

“FÍSICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”

Tema 10

Equilibrio químico

10.1 Condición de equilibrio químico y espontaneidad en las reacciones químicas

10.2 La constante de equilibrio termodinámica

10.3 Equilibrio químico en sistemas gaseosos

10.4 Influencia de la temperatura en la constante de equilibrio

10.5 Influencia de la temperatura y la presión sobre la composición de una mezcla en equilibrio

10.6 Estado de referencia bioquímico

10.7 Equilibrio de reacciones heterogéneas

- Trataremos de ver **hacia dónde evoluciona el sistema**, a partir de unas condiciones particulares, y cuál es la **composición**, una vez alcanzado el **equilibrio** -

Sea la reacción: $aA + bB \rightleftharpoons lL + mM$

Si a **T, P ctes**, se tiene una mezcla de n_A, n_B, n_L y n_M y se produce un cambio infinitesimal en la composición, debido a la reacción, el nuevo n° de moles será: $n_A + dn_A, n_B + dn_B, n_L + dn_L$ y $n_M + dn_M$. Las variaciones no son independientes, están relacionadas por los coeficientes estequiométricos:

$$-\frac{1}{a}dn_A = -\frac{1}{b}dn_B = \frac{1}{l}dn_L = \frac{1}{m}dn_M = d\xi$$

$\xi \equiv$ grado de avance de la reacción

Variación de G para el proceso es: $dG = \sum_i \mu_i dn_i$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_L dn_L + \mu_M dn_M = (-a\mu_A - b\mu_B + l\mu_L + m\mu_M) d\xi$$

Reordenando:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = (l\mu_L + m\mu_M - a\mu_A - b\mu_B) = \Delta G_R$$

Energía de Gibbs de reacción

Para cualquier reacción química:

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

La reacción evolucionará espontáneamente en el sentido en que disminuya G :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0$$

Condición de equilibrio químico (G mínima):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0$$

Los potenciales químicos de reactivos y productos son función de la composición.

a) REACCIÓN EN FASE GASEOSA:

$$\Delta G = l(\mu_L^0 + RT \ln f_L) + m(\mu_M^0 + RT \ln f_M) - a(\mu_A^0 + RT \ln f_A) - b(\mu_B^0 + RT \ln f_B)$$

Reordenando:

$$\Delta G = l\mu_L^0 + m\mu_M^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + RT \ln \frac{f_L^l f_M^m}{f_A^a f_B^b} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{f_L^l f_M^m}{f_A^a f_B^b}$$

$\Delta G^0 \equiv$ Energía de Gibbs estándar

Si el gas se comporta como ideal, las fugacidades se sustituyen por presiones parciales:

$$\Delta G \simeq \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_L^l p_M^m}{p_A^a p_B^b}$$

$$\Phi_i = \frac{f_i}{P x_i} = \frac{f_i}{P_i}$$

Para un gas ideal: $\phi_i \rightarrow 1$; para un gas no ideal: $\phi_i \neq 1$

b) REACCIÓN EN DISOLUCIÓN:

$$\Delta G = l\mu_L^* + m\mu_M^* - a\mu_A^* - b\mu_B^* + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} \simeq \Delta G^0 + RT \ln \frac{[L]^l [M]^m}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG varía con la composición y va cambiando al avanzar la reacción hasta hacerse cero \Rightarrow EQUILIBRIO:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_L)_{eq}^l (a_M)_{eq}^m}{(a_A)_{eq}^a (a_B)_{eq}^b} \simeq \Delta G^0 + RT \ln \frac{[L]_{eq}^l [M]_{eq}^m}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

ΔG^0 sólo depende de **T** y **P**

$$\frac{(a_L)_{eq}^l (a_M)_{eq}^m}{(a_A)_{eq}^a (a_B)_{eq}^b} = \exp(-\Delta G^0 / RT) = K \quad \curvearrowright \quad \mathbf{K \equiv K(T, P)}$$

K, constante a una **T** y **P** dadas, **constante de equilibrio**

$$K = \frac{(a_L)_{eq}^l (a_M)_{eq}^m}{(a_A)_{eq}^a (a_B)_{eq}^b} \simeq \frac{[L]_{eq}^l [M]_{eq}^m}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

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

Para reacciones en fase gaseosa, desarrollo análogo:

$$K = \frac{(f_L)_{eq}^l (f_M)_{eq}^m}{(f_A)_{eq}^a (f_B)_{eq}^b} \simeq \frac{P_{L,eq}^l P_{M,eq}^m}{P_{A,eq}^a P_{B,eq}^b} = K_P \quad \text{K} \equiv \text{K}(T)$$

Estado de referencia a $P = 1 \text{ bar}$

Si se puede suponer comportamiento ideal, se utiliza K_p en lugar de K .

Otras formas de la constante de equilibrio. Para una mezcla de gases ideales:

$$K_p = \frac{P_{L,eq}^l P_{M,eq}^m}{P_{A,eq}^a P_{B,eq}^b} = \frac{[L]_{eq}^l [M]_{eq}^m}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} (RT)^{(l+m-a-b)} = K_c (RT)^{\Delta\nu}$$

K_c es formalmente análoga a la constante de equilibrio

$$\Delta\nu = l+m-a-b$$

Recordando la Ley de Dalton para una mezcla de gases ideales: $P_i = P x_i$

$$K_p = \frac{P_{L,eq}^l P_{M,eq}^m}{P_{A,eq}^a P_{B,eq}^b} = \frac{x_{L,eq}^l x_{M,eq}^m}{x_{A,eq}^a x_{B,eq}^b} P^{(l+m-a-b)} = K_x P^{\Delta\nu}$$

- constante de equilibrio
- concentraciones iniciales
- estequiometría

se puede calcular la composición del equilibrio

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \Rightarrow \quad \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

Derivando respecto a la temperatura, a P cte:

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

introduciendo
**ecuación de Gibbs-
Helmholtz**

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}}$$

Isóbara de van 't Hoff

- Si en el ΔT considerado $\Delta H^\circ \approx \text{cte}$:
$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \text{cte}$$

- Si se integra entre T_1 y T_2 :
$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

a) EFECTO DE LA TEMPERATURA

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

Isóbara de van 't Hoff

- El signo de $\frac{\partial \ln K}{\partial T}$ depende del signo de ΔH°

- Reacción endotérmica, $\Delta H^\circ > 0$,
 K aumenta al aumentar T
el equilibrio se desplaza hacia la derecha
- Reacción exotérmica, $\Delta H^\circ < 0$,
 K disminuye al aumentar T
el equilibrio se desplaza hacia la izquierda

a) EFECTO DE LA PRESIÓN

- En general, **poco importante** en reacciones en las que sólo intervienen **sólidos y/o líquidos**
- En equilibrios gaseosos: $K \simeq K_p = K_x P^{\Delta \nu}$
 K independiente de $P \Rightarrow$ si cambia P , debe variar K_x para que K se mantenga constante
 - Si $\Delta \nu = 0$, $P^{\Delta \nu} = 1 \Rightarrow K_x$ no varía con P
 - Si $\Delta \nu > 0$, $P^{\Delta \nu}$ aumenta $\Rightarrow K_x$ debe disminuir al aumentar P , el equilibrio se desplaza hacia la izquierda
 - Si $\Delta \nu < 0$, $P^{\Delta \nu}$ disminuye $\Rightarrow K_x$ debe aumentar con P , el equilibrio se desplaza hacia la derecha

ΔG \equiv indica hacia dónde evoluciona espontáneamente una reacción, a unas T y P dadas

ΔG° \equiv indica la espontaneidad de una reacción

ΔG y ΔG° serán parecidos si se trabaja en condiciones próximas al estado de referencia

Estado de referencia bioquímico ($\Delta G^{\circ'}$): $[H^+] \approx 10^{-7}$ M, manteniendo los estados de referencias normales para las demás especies

Si tenemos una reacción: $aA + bB \rightleftharpoons lL + mM + xH^+$

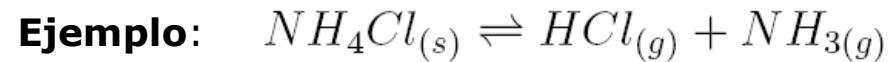
Relación entre ΔG° y $\Delta G^{\circ'}$ (lo que permite calcular K en un estado de referencia si se conoce en el otro):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[L]^l [M]^m [H^+]^x}{[A]^a [B]^b} = \Delta G^{\circ'} + RT \ln \frac{[L]^l [M]^m \left(\frac{[H^+]}{10^{-7}}\right)^x}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^{\circ'} + RT \ln (10^7)^x = \Delta G^{\circ'} + 16,1xRT$$

Si los $[H^+]$ estuviesen en los reactivos: $\Delta G^\circ = \Delta G^{\circ'} + RT \ln (10^{-7})^x = \Delta G^{\circ'} - 16,1xRT$

Una reacción heterogénea es aquella en la que **coexisten varias fases**



Dos fases:

- Una sólida: sustancia pura NH_4Cl
- Una gaseosa: mezcla de HCl y NH_3

$$K = \frac{f_{HCl}f_{NH_3}}{a_{NH_4Cl}}$$

- Suponiendo comportamiento ideal en fase gaseosa: $f_i \approx P_i$
- A la presión de 1 bar, la actividad de un sólido o un líquido puro es 1

$$K \simeq P_{HCl}P_{NH_3}$$

(en general cuando en un equilibrio participan sólidos y/o líquidos puros, sus actividades no aparecen de forma explícita en la expresión de la constante de equilibrio)