

Tema 7

Equilibrio Químico





Mecánico

Térmico

$$P_\alpha > P_\beta$$

$$\downarrow dV$$

$$P_\alpha = P_\beta$$

$$T_\alpha > T_\beta$$

$$\downarrow dq$$

$$T_\alpha = T_\beta$$

Equilibrio

Material

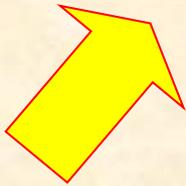
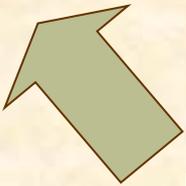
Equilibrio químico

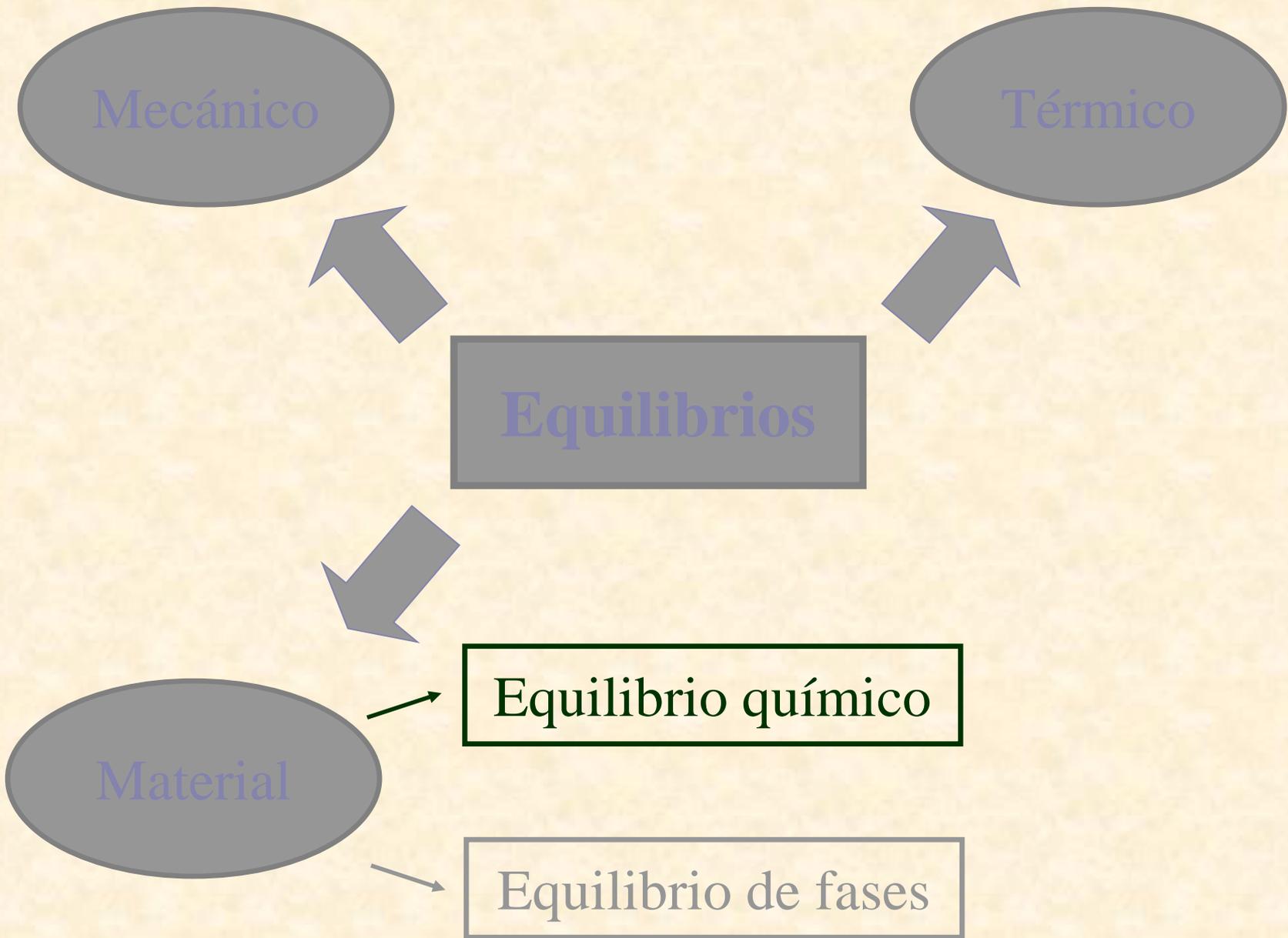
Equilibrio de fases

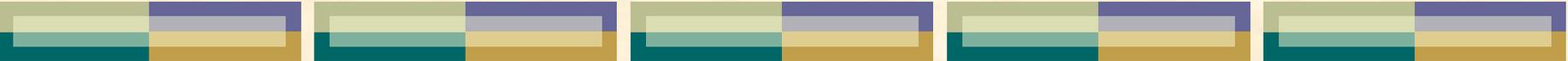
$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$$

$$\downarrow dn_i$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$







CONTENIDO

- 1.- Aspectos básicos del equilibrio químico.
 - 2.- Condición general del equilibrio químico.
 - 3.- Equilibrio químico en sistemas gaseosos ideales.
 - 4.- Equilibrios heterogéneos.
 - 5.- Variación de la constante de equilibrio con la temperatura.
 - 6.- Respuesta del equilibrio a un cambio de condiciones.
Principio de Le Châtelier.
- 



1 ASPECTOS BÁSICOS DEL EQUILIBRIO QUÍMICO.

Estado de equilibrio: estado en que la composición del sistema permanece constante en el tiempo.

Perspectiva cualitativa.

- Equilibrio dinámico.
 - Los sistemas evolucionan espontáneamente hacia un estado de equilibrio.
 - Las propiedades del estado de equilibrio son las mismas, independientemente de la dirección desde la que se alcanza.
- 

2 CONDICIÓN GENERAL DE EQUILIBRIO QUÍMICO.



$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j-1}} dn_1 \dots \leq 0$$

$$dG = -SdT + VdP + \underbrace{\sum_{i=1}^j \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}}_{\text{Potencial químico}} dn_i \leq 0$$

Potencial químico $\longrightarrow \mu_i$


$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \leq 0$$

Sistema cerrado,
una sola fase,
sólo W(PV)

Si estudiamos una reacción química a T y P constantes:



$$dn_i = \nu_i d\xi$$

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \left(\sum \nu_i \mu_i \right) d\xi \leq 0$$

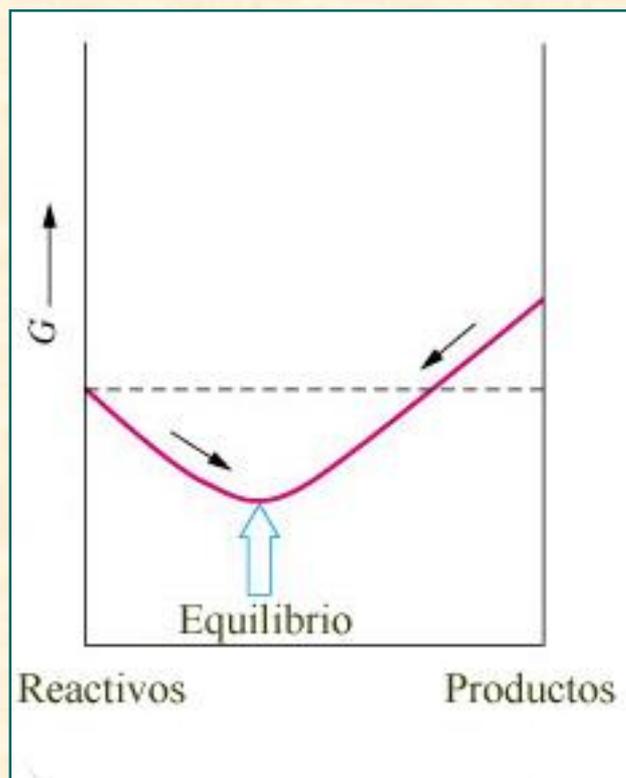
$$\boxed{\sum \nu_i \mu_i \leq 0}$$

Condición de espontaneidad-equilibrio
para reacciones químicas a T y P constantes
en sistemas cerrados, con sólo W(PV)



Perspectiva cualitativa

A P y T constantes, el sentido del cambio espontáneo es el sentido de la **disminución de G**.



$$\Delta G = \sum_{\text{prod}} G(\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} G(\text{reac})$$

Proceso espontáneo: $\Delta G < 0$

Inicio: $\Delta G < 0$ $\sum_{\text{prod}} G(\text{prod}) < \sum_{\text{reac}} G(\text{reac})$

Equilibrio: $\Delta G = 0$

$$\sum_{\text{prod}} G(\text{prod}) = \sum_{\text{reac}} G(\text{reac})$$

3 EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS GASEOSOS IDEALES.



$$\Delta G = \sum_{\text{prod}} G(\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} G(\text{reac}) = c\bar{G}_C + d\bar{G}_D - a\bar{G}_A - b\bar{G}_B$$

$$\bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = \mu$$

Para una sustancia pura el potencial químico es la energía de Gibbs molar

Para un gas ideal:

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

En mezcla de gases ideales:

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$



$$\sum \nu_i \mu_i = 0$$

Equilibrio químico, T y P constantes,
sistema cerrado, W(PV)

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0$$

En reacciones de gases ideales:

$$\Delta G = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + cRT \ln \frac{P_C}{P^0} + dRT \ln \frac{P_D}{P^0} - aRT \ln \frac{P_A}{P^0} - bRT \ln \frac{P_B}{P^0}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\left(\frac{P_C}{P^0}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^0}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^0}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^0}\right)^b}$$

Q : Cociente de reacción

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


Cuando se alcanza el equilibrio: $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b} \right]_{\text{eq}} = 0$$

K_p°

**Constante de equilibrio
termodinámica**
(adimensional)

$$\Delta G^\circ + RT \ln K_p^\circ = 0 ; \Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$$

$$K_p^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT}$$

$$K_p^o = e^{-\Delta G^o/RT}$$

Consecuencias:

- Si $\Delta G^o \gg 0$; $K_p^o \ll 1$: poca tendencia $r \rightarrow p$
- Si $\Delta G^o \ll 0$; $K_p^o \gg 1$: mucha tendencia $r \rightarrow p$
- $0 < K_p^o < \infty$

$$K_p^o = \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P^o}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^o}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^o}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^o}\right)^b} \right]_{\text{eq}}$$

- ΔG^o sólo depende de T; K_p^o también.

¿Cómo evoluciona la mezcla de reacción?

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p^\circ + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K_p^\circ}$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ \Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ \end{array}$$

- Si $Q < K_p^\circ$ $\Delta G < 0$ $r \rightarrow p$ espontánea
- Si $Q > K_p^\circ$ $\Delta G > 0$ $r \rightarrow p$ no espontánea
($p \rightarrow r$ espontánea)
- Si $Q = K_p^\circ$ $\Delta G = 0$ Equilibrio

Otras expresiones de la constante de equilibrio

$$K_p^o = \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P^o}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^o}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^o}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^o}\right)^b} \right]_{\text{eq}} = \underbrace{\left[\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \right]_{\text{eq}}}_{K_p \text{ (dimensional)}} \underbrace{\frac{\left(\frac{1}{P^o}\right)^c \left(\frac{1}{P^o}\right)^d}{\left(\frac{1}{P^o}\right)^a \left(\frac{1}{P^o}\right)^b}}_{(P^o)^{-\Delta n}}$$

En función de las concentraciones:

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

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

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\text{Si } \Delta n = 0 \quad K_p^o = K_p = K_c$$

4. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS.

Aquéllos en los que las sustancias están en fases distintas



La situación de equilibrio no se ve afectada por la cantidad de sólido o líquido, siempre y cuando estas sustancias estén presentes.

$$K_p^0 = e^{-\Delta G^0/RT}$$



Por definición, para líquidos o sólidos puros

$$\mu_i = \mu_i^0 = \bar{G}_i^0$$

La constante de equilibrio es independiente de las cantidades de sólidos y líquidos en el equilibrio.



$$K_c = [\text{CO}_2]$$

Para sustancias en disolución $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

Si la disolución es ideal $a_i = \chi_i$

Si la disolución es real $a_i = \gamma_i \chi_i$

En reacciones entre sustancias en disolución

$$K_\chi \equiv \prod (\chi_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$$

$$P_i = \chi_i P$$

$$K_P^0 = K_\chi \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta n_{\text{gas/mol}}}$$

$$K_P^0 = K_C^0 \left(RT \frac{C^0}{P^0} \right)^{\Delta n_{\text{gas/mol}}}$$

5. VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA.

$$K_p^o = e^{-\Delta G^o/RT}$$

$$\Delta G^o(T) = \sum v_i \mu_i^o(T)$$

¿Cómo se puede modificar la situación de equilibrio?

Cambiando la constante de equilibrio

Cambiando la temperatura



$$\ln K_p^o = -\frac{\Delta G^o}{RT}$$

$$\ln K_p^{\circ} = -\frac{1}{RT} \Delta G^{\circ}$$

$$\frac{d \ln K_p^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta G^{\circ}}{RT^2} - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\Delta G^{\circ}}{dT} \right)$$

$$\frac{d(\Delta G^{\circ})}{dT} \equiv \sum v_i \frac{d\bar{G}_i^{\circ}}{dT}$$

$$d\bar{G}^{\circ} = -\bar{S}^{\circ} dT + \bar{V} dP$$

$$\frac{d \ln K_p^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta G^{\circ}}{RT^2} + \frac{\Delta S^{\circ}}{RT} = \frac{\Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_p^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$

Ecuación de van't Hoff

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\int d \ln K_p^\circ = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

Si
 $\Delta H^\circ = \text{cte}$

**Ecuación integrada
de van't Hoff**

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Consecuencias:

Si $T_2 > T_1$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

a) Si $\Delta H^\circ > 0$ (endotérmica)

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\Delta H^\circ}{R} > 0 \\ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \end{array} \right\} \ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} > 0 ; K_p^\circ(T_2) > K_p^\circ(T_1)$$

$T \quad K_p^\circ$

Al aumentar T se favorece la formación de productos.

Consecuencias:

$$\text{Si } T_2 > T_1$$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

b) Si $\Delta H^\circ < 0$ (exotérmica)

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\Delta H^\circ}{R} < 0 \\ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \end{array} \right\} \ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} < 0 ; K_p^\circ(T_2) < K_p^\circ(T_1)$$

$T \quad K_p^\circ \downarrow$

Al aumentar T se favorece la formación de reactivos.

Consecuencias:

Si $T_2 > T_1$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

c) Si $\Delta H^\circ = 0$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = 0 ; K_p^\circ(T_2) = K_p^\circ(T_1)$$

La constante de equilibrio no cambia con T



**6. RESPUESTA DEL EQUILIBRIO A UN
CAMBIO DE CONDICIONES.
PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER.**

¿Cómo se puede modificar la situación de equilibrio?

Cambiando la constante de equilibrio

Cambiando la temperatura



Sin cambiar la constante de equilibrio

Cambiando el resto de condiciones



6.1. Efecto de un cambio de temperatura (a P cte)

- Si $\Delta H^\circ > 0$ (endotérmica): $T \Rightarrow K_p^0$
- Si $\Delta H^\circ < 0$ (exotérmica): $T \Rightarrow K_p^0$

6.2. Efecto de la adición/sustracción de reactivos o de productos gaseosos (a T y V ctes)

$$K_c = \frac{[\text{prod}]_{\text{eq}}}{[\text{reac}]_{\text{eq}}} ; Q = \frac{[\text{prod}]}{[\text{reac}]}$$

- Si se añaden productos: $Q > K_c \Rightarrow$ se formarán más reactivos
- Si se añaden reactivos: $Q < K_c \Rightarrow$ se formarán más productos



6.3. Efecto de la presión total (a T cte)

K_p^0 no varia.

La variación de $P \Rightarrow$ variación de $P_i = X_i P$

$Q_p \neq K_p^0 \equiv \prod P_i^{v_i} \Rightarrow X_i$ deben variar para restablecer el equilibrio

6.4. Efecto de un cambio de volumen (a T cte)

K_p^0 no varia.

Una variación de V tiene el efecto inverso a una variación de P





6.5. Adición de un gas inerte (a T y V ctes)

No altera el equilibrio

$$\frac{[\text{prod}]}{[\text{reac}]} = \frac{n_{\text{prod}} / V}{n_{\text{reac}} / V}$$

6.6. Adición de un catalizador

No afecta al equilibrio

6.7. Adición de un reactivo/producto sólido o líquido

No altera el equilibrio

