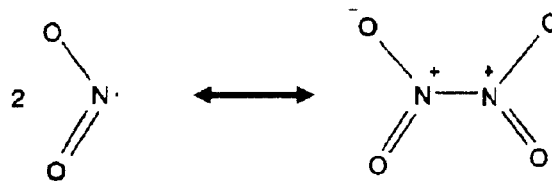


Figura 2. Reacción de dimerización.

del dímero se forma un enlace N–N y, como en toda formación de enlace se libera energía (reacción exotérmica). La producción del monómero, por otro lado, implica el rompimiento de ese mismo enlace, proceso que requiere de energía (reacción endotérmica). Con base en esto y congruente con el principio de Le Chatelier, un aumento de temperatura de este sistema desplazará el equilibrio en la dirección de formación de NO₂.

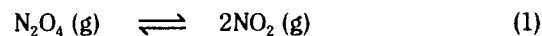
La explicación de los diferentes colores de las sustancias involucradas tiene su base en lo siguiente: se sabe que el NO₂ es una molécula planar con un electrón desapareado, lo que indica que es un radical. La existencia de este electrón tiene como consecuencia que el gas absorba en el espectro de luz del visible por excitación del mismo observándose el color café. Ahora bien, el N₂O₄ al no tener electrones desapareados por excitar, no absorbe longitudes de onda en el visible y es por esto el color incoloro (Greenwood, 1984).

Y SIMILAR

Para simular computacionalmente el equilibrio químico entre los óxidos N₂O₄ y NO₂ sería necesario considerar las características detalladas de la interacción entre las partículas del sistema, así como los mecanismos de disociación y dimerización que controlan el proceso de conversión entre ellas.

Esto resulta muy complicado y fuera del alcance de lo que podemos manejar eficazmente haciendo uso de una computadora personal. Es por ello que hemos decidido centrar nuestro análisis en la representación de las predicciones termodinámicas del efecto que tienen los cambios en la temperatura y la presión sobre el desplazamiento del equilibrio químico.

En la sección EXPERIMENTAR estudiamos el proceso



Supongamos que en el sistema de interés existe inicialmente un mol de N₂O₄, del cual una fracción α se ha disociado al alcanzar el equilibrio. Esto es, se tienen ahora 2α moles de NO₂ y quedan $(1 - \alpha)$ moles de N₂O₄. En estas circunstancias, el número total de moles de partículas, N , se obtiene sumando las cantidades anteriores, $N = (1 + \alpha)$, y las fracciones mol de cada especie resultan:

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \quad \text{y} \quad x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad (2)$$

Para una mezcla de gases como ésta, la constante de equilibrio se expresa en términos de las presiones parciales de las diversas especies y en el equilibrio de los óxidos de nitrógeno adquiere la forma:

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4})} \quad (3)$$

Como la presión parcial de cada gas se define como el producto de su fracción mol por la presión total P , la constante de equilibrio puede reescribirse de la siguiente manera:

$$K_p = \frac{(x_{\text{NO}_2}P)^2}{(x_{\text{N}_2\text{O}_4}P)} = \frac{4\alpha^2P}{(1-\alpha^2)} \quad (4)$$

Vemos entonces que bastaría determinar α experimentalmente a una cierta presión para obtener la constante de equilibrio K_p que corresponde a esa temperatura. Por ejemplo, cuando $T = 25^\circ\text{C}$ (ó 298.15 K , pues recordemos que $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$), la constante de equilibrio para la disociación del N_2O_4 resulta $K_p = 0.1410$, lo que señala que en tales condiciones no es un proceso muy favorecido.

Es interesante despejar α de la relación (4), de donde

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{(K_p + 4P)}} \quad (5)$$

Si la presión total P tiende a 0, esta expresión nos dice que α tiende a 1, lo que está de acuerdo con el principio de Le Chatelier que predice el predominio de la especie que ocupa más volumen (NO_2). Si por el contrario, $P \rightarrow \infty$, se ve que $\alpha \rightarrow 0$, y la dimerización es el proceso favorecido.

Este análisis se enriquece mucho cuando se considera el efecto de los cambios de temperatura sobre el valor de la constante de equilibrio K_p . Puede demostrarse que este efecto depende del valor del calor de reacción ΔH° que le corresponda a cada reacción química en particular, y si la cantidad total de energía liberada o absorbida no cambia con la temperatura, la constante de equilibrio K_p a una temperatura T puede estimarse haciendo uso de la expresión siguiente:

$$K_p = K_p^\circ \exp\left(-\Delta H^\circ \frac{1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (6)$$

donde K_p° es la constante de equilibrio en un estado de referencia a una temperatura T_0 , y R es la constante de los gases ($R = 8.3143\text{ J/mol}\cdot\text{K}$). De nuevo vemos que esta relación satisface el principio de Le Chatelier: si la temperatura de trabajo T es mayor que T_0 , la constante de equilibrio K_p será mayor que K_p° si y sólo si

$\Delta H^\circ > 0$, esto es, si la reacción es endotérmica. Por el contrario, cuando el proceso es exotérmico, se favorece a bajas temperaturas.

En el caso que nos interesa, la disociación del N_2O_4 es un proceso endotérmico al cual le corresponde un calor de reacción $\Delta H^\circ = 57\,200\text{ J/mol}$. De ahí que la formación de NO_2 predomine al aumentar la temperatura.

Las relaciones (5) y (6) pueden combinarse para estudiar el efecto de la presión y la temperatura sobre el desplazamiento del equilibrio químico entre los óxidos de nitrógeno. Si la presión es fija, utilizamos la ecuación (6) para obtener K_p a cada temperatura y después calculamos α haciendo uso de la relación (5). Si la temperatura es el parámetro que mantenemos constante, la constante de equilibrio que corresponda se obtiene de nuevo de (6), y la ecuación (5) nos permite analizar las variaciones de α al cambiar la presión total. El primer procedimiento fue utilizado para construir el programa en BASIC que se anexa, donde se estudia la evolución de la fracción mol de N_2O_4 como función de la temperatura (en Kelvin). De manera similar podríamos generar un programa de computadora para analizar el comportamiento frente a variaciones de presión.

El despliegue en la pantalla (ver figura 3 y portada)

PROGRAMA PARA EQUILIBRIO QUÍMICO A PRESIÓN CONSTANTE

```

DIM x(200),y(200)
INPUT "A qué presión deseas trabajar ";P
REM "Instrucciones para la representación gráfica"
SCREEN 1
WINDOW (120,-0.5)-(620,1.5)
LINE (190,0)-(374.15,0): LINE (190,0)-(190,1)
LINE (399.7,-.01)-(585,1.01),,B
a$="EQUILIBRIO ENTRE NO2 Y N2O4"
LOCATE 1,8: PRINT USING "\
";a$
b$="A PRESION CONSTANTE"
LOCATE 2,12: PRINT USING "\
";b$
LOCATE 6,1: PRINT USING "\
";"Xn2o4"
LOCATE 22,7: PRINT USING "\
";"P="
LOCATE 22,9: PRINT USING "###.##";P;
LOCATE 20,21: PRINT USING "\
";"T"
LINE (400,-0.1)-(415,-0.17),2,BF
LOCATE 21,26: PRINT USING "\
";"NO2"
LINE (400,-0.27)-(415,-0.34),3,BF
LOCATE 23,26: PRINT USING "\
";"N2O4"
REM "Cálculo de Xn2O4 como función de la temperatura"
N=50
ko=0.1410:Dho=57200
R=8.3143:Tro=298.15
FOR T=190 TO 374.15
k=ko*exp((-Dho/R)*(1/T-1/Tro))
alf=SQR(k/(k+4*P))
Xx=(1-alf)/(1+alf)
n2o4=int(N*Xx)
FOR i=1 TO N
PSET (x(i),y(i)),0
IF i>n2o4 THEN c=2 ELSE c=3
x(i)=400+184*RND: y(i)=RND
PSET (x(i),y(i)),c
NEXT i
PSET (T,Xx),1
NEXT T
END

```

EQUILIBRIO ENTRE NO_2 Y N_2O_4
A PRESIÓN CONSTANTE

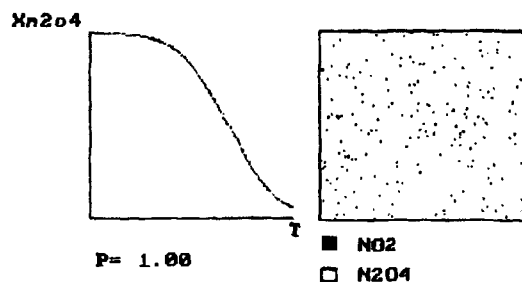


Figura 3.

al correr el programa muestra la gráfica del comportamiento de la fracción $X_{\text{N}_2\text{O}_4}$ y una representación esquemática del sistema químico donde, dado un número total de partículas N , se señala la fracción que correspondería a cada especie. El trabajo sobre él hace más claras las implicaciones del principio de Le Chatelier, y permite predecir las condiciones experimentales más adecuadas para hacer evidente el efecto de la temperatura en el desplazamiento del equilibrio químico. Modificando los parámetros que caracterizan a la reacción (ΔH° , K_p° a T_0) el programa puede adecuarse para representar el comportamiento de otros procesos de dimerización-disociación que también sean accesibles desde el punto de vista experimental, y así realizar comparaciones que clarifiquen el efecto real de todos los parámetros involucrados.

QUIMOTRIVIA-REJECTA

La faceta humana de la ciencia

José L. Córdova F.
Departamento de Química, UAM-I

WERNER HEISENBERG, en una ponencia intitulada "Ley natural y estructura de la materia" apunta:

"La búsqueda de lo Uno, de la fuente última de la comprensión, ha sido probablemente el origen tanto de la religión como de la ciencia. Pero el método científico, desarrollado en los siglos XVI y XVII, estimuló el interés por los detalles verificables experimentalmente, lo cual condujo a la ciencia por un sendero diferente. No es sorprendente que esta actitud produjera un conflicto entre la ciencia y la religión cuando una regularidad en un detalle (tal vez un detalle muy importante) pareció contradecir el cuadro general y la forma de referirse a los hechos en las enseñanzas de la religión. [...] Si es verdad que la armonía de una sociedad se establece mediante su relación con el Uno —no importa en qué términos nos refiramos a él— entonces se puede entender fácilmente que una contradicción aparente entre un detalle científico bien establecido y la manera aceptada de tratar lo Uno, sea un problema serio.

El gran éxito del método científico, del ensayo y el error, excluye hoy día cualquier definición de la verdad que no resista los estrictos criterios de este método. Al mismo tiempo, es un hecho bien establecido en ciencias sociales que el equilibrio interno de una sociedad depende, al menos en cierto grado, de la relación común con lo Uno. Por lo tanto difícilmente puede olvidarse la búsqueda de lo Uno.

[...] en lo tocante a estos problemas podemos

aprovechar el progreso de la ciencia moderna sobre todo aprendiendo cuán prudentes debemos ser con el lenguaje y con el significado de las palabras. [...]

En la física atómica hacemos uso de un lenguaje matemático sumamente elaborado que satisface cualquier criterio de claridad y precisión. Al mismo tiempo, nos damos cuenta de que no podemos describir de manera inequívoca los fenómenos atómicos en ningún lenguaje ordinario. Tratar de eludir la dificultad restringiéndonos al uso del lenguaje matemático, sería una conclusión precipitada. Ésta no es una salida, puesto que no sabemos en qué grado ese lenguaje matemático es aplicable a los fenómenos. [...] Esta situación arroja alguna luz sobre la tensión entre el método científico y la relación de una sociedad con el Uno (el principio fundamental subyacente a los fenómenos). Parece obvio que esta última relación no puede y no debe describirse en un lenguaje preciso y sumamente elaborado, cuya aplicación a la realidad puede ser muy limitada. Para este fin sólo sirve el lenguaje natural que todo el mundo puede entender.

[Quizás] el lenguaje de las imágenes, las metáforas y los símiles constituyan la única vía de acercarnos al Uno desde regiones más vastas. Si la armonía de una sociedad depende de la interpretación común del Uno, el lenguaje de los poetas podría ser más importante que el de los científicos.

85



Oficina: Akzo Chemicals, S.A. de C.V.
Insurgentes Sur 1106-7
03720 México, D.F.
Tels. 559.75.11 y 559.85.44
Fax 559.40.07 Telex 1761204 Hexame

Planta: Km 20.7 Carr. México-Texcoco
Los Reyes La Paz, Edo. México
Tels. 855.29.10 y 855.28.11
Fax. 855.58.48

PERTENECE AL GRUPO :

AKZO CHEMICALS, B.V.
HOLANDA

AKZO CHEMICALS, INC.
U.S.A.

**FABRICANTE DE ESPECIALIDADES QUIMICAS
DE ALTA TECNOLOGIA
PARA LAS INDUSTRIAS**

De Plásticos y Polimerización

Peróxidos Orgánicos
Percarbonatos
Azo Compuestos
Pigmentos Dispersados para Poliester
Película Separadora
Persulfato de Potasio y Amonio

De Pinturas y Tintas

Octoatos metálicos
Naftenatos y linoleatos
Agentes Antinata
Biocidas

De Resinas

Acido Fumárico
Iniciadores de Polimerización
Catalizadores de Cobalto

De Aditivos para Alimentos

Acido Fumárico Soluble
Blanqueadores de Harina

CONTROL ESTADISTICO DE CALIDAD - SERVICIO TECNICO