

# Equilibrio químico



Características generales

Equilibrio en fase gaseosa

Equilibrio en fase condensada

Influencia de la presión y la temperatura

## Características generales

La reacción química alcanza **espontáneamente** el equilibrio

El estado de equilibrio **no depende del sentido** en que haya operado la reacción para alcanzarlo

El estado de equilibrio **es dinámico**. Las velocidades a las que transcurre la reacción en ambos sentidos son iguales en el equilibrio

Las **propiedades macroscópicas** del sistema se mantienen **constantes** mientras la reacción permanezca en equilibrio

# Características generales

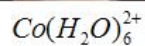
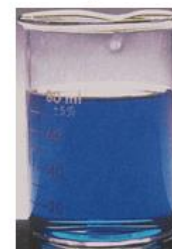
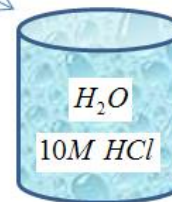
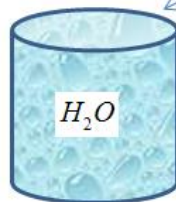
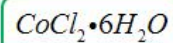
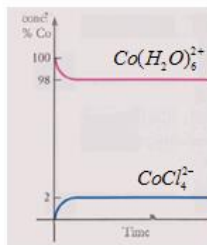
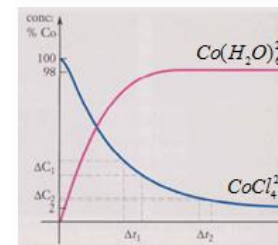


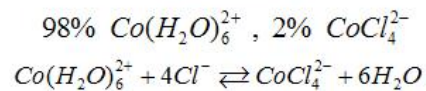
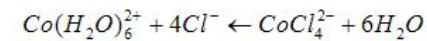
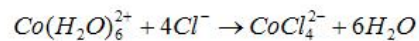
Ilustración de algunas de estas características



HCl

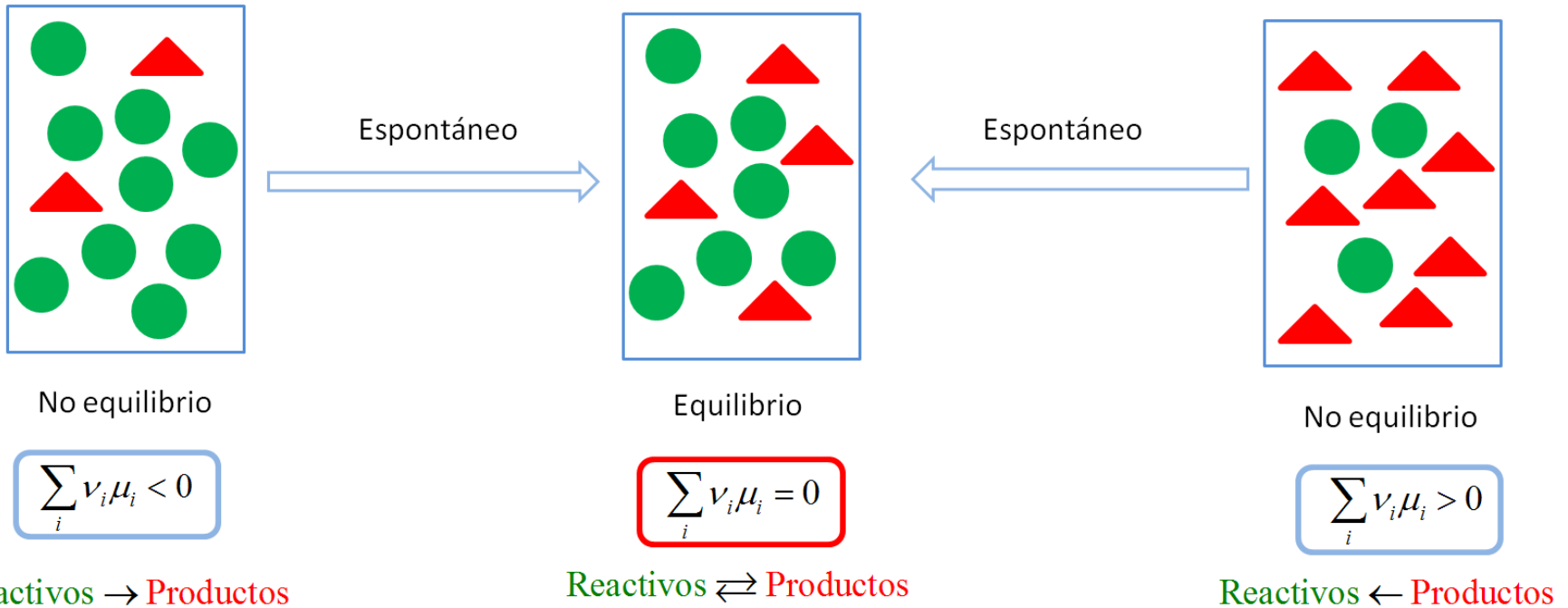


H<sub>2</sub>O



## Características generales

La evolución de la reacción y su equilibrio se describen a partir de:



$$\Delta G_r = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i v_i \mu_i$$

Los  $\mu_i$  ( y  $\Delta G_r$  ) van variando conforme se va desplazando la reacción

## Equilibrio químico

Características generales



Equilibrio en fase gaseosa

Equilibrio en fase condensada

Influencia de la presión y la temperatura

# Equilibrio en fase gaseosa

## Expresión de $\Delta G_r$ para una reacción entre gases ideales

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P_i / P^\circ)$$

Estado estándar

Gas ideal puro  
 $P^\circ = 1 \text{ bar}$ ,  $T$

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \sum_i \nu_i RT \ln(P_i / P^\circ)$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \Delta G_r^\circ(T)$$

Energía de Gibbs estándar de reacción

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln(P_i / P^\circ)$$

Propiedad:  $a \ln y = \ln y^a$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \sum_i \ln(P_i / P^\circ)^{\nu_i}$$

Propiedad:  $\ln y_1 + \ln y_2 + \dots + \ln y_n = \ln(y_1 y_2 \dots y_n) \rightarrow \sum_i \ln y_i = \ln \prod_i y_i$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \prod_i (P_i / P^\circ)^{\nu_i}$$

$\Delta G_r^\circ$  sólo depende de  $T$

# Equilibrio en fase gaseosa

La constante de equilibrio se define siempre a partir de  $\Delta G_r^0$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \prod_i (P_i / P^0)^{v_i}$$

Reactivos:  $v_i < 0 \Rightarrow v_i = -|v_i|$   
 Productos:  $v_i > 0 \Rightarrow v_i = |v_i|$

$$\prod_i (P_i / P^0)^{v_i} =$$

$$\frac{\prod_i^{\text{productos}} (P_i / P^0)^{|v_i|}}{\prod_i^{\text{reactivos}} (P_i / P^0)^{|v_i|}} = Q$$

Cociente de reacción

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

En el equilibrio :

$$\Rightarrow \Delta G_r = 0$$

$$\Rightarrow P_i = P_{i,eq}$$

$$Q = Q_{eq} =$$

$$\frac{\prod_i^{\text{productos}} (P_{i,eq} / P^0)^{|v_i|}}{\prod_i^{\text{reactivos}} (P_{i,eq} / P^0)^{|v_i|}} = K$$

Constante de equilibrio

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{Q}{K}$$

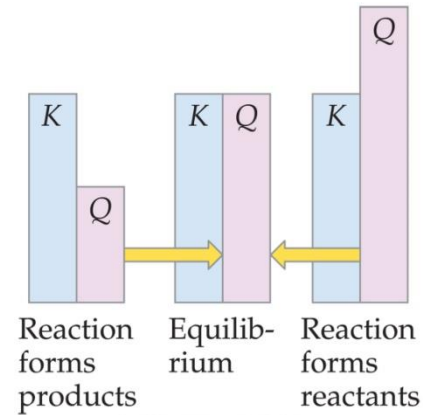
$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\Delta G_r^0 / RT}$$

$Q$  varía con  $\xi$ ,  $K$  sólo es aplicable en el equilibrio,  
 $P_i$  se sustituye por  $f_i$  en los gases reales

# Equilibrio en fase gaseosa

Basta **comparar  $Q$  con  $K$**  para saber hacia donde evoluciona la reacción



$$Q = \frac{\prod_i^{\text{productos}} (P_i / P^\circ)^{|v_i|}}{\prod_i^{\text{reactivos}} (P_i / P^\circ)^{|v_i|}}$$

$$K = e^{-\Delta G_r^\circ / RT}$$

$$Q < K$$

$$\Delta G_r < 0$$

Reactivos  $\rightarrow$  Productos

$$Q = K$$

$$\Delta G_r = 0$$

Reactivos  $\rightleftharpoons$  Productos

Equilibrio químico

$$Q > K$$

$$\Delta G_r > 0$$

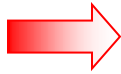
Reactivos  $\leftarrow$  Productos



# Equilibrio químico

Características generales

Equilibrio en fase gaseosa



Equilibrio en fase condensada

Influencia de la presión y la temperatura

## Equilibrio en fase condensada

### Diferencias con el tratamiento en fase gaseosa:

Los **potenciales químicos** se expresan en función de la **actividad**, en lugar de la fugacidad o la presión.

Los **estados estándar** dependen ahora de  **$P$  y  $T$** , de forma que la constante de equilibrio también depende de  **$P$  y  $T$** .

Se suele distinguir entre **disolvente y solutos**, lo que da lugar a diferentes escalas de concentración, estados estándar y constantes de equilibrio.

# Equilibrio en fase condensada

## Expresión de $\Delta G_r$ para una reacción en fase condensada

$$\Delta G_r = \sum_i v_i \mu_i$$

$$\mu_i = \mu_i^o(P, T) + RT \ln a_i$$

$$\Delta G_r = \sum_i v_i \mu_i^o + \sum_i v_i RT \ln a_i$$

$$\sum_i v_i \mu_i^o = \Delta G_r^o(P, T) \quad \text{Energía de Gibbs estándar de reacción}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \sum_i v_i \ln a_i$$

$\Delta G_r^o$  depende de  $P$  y  $T$

$$a \ln y = \ln y^a$$

Propiedades:  $\ln y_1 + \ln y_2 + \dots + \ln y_n = \ln(y_1 y_2 \dots y_n) \rightarrow \sum_i \ln y_i = \ln \prod_i y_i$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

Reactivos:  $v_i < 0 \Rightarrow v_i = -|v_i|$

Productos:  $v_i > 0 \Rightarrow v_i = |v_i|$

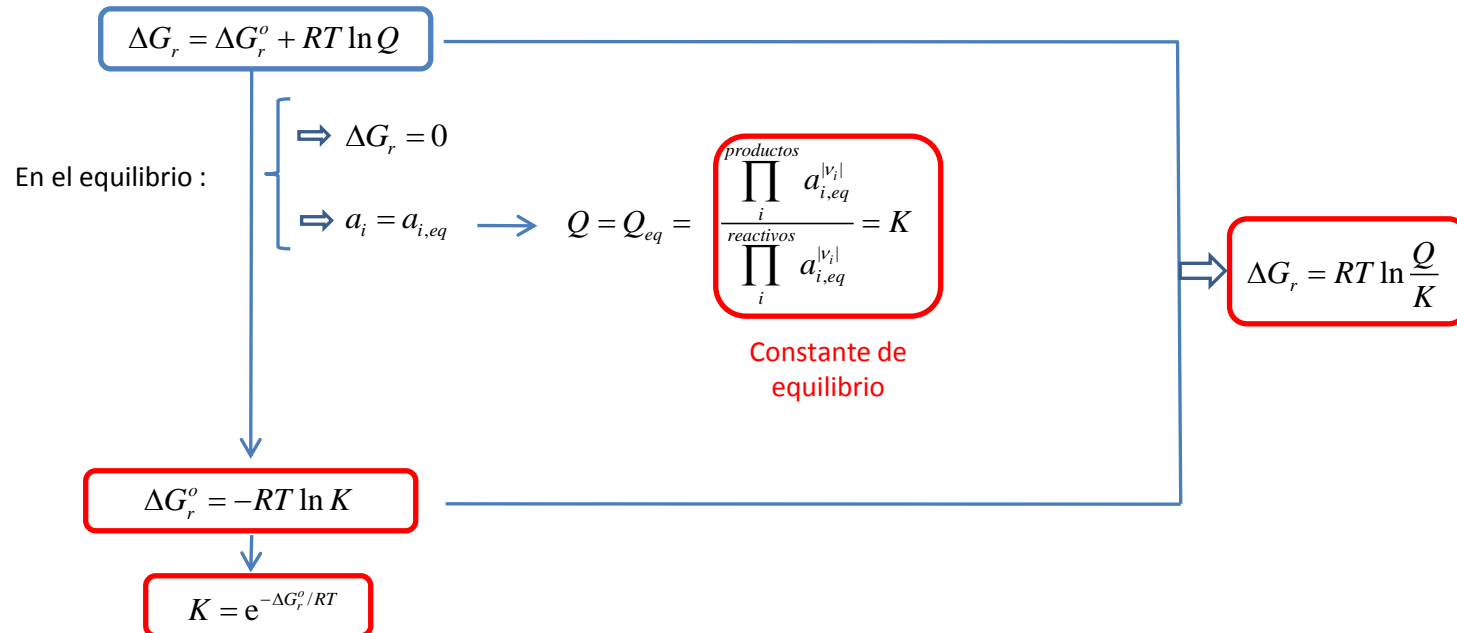
$$\prod_i a_i^{v_i} = \frac{\prod_{\text{productos}} a_i^{v_i}}{\prod_{\text{reactivos}} a_i^{v_i}} = Q$$

Cociente de reacción

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln Q$$

## Equilibrio en fase condensada

La constante de equilibrio se define a partir de  $\Delta G_r^0$



# Equilibrio en fase condensada

## La constante de equilibrio en una fase condensada homogénea

$$K = \frac{\prod_i^{\text{productos}} a_{i,eq}^{|v_i|}}{\prod_i^{\text{reactivos}} a_{i,eq}^{|v_i|}}$$

Convenio I

(Escala de fracción molar)

$$a_i = \gamma_i^x x_i$$

( $\gamma_i^x \rightarrow 1$  cuando  $x_i \rightarrow 1$ )

$$K = \frac{\prod_i^{\text{productos}} (\gamma_i^x x_{i,eq})^{|v_i|}}{\prod_i^{\text{reactivos}} (\gamma_i^x x_{i,eq})^{|v_i|}}$$

Convenio II

Disolvente (A)

(Escala de fracción molar)

$$a_A = \gamma_A^x x_A$$

( $\gamma_A^x \rightarrow 1$  cuando  $x_A \rightarrow 1$ )

Solutos (i)

(Escala de molalidad) (Escala de molaridad)

$$a_i = \gamma_i^m m_i / m^o \quad a_i = \gamma_i^c c_i / c^o$$

( $\gamma_i^m, \gamma_i^c \rightarrow 1$ , cuando  $x_A \rightarrow 1$ )

(Escala de molalidad)

$$K = \frac{\underbrace{(\gamma_A^x x_{A,eq})^{v_A}}_{\text{Disolvente}} \prod_i^{\text{productos}} (\gamma_i^m m_{i,eq} / m^o)^{|v_i|}}{\prod_i^{\text{reactivos}} (\gamma_i^m m_{i,eq} / m^o)^{|v_i|}}$$

(Escala de molaridad)

$$K = \frac{\underbrace{(\gamma_A^x x_{A,eq})^{v_A}}_{\text{Disolvente}} \prod_i^{\text{productos}} (\gamma_i^c c_{i,eq} / c^o)^{|v_i|}}{\prod_i^{\text{reactivos}} (\gamma_i^c c_{i,eq} / c^o)^{|v_i|}}$$

El disolvente es un reactivo  $\Rightarrow v_A < 0$   
 El disolvente es un producto  $\Rightarrow v_A > 0$   
 El disolvente no participa en la reacción  $\Rightarrow v_A = 0$

# Equilibrio en fase condensada

## Sistemas heterogéneos

Variación de la actividad de sólidos y líquidos puros con la presión:

El estado estándar de sólidos y líquidos puros se elige a la  $T$  de interés y a  $P = 1$  bar

Componente puro:

$$\mu_i^* = G_{m,i} \rightarrow d\mu_i^* = dG_{m,i}$$

$$dG_{m,i} = -S_{m,i}dT + V_{m,i}dP$$

$$d\mu_i^* = -S_{m,i}dT + V_{m,i}dP$$

Para una  $T$  constante

$$d\mu_i^* = V_{m,i}dP \quad (T = cte)$$

Estado estándar

$$(P^\circ = 1 \text{ bar}, T)$$
$$\mu^\circ(T)$$

Estado genérico

$$(P, T)$$
$$\mu(P, T)$$

Integrar desde

$$\int_{\mu^\circ}^{\mu} d\mu_i^* = \int_{P^\circ}^P V_{m,i}dP$$

$$\mu_i^* - \mu_i^\circ = \int_{P^\circ}^P V_{m,i}dP$$

$$\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT}$$

$$\ln a_i = \frac{1}{RT} \int_{P^\circ}^P V_{m,i}dP$$

# Equilibrio en fase condensada

## Sistemas heterogéneos

### Equilibrio sólido-gas

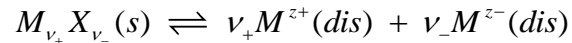


$$K = \frac{a_{CaO,eq} P_{CO_2,eq} / P^o}{a_{CaCO_3,eq}}$$

Si  $P \approx P^o$  :  $a_{CaO} = 1$  ,  $a_{CaCO_3} = 1$

$$K \approx \frac{P_{CO_2,eq}}{P^o}$$

### Equilibrio de solubilidad



$$K = \frac{(a_{M^{z+},eq})^{v_+} (a_{X^{z-},eq})^{v_-}}{a_{M_{v_+} X_{v_-},eq}}$$

Escala de molaridad para la especie en disolución

$$K = \frac{(\gamma_+ c_{+,eq} / c^o)^{v_+} (\gamma_- c_{-,eq} / c^o)^{v_-}}{a_{M_{v_+} X_{v_-},eq}}$$

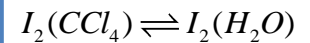
Si  $P \approx P^o$   $\rightarrow$   $a_{M_{v_+} X_{v_-}} = 1$

$$\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} = \gamma_{\pm}^v$$

$$K = \frac{\gamma_{\pm}^v c_{+,eq}^{v_+} c_{-,eq}^{v_-}}{(c^o)^v} = K_{ps}$$

Producto de solubilidad

### Equilibrio de reparto



$$K = \frac{a_{I_2(H_2O)}}{a_{I_2(CCl_4)}}$$

Escala de molaridad

$$K = \frac{\gamma_{I_2(H_2O)} c_{I_2(H_2O)}}{\gamma_{I_2(CCl_4)} c_{I_2(CCl_4)}} = K_r$$

Disolución diluida  $\gamma_{I_2(H_2O)} \rightarrow 1$   
 $\gamma_{I_2(CCl_4)} \rightarrow 1$

$$K \approx \frac{c_{I_2(H_2O)}}{c_{I_2(CCl_4)}}$$

Coefficiente de reparto

## Equilibrio químico

Características generales

Equilibrio en fase gaseosa

Equilibrio en fase condensada



Influencia de la presión y la temperatura



## Influencia de la presión y la temperatura

### Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^o}{RT}$$

Derivamos con respecto a T manteniendo P cte

Propiedad:  $d(1/x) = -dx/x^2$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta G_r^o}{RT^2} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G_r^o}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_r^o}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial G_{prod.}^o}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G_{react.}^o}{\partial T}\right)_P = -S_{prod.}^o + S_{react.}^o = -\Delta S_r^o$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta G_r^o}{RT^2} + \frac{\Delta S_r^o}{RT} = \frac{\Delta G_r^o + T\Delta S_r^o}{RT^2}$$

$$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T\Delta S_r^o$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_r^o}{RT^2}$$

Ec. de van't Hoff

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T^{-1}}\right)_P = -\frac{\Delta H_r^o}{R}$$

## Influencia de la presión y la temperatura

### Integración de la ecuación de van't Hoff

$$d \ln K = \frac{\Delta H_r^o}{RT^2} dT \quad , \quad P = \text{cte}$$

Integración:

$$\int_{K(T_1)}^{K(T)} d \ln K = \int_{T_1}^T \frac{\Delta H_r^o}{RT^2} dT$$

$$\int_{K(T_1)}^{K(T)} d \ln K = \int_{T_1}^T \frac{\Delta H_r^o}{RT^2} dT$$

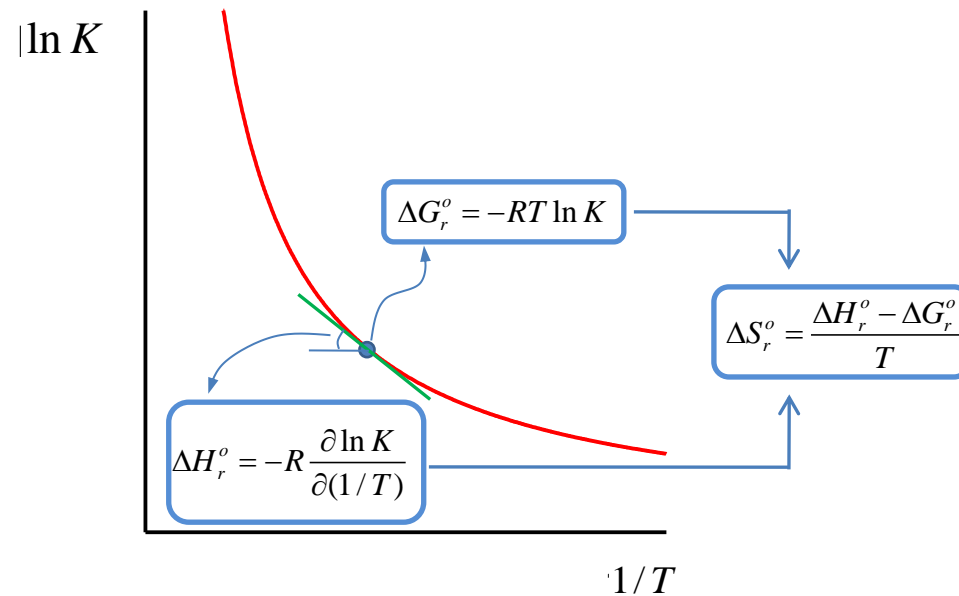
Si  $|T - T_1|$  es pequeño  $\Rightarrow \Delta H_r^o \approx \text{cte}$

Propiedad:  $\int \frac{dy}{y^2} = -\frac{1}{y}$

$$\ln K(T) = \ln K(T_1) - \frac{\Delta H_r^o}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \quad , \quad P = \text{cte}$$

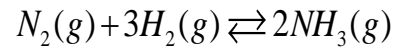
## Influencia de la presión y la temperatura

### Análisis de la variación de $K$ con $T$



# Influencia de la presión y la temperatura

## Límites de variación de $K$ con $T$



$T$  bajas

$$\Delta H_r^\circ \approx \text{cte}$$

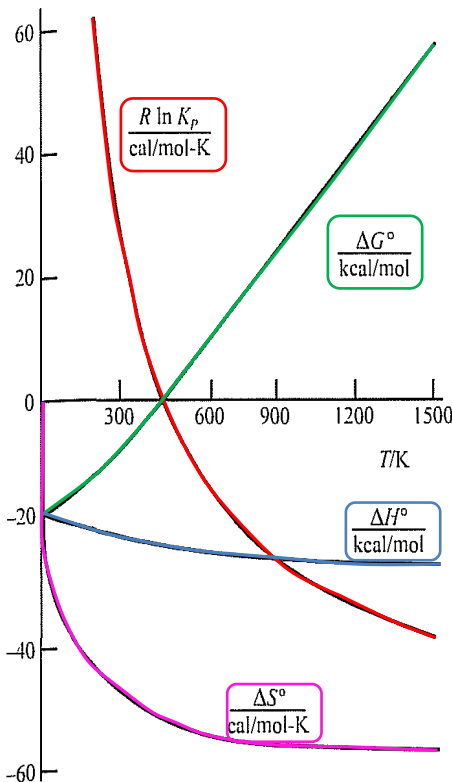
$$\Delta S_r^\circ \rightarrow 0 \text{ cuando } T \rightarrow 0$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ \approx \Delta H_r^\circ$$

$$R \ln K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{T}$$

$$R \ln K \approx -\frac{\Delta H_r^\circ}{T} \text{ (hipérbola)}$$



$T$  altas

$$\Delta H_r^\circ \approx \text{cte}$$

$$\Delta S_r^\circ \approx \text{cte}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

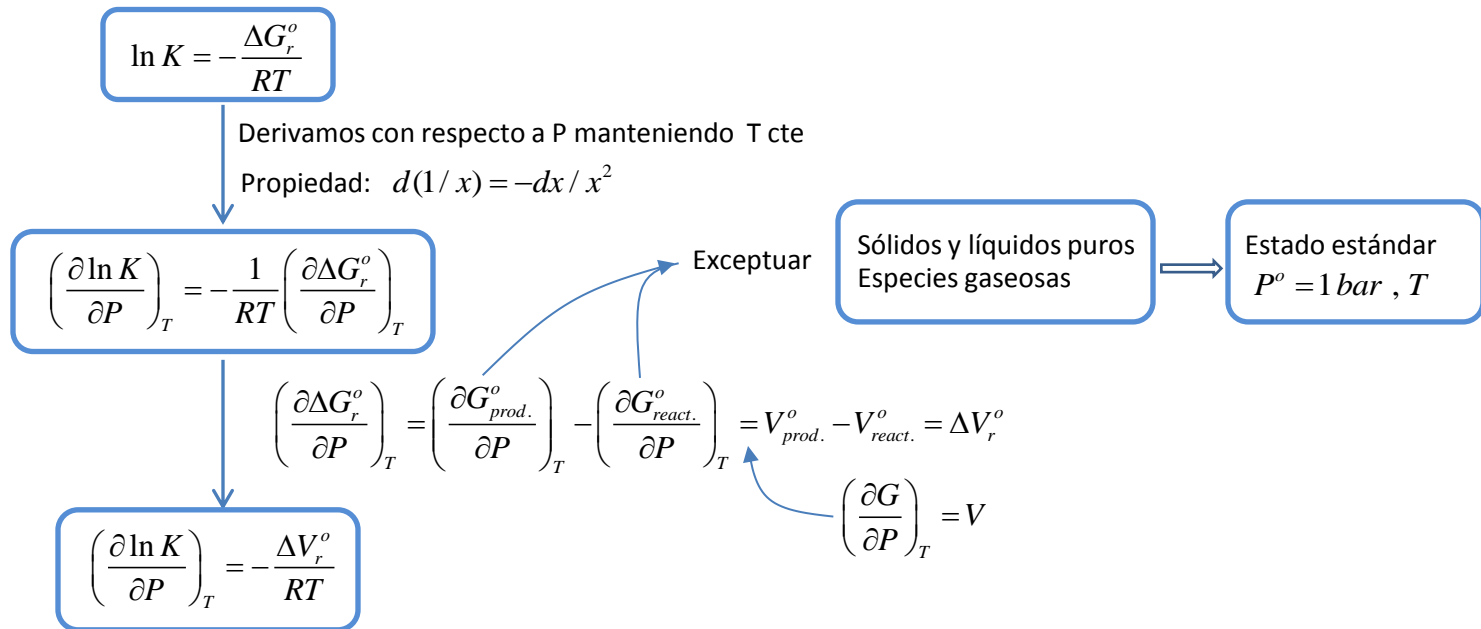
$$\Delta G_r^\circ \approx -T\Delta S_r^\circ$$

$$R \ln K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{T}$$

$$R \ln K \approx \Delta S_r^\circ \text{ (asíntota)}$$

# Influencia de la presión y la temperatura

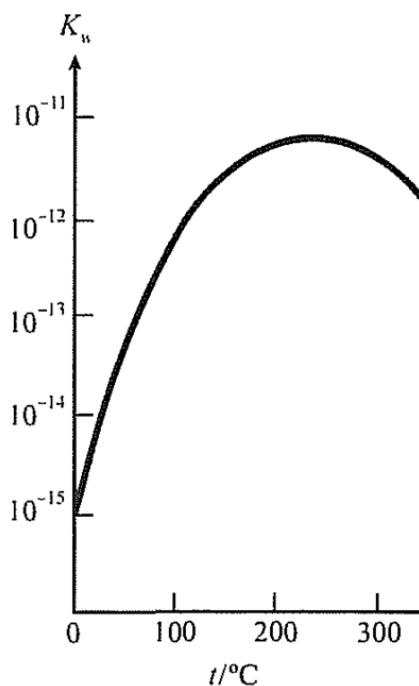
**$K$  varía con  $P$  cuando intervienen disoluciones en fases condensadas**



## Influencia de la presión y la temperatura

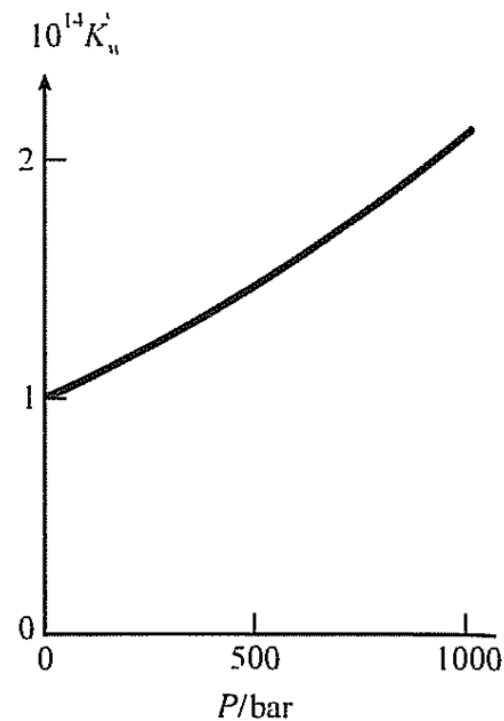
El efecto de la **presión** suele ser pequeño, mientras que el de la **temperatura** puede ser grande o pequeño.

Ejemplo, producto iónico del agua  $K_w$  :



$t(^{\circ}\text{C})$             0                            220    300

$\Delta H_w^{\circ}(\text{kJ mol}^{-1})$     60                            0    -100



## Apéndice: Equilibrio en fase gaseosa

En ocasiones se utiliza  $c_i$  en lugar de  $P_i (= c_i RT)$

$$K = \frac{\prod_i^{\text{productos}} (c_i RT / P^0)^{|v_i|}}{\prod_i^{\text{reactivos}} (c_i RT / P^0)^{|v_i|}} = \frac{\prod_i^{\text{productos}} (c_i / c^0)^{|v_i|}}{\prod_i^{\text{reactivos}} (c_i / c^0)^{|v_i|}} \frac{\prod_i^{\text{productos}} (c^0 RT / P^0)^{|v_i|}}{\prod_i^{\text{reactivos}} (c^0 RT / P^0)^{|v_i|}}$$

Definiendo:

$$K_c^0 = \prod_i (c_i / c^0)^{v_i} = \frac{\prod_i^{\text{productos}} (c_i / c^0)^{|v_i|}}{\prod_i^{\text{reactivos}} (c_i / c^0)^{|v_i|}}$$

$$K = \left( \frac{c^0 RT}{P^0} \right)^{\Delta v_i} K_c^0$$

El significado termodinámico ligado a  $\Delta G_r^0$  queda reservado a  $K$