

LA NAVAJA DE OCKHAM* Y LOS CÁLCULOS TERMODINÁMICOS

Salvador Pérez Cárdenas

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Instituto Politécnico Nacional

aspcardenas@hotmail.com

Adelina Rosas Mercado

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Instituto Politécnico Nacional

Fabián David Martínez Valdés

Instituto Politécnico Nacional

Fad2030@prodigy.net.mx

Resumen

Las propiedades termodinámicas involucradas en el equilibrio químico, particularmente la entalpía y la energía libre de Gibbs, son propiedades de estado, es decir, son funciones que sólo dependen del estado inicial y del estado final del proceso considerado y no del camino o trayectoria que se siga para pasar de uno al otro. En consecuencia, al plantear la trayectoria adiabática que un sistema reaccionante pueda seguir, pueden imaginarse varias trayectorias; sin embargo, si los estados inicial y final de todas ellas son los mismos, el cambio de entalpía o de energía libre de Gibbs deberá necesariamente ser el mismo, independientemente de la trayectoria considerada. El caso isotérmico, es decir, cuando la reacción ocurre a una temperatura que se mantiene constante, está ampliamente tratado en muchos textos termodinámicos. El caso adiabático (y el llamado cuasiadiabático) suele ser tratado, si acaso, muy superficialmente. En este ensayo se tratará con una mayor profundidad el caso del equilibrio en las reacciones químicas que ocurren en reactores que operan adiabáticamente.

Palabras clave: Ockham, reacción adiabática, avance de reacción, trayectoria de reacción.

En 1864, los noruegos Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) y su amigo y cuñado Peter Waage (1833-1900), plantearon los principios de lo que se conoce ahora como Equilibrio Químico, con su célebre Ley de Acción de Masas:

$$K = \frac{[P_1] \cdot [P_2] \cdots}{[R_1] \cdot [R_2] \cdots}$$

donde K es la Constante de Equilibrio Químico y $[X_i]$ la concentración de cada producto (P) y reactivo (R) que participan en una reacción química.

Actualmente, con la ayuda de los nuevos conceptos de la termodinámica química, la expresión anterior ha tomado una forma mucho más formal:

$$K = \frac{\prod [a_i]^{v_i}}{\prod [a_i]^{v_i}}$$

donde, desde luego, el numerador se refiere a los productos y el denominador a los reactivos y a_i es la actividad de cada uno de ellos elevado a su correspondiente coeficiente estequiométrico (v_i).

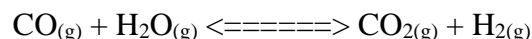
Se ha establecido que la constante de equilibrio es solamente función de la temperatura y guardan entre sí una relación del tipo:

$$\ln K = A + \frac{B}{T}$$

que a su vez, se relaciona con la energía libre de Gibbs normal de reacción mediante la expresión:

$$\Delta G_R^0]_T = -RT \ln K$$

Sea la reacción



ocurre en un reactor que opera a 1 atmósfera y que se encuentra aislado térmicamente.

Suponiendo que los reactivos se alimentan en proporción estequiométrica a 500K, ¿cuáles serán la temperatura y la composición de la mezcla gaseosa cuando se alcanza el equilibrio?

Para la reacción considerada se sabe que:

$$\ln K = \frac{4750}{T} - 4.5565$$

donde la temperatura deberá estar en kelvin.

El dilema de la trayectoria

En el caso de la reacción planteada, un análisis de la ecuación para el cálculo de la constante de equilibrio revela que si la temperatura aumenta, el valor de K disminuye y viceversa, es decir, la reacción es exotérmica. Entonces, la trayectoria “real” del proceso adiabático puede plantearse en la forma que se expresa en la Figura 1.

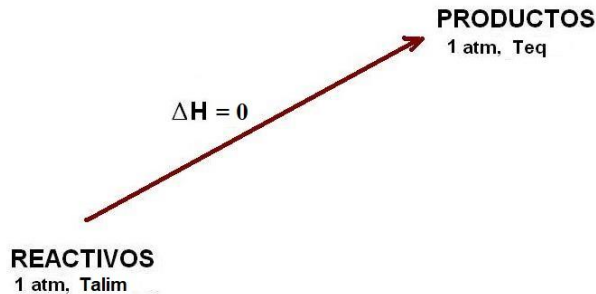


Figura 1. Trayectoria real del proceso adiabático

donde T_{alim} es la temperatura a la cual se alimentan los reactivos al reactor y T_{eq} es la temperatura a la cual se alcanza el equilibrio.

Como la operación del reactor es adiabática (el reactor está aislado térmicamente), por lo tanto de él no puede salir ni entrar energía como calor; entonces el cambio de entalpía total del proceso deberá ser nula: $\Delta H = 0$. Desde luego, hay muchas trayectorias posibles para pasar del estado inicial, al estado final.

Análisis de dos posibles trayectorias

Se procederá ahora a analizar termodinámicamente un par, de entre todas las posibles trayectorias, con un doble propósito: primero, demostrar que ambas son equivalentes y, segundo, determinar si alguna de ellas tiene alguna ventaja sobre la otra.

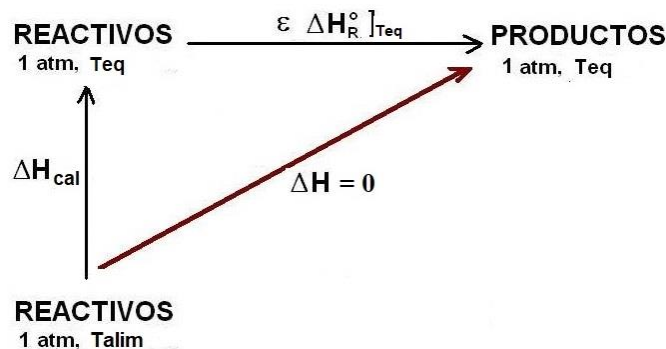


Figura 2. Trayectoria I

Esta primera trayectoria “inventada” plantea que, en un primer paso, los reactivos, que aún no reaccionan, son calentados hasta la T_{eq} (son calentados porque la reacción, al ser exotérmica, libera energía que no puede abandonar el sistema y por lo tanto eleva la temperatura del mismo); en un segundo paso, la reacción ocurre a la T_{eq} con avance ξ correspondiente a esa temperatura. La suma de las energías involucradas en esos dos pasos debe ser nula ($\Delta H = 0$), ya que, siempre de acuerdo con la trayectoria inventada, la energía liberada por la reacción es íntegramente usada por los reactivos para calentarse.

Se harán ahora los cálculos numéricos correspondientes. Para esta reacción se cuenta con la siguiente información:

$$\ln K = \frac{4750}{T} - 4.5565$$

y las capacidades caloríficas medias y las entalpías de formación normales a 298 K de los componentes involucrados son:

Gas	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
$\bar{C}_{P_i}^0$ (cal/molK)	6.965	8.023	8.874	6.890
$\overline{\Delta H_{f_i}^0}]_{298}$ (cal/mol)	-26,416	-57,798	94,052-	0

Balace de materia:

Gas	Moles en equilibrio	Fracción mol en equilibrio
CO	$1 - \xi$	$(1 - \xi)/2$
H ₂ O	$1 - \xi$	$(1 - \xi)/2$
CO ₂	ξ	$\xi/2$
H ₂	ξ	$\xi/2$
Total	2	1

De acuerdo con este balance de materia y dado que:

$$K = \frac{\prod [a_i]^{v_i}}{\prod [a_i]^{v_i}} = \frac{\prod [y_i]^{v_i}}{\prod [y_i]^{v_i}} \cdot P^{\Delta n_R}$$

Entonces:

$$K = \frac{\xi_{eq}^2}{(1 - \xi_{eq})^2}$$

de donde:

$$\xi_{eq} = 1 - \frac{1}{\sqrt{K}}$$

Balace de Energía:

De acuerdo con la trayectoria considerada en este caso:

$$\Delta H_{cal} = \int_{500}^{Teq} \sum^R n_i \bar{C}p_i^0 dT = 14.988(Teq - 500)$$

Por otro lado:

$$\Delta \bar{H}_R^0]_{Teq} = \Delta \bar{H}_R^0]_{298} + \int_{298}^{Teq} \Delta Cp_R^0 dT = -9838 + 0.776(Teq - 298) \therefore$$

$$\Delta \bar{H}_R^0]_{Teq} = -10,069.2 + 0.776Teq$$

Y entonces, la línea del balance de energía, obtenida del balance de materia quedará:

$$\xi_{op}(0.776Teq - 10,069.2) + 14.998(Teq - 500) = 0 \therefore$$

$$\xi_{op} = \frac{7,494 - 14.988Teq}{0.776Teq - 10,069.2}$$

Y entonces, con las ecuaciones propuestas pueden calcularse, a diferentes temperaturas (mayores a 500K): K , ξ_{eq} y ξ_{op}

T (K)	K	ξ_{eq}	ξ_{op}
500	140.4	0.9156	0
600	28.81	0.8136	0.1561
700	9.298	0.6721	0.3146
800	3.981	0.4988	0.4759
900	2.057	0.3027	0.6398

Graficando ξ_{eq} y ξ_{op} vs T (K):

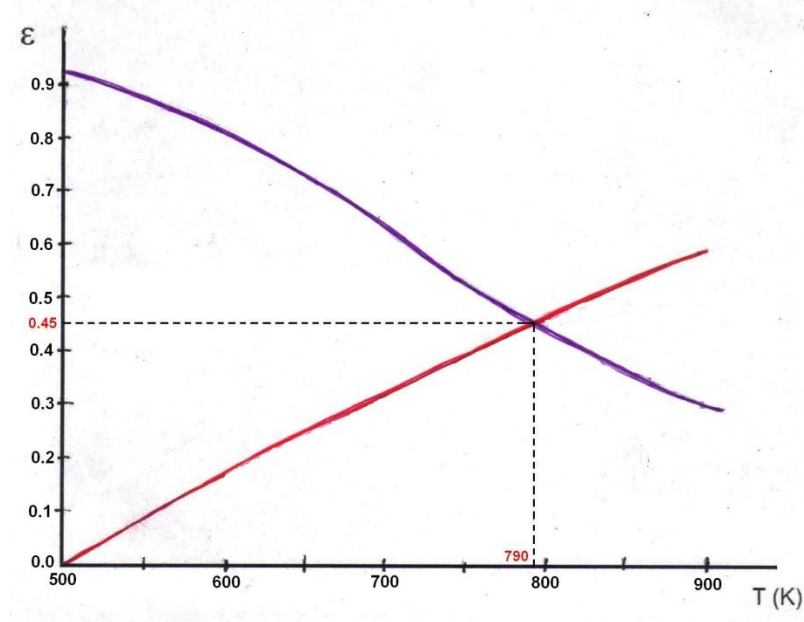


Figura 3. Gráfica de ξ_{eq} y ξ_{op} vs T (K):

De la gráfica se desprende que:

$$T_{eq} = 790 \text{ K}, \xi = 0.45$$

Y, al sustituir en la columna para la fracción mol del balance de materia, se tiene que:

$$y_{CO_2} = 0.225$$

Trayectoria II:

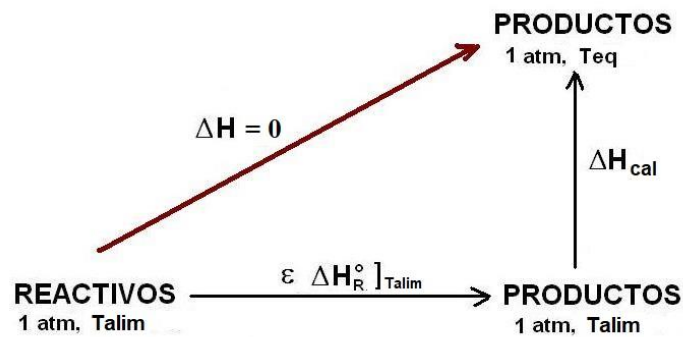


Figura 4. Trayectoria II

Esta segunda trayectoria es formalmente equivalente a la anterior, pero tiene un par de inconvenientes que vale la pena ponderar: el primero es que en este caso se está suponiendo que la reacción ocurre a la temperatura a la que los reactivos son alimentados, lo que conceptualmente no es muy congruente; el segundo inconveniente es que, para calcular la ΔH_{cal} (cambio de entalpía de calentamiento de los productos), habrá que plantearlo en función del balance de materia completo en la condición de equilibrio.

La trayectoria I es entonces más económica desde el punto de vista operativo y, tal vez, un poco más congruente conceptualmente hablando, que la trayectoria II.

Se procederá ahora a hacer los cálculos numéricos correspondientes a esta segunda trayectoria para comprobar, sin lugar a dudas que las dos trayectorias son equivalentes en lo que se refiere a los resultados numéricos.

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{cal} &= \int_{500}^{T_{eq}} \sum_i^P n_i \bar{C}_{p_i}^0 dT = \int_{500}^{T_{eq}} [(8.874 + 6.890)\xi + (6.965 + 8.023)(1 - \xi)] dT \\
 &= \int_{500}^{T_{eq}} [15.764\xi + 14.988(1 - \xi)] dT \\
 &= \int_{500}^{T_{eq}} (14.988 + 0.776\xi) dT \\
 &= (14.988 + 0.776\xi)(T_{eq} - 500) \\
 &= 14.988T_{eq} + \xi(0.776T_{eq} - 388) - 7494
 \end{aligned}$$

Por otro lado:

$$\Delta H_R^0]_{500} = \Delta H_R^0]_{298} + \int_{298}^{500} \Delta C_R^0 dT = -9838 + 0.776(500 - 298) = -9681.25 \text{ cal/mol}$$

Y entonces, la línea de operación quedará:

$$\begin{aligned}
 0 &= \xi_{op} \Delta H_R^0]_{500} + \Delta H_{cal} \\
 &= -9681.25\xi_{op} + 14.988T_{eq} \\
 &\quad + \xi_{op}(0.776T_{eq} - 388) - 7494 \\
 &= 14.988T_{eq} + \xi_{op}(0.776T_{eq} - 10069.2) - 7494
 \end{aligned}$$

De donde:

$$\xi_{op} = \frac{7494 - 14.988T_{eq}}{0.776T_{eq} - 10069.2}$$

Que es exactamente la misma ecuación de la línea de balance de energía de la trayectoria I y, en consecuencia, conducirá al mismo resultado.

El balance de materia

El balance de materia (y también el de energía), debe mantener una congruencia interna con los demás conceptos involucrados en la solución de cualquier problema de equilibrio químico.

Supóngase que al reactor adiabático que se ha tratado en este trabajo, se alimentan 100 kmol/h de metanol. En casi todos los textos que tratan del equilibrio químico, el balance de materia hubiera sido planteado así:

Gas	Moles en equilibrio	Fracción mol en equilibrio
CO	$100 - \xi$	$(100 - \xi)/200$
H ₂ O	$100 - \xi$	$(100 - \xi)/200$
CO ₂	ξ	$\xi/200$
H ₂	ξ	$\xi/200$
Total	200	1

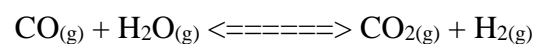
Y entonces el resultado para ξ habría estado entre 0 y 100 kmol/h (de hecho 45 kmol/h). ¿Y si la alimentación hubiera sido 10⁶ kmol/h? La respuesta sería 450,000 kmol/h.

¿No sería más simple hacer el balance tomando como base 1 mol de CO alimentado? Si lo que importa es la producción horaria de CO₂, ésta podría calcularse finalmente mediante una simple proporción.

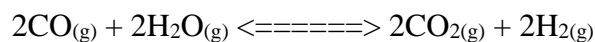
Pero hay otra razón para optar por la base de cálculo propuesta: todas las cantidades termodinámicas usadas en el modelo matemático que lleva a la solución, usan *implícitamente* esa base.

La $\Delta H_R^0 \Big|_{298}$, $\Delta H_R^0 \Big|_{500}$, ΔC_{pR}^0 , $\sum n_i C_{p_i}^0$, etc., se calcularon tomando como base una mol de CO.

Además, se nos enseña en los cursos de termodinámica química que, para la reacción como la aquí analizada, escrita así:



la constante de equilibrio es K, pero si se plantea así:



la constante de equilibrio de esta última reacción será entonces el cuadrado de la de la reacción anterior: $K_2 = K^2$, dado que la ΔG_R^0 será el doble para la última con respecto de la primera.

Por las razones expuestas, es mucho más congruente y simple, como regla general, tomar como base de los cálculos de balance de materia (y de energía) un mol del reactivo limitante (desde luego, en el ejemplo aquí desarrollado no hay un reactivo limitante, ya que los reactivos se alimentan en proporción estequiométrica, pero el argumento sigue siendo válido).

La *Navaja de Ockham* puede y debe ser el criterio dominante en cualquier secuencia de cálculos como los aquí descritos, porque adoptarlo permite una mayor congruencia conceptual y hacer más simple el proceso de cálculo.

*William of Ockham (c. 1280/1288 – 1349), fraile franciscano, filósofo y lógico inglés. Se le conoce principalmente por la *Navaja de Ockham*, un principio metodológico llamado también **principio de economía** o **principio de parsimonia**, según el cual: *en igualdad de condiciones, la explicación más sencilla suele ser la más probable*. Cabría decir que, en igualdad de circunstancias, la solución más simple (más ‘económica’), es preferible a cualquier otra; o bien que, cuando dos teorías en igualdad de condiciones tienen las mismas consecuencias, la teoría más simple es preferible a la más compleja.

Referencias bibliográficas

Bowden, S. T. (1954). "A Corrected Guldberg Rule". *Nature*. 174 (4430): 613.
Bibcode:1954Natur.174.613B. doi:10.1038/174613b0.

Pérez Cárdenas, S. (2017, Segunda edición). *Fundamentos de Termodinámica II*. Ciudad de México: documento en revisión.