

## CÁLCULO DE LA ENTALPÍA DE REACCIÓN POR UN MÉTODO MATRICIAL

**José G. Mares M.**

**Iliana C. Muñoz P.**

Departamento de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad de Sonora

**Francisco Arturo Montoy N.**

**Abraham R. Martín G.**

Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora

### Resumen

*Desde el punto de vista práctico, es esencial conocer si en una reacción específica hay absorción o desprendimiento de calor; esto es, su entalpía de reacción ( $\Delta H_r^\circ$ ), así como también en qué proporción. Esto con la finalidad de ayudar a su remoción o de suministrar el que sea necesario. Asimismo, es importante el estudio de los principios termodinámicos para evaluar los cambios energéticos que ocurren en los sistemas químicos sin la necesidad de recurrir a la experimentación. Recientemente se ha reportado un método de álgebra matricial para el cálculo de la  $\Delta H_r^\circ$ . En este trabajo se desarrolló un programa de computadora en ambiente Windows, que calcula en forma sencilla y con gran precisión el  $\Delta H_r^\circ$  usando dicho método matricial. Este programa ofrece la ventaja de resolver fácil y rápidamente incluso sistemas de ecuaciones complejos, que por el método convencional podrían resultar casi imposibles de resolver y por supuesto, calcular  $\Delta H_r^\circ$  que no pueden obtenerse experimentalmente.*

### Introducción

La base de muchos cálculos termoquímicos es la ley de Hess, que se conoce también como ley de la suma del calor constante [1]. Este principio hace factible calcular los calores de muchas reacciones, cuya medición directa (en el laboratorio) no es posible o deseable realizar [2].

Dado que H (entalpía) e igualmente su diferencia,  $\Delta H$ , es una función del estado del sistema [6] y por lo tanto independiente de la trayectoria entre los estados inicial y final [3], el calor desprendido o absorbido en una reacción dada debe ser el mismo sin importar la manera particular en que se verifica; es decir, el calor de reacción es función de los estados inicial y final del sistema pero no intervienen el número de etapas entre reactivos y productos [2]. De éstos conceptos se deriva la ley de Hess: “El calor liberado o absorbido en una reacción química será el mismo, independientemente si el proceso se efectúa en una etapa o en una serie de etapas” [5].

La posibilidad de calcular entalpías de reacción a partir de otras reacciones se deriva del hecho de que los datos termoquímicos pueden ser tratados algebraicamente. El método convencional para el cálculo de la entalpía de reacción es con frecuencia mentalmente tedioso y consume mucho tiempo. Las ecuaciones termoquímicas deben ser manipuladas y modificadas antes de sumarlas. Se inspecciona el tipo de reactivos y productos de las ecuaciones propuestas para proceder a multiplicar o dividir los coeficientes por algún factor y, de ser necesario, a cambiar la dirección de la(s) ecuación(es) respetando las reglas algebraicas que gobiernan estas manipulaciones.

Recientemente se ha publicado el uso del álgebra matricial para el cálculo de entalpías de reacción [1]. Éste método probó ser fácilmente asimilado por los estudiantes y de aplicabilidad

directa tanto en el campo de la química como para tratamientos termodinámicos y en cinética química.

Las reacciones químicas pueden ser representadas en forma lineal como:

$$0 = \sum_{i=1}^n \nu_i C_i$$

donde  $\nu_i$  representa los coeficientes estequiométricos que acompañan a cada sustancia que participa en la reacción. Serán positivos para los productos y negativos para los reactivos.  $C_i$  son las fórmulas moleculares de las n sustancias involucradas en la reacción.

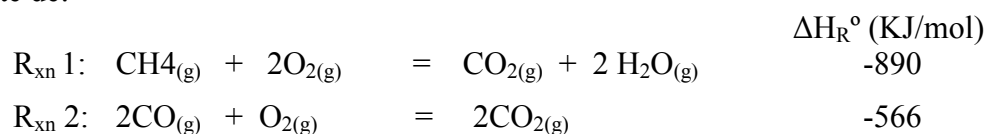
Esta ecuación constituye la base para la construcción de la matriz inicial, A, y la matriz solución, B, que el programa utiliza para calcular la entalpía de la reacción. El proceso de cálculo incluye la obtención de una matriz transpuesta de A,  $A^t$ ; enseguida se obtiene el producto de la matriz  $A^t$  por A. Una tercera etapa calcula el inverso de la matriz  $A^t \cdot A$  multiplicada por  $A^t$ . Finalmente, este último producto se multiplica por la matriz B para obtener el  $\Delta H^\circ$  de reacción buscado.

### Materiales y métodos

Se utilizó el procesador Excel como hoja electrónica para los cálculos preliminares y se construyó un programa de computadora con interacción dinámica utilizando como compilador el Visual Studio 6.0.

### Resultados y discusión

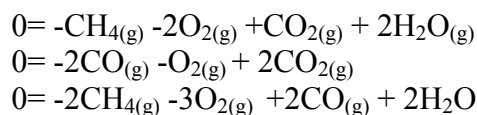
La construcción de la matriz A y la matriz solución (matriz B) inicia con la representación lineal de cada reacción química del sistema de ecuaciones dadas; supongamos que el sistema consiste de:



Reacción cuyo  $\Delta H_R^\circ$  es buscada:



La representación lineal de cada ecuación es:



Para el sistema propuesto se obtiene la matriz A y para la ecuación problema la matriz B:

	R <sub>xn</sub> 1	R <sub>xn</sub> 2
CH <sub>4(g)</sub>	-1	0
O <sub>2(g)</sub>	-2	-1
CO <sub>2(g)</sub>	+1	-2
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	+2	0
CO <sub>(g)</sub>	0	-2

MATRIZ A

CH <sub>4(g)</sub>	-2
O <sub>2(g)</sub>	-3
CO <sub>2(g)</sub>	0
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	+2
CO <sub>(g)</sub>	+2

MATRIZ B

La siguiente secuencia muestra las operaciones que el programa realiza durante el cálculo del  $\Delta H_R$ .

A <sup>T</sup>					A <sup>T</sup> *A		Inv(A <sup>T</sup> *A)	
-1	-2	1	2	0	10	4	0.12	-0.05
0	-1	2	0	-2	4	9	-0.1	0.14

A continuación:

Inv[(A <sup>T</sup> *A)*A <sup>T</sup> ]				
-0.1	-0.2	0.01	0.24	0.11
0.05	0	0.22	-0.1	-0.2

Donde A<sup>T</sup> = Matriz A transpuesta, A<sup>T</sup>\*A = Matriz A<sup>T</sup> multiplicada por la matriz A e Inv=Matriz invertida.

Finalmente se obtiene:

$$X = \text{Inv}(A^T * A) * A^T * B = -1214 \text{ KJ/mol}$$

el valor de  $\Delta H_R^\circ$  de reacción buscado. En la pantalla se muestran además, los factores y operaciones que habrán de efectuarse a cada ecuación del sistema propuesto; para este ejemplo:

s1	2
s2	-1

Lo que significa que la R<sub>xn</sub> 1 debe multiplicarse por dos y la R<sub>xn</sub> 2 debe cambiarse su dirección. En algunos casos la solución indica cero, esto es, la ecuación no es necesaria para el cálculo del  $\Delta H_R^\circ$  y es precisamente en estos casos que el programa resulta de gran ayuda;

pretender por simple inspección detectar una ecuación innecesaria consume gran cantidad de tiempo.

### **Conclusiones**

El programa diseñado para el cálculo de  $\Delta H_R^\circ$  mediante álgebra matricial proporciona una forma sencilla y rápida de resolver sistemas de ecuaciones complejos que por los métodos convencionales podrían resultar abrumadores.

Este programa constituye una herramienta didáctica de gran utilidad que requiere de conocimientos mínimos del álgebra matricial sin perder de vista el objetivo inicial de la ley de Hess.

### **Bibliografía**

1. Khalil, M.I. 2000. Calculating Enthalpy of Reaction by Matrix Method. Journal of Chemical Education. 77(2):185
2. Maron, S.H. y C.F. Prutton. 1986. Fundamentos de Fisicoquímica. LIMUSA. México D.F.
3. Atkins, P.W. 1991. Fisicoquímica. Addison-Wesley Iberoamericana. EUA.
4. Levine, I. 1978. Fisicoquímica. Mc Graw-Hill. Bogotá Colombia.
5. Chang, R. Fisicoquímica con Aplicaciones a Sistemas Biológicos.
6. Castellan, G. W. 1987. Fisicoquímica. Addison-Wesley Latinoamericana. Delaware EUA.