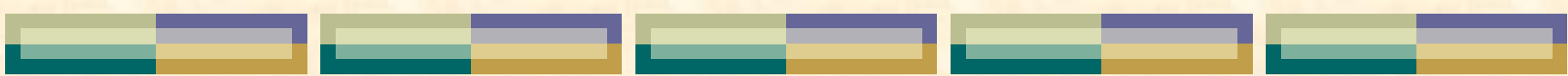




## **Tema 7**

# **Equilibrio Químico**





Mecánico

$$P_\alpha > P_\beta$$

$$\downarrow dV$$

$$P_\alpha = P_\beta$$



Térmico

$$T_\alpha > T_\beta$$

$$\downarrow dq$$

$$T_\alpha = T_\beta$$



Equilibrio

Material

Equilibrio químico

Equilibrio de fases

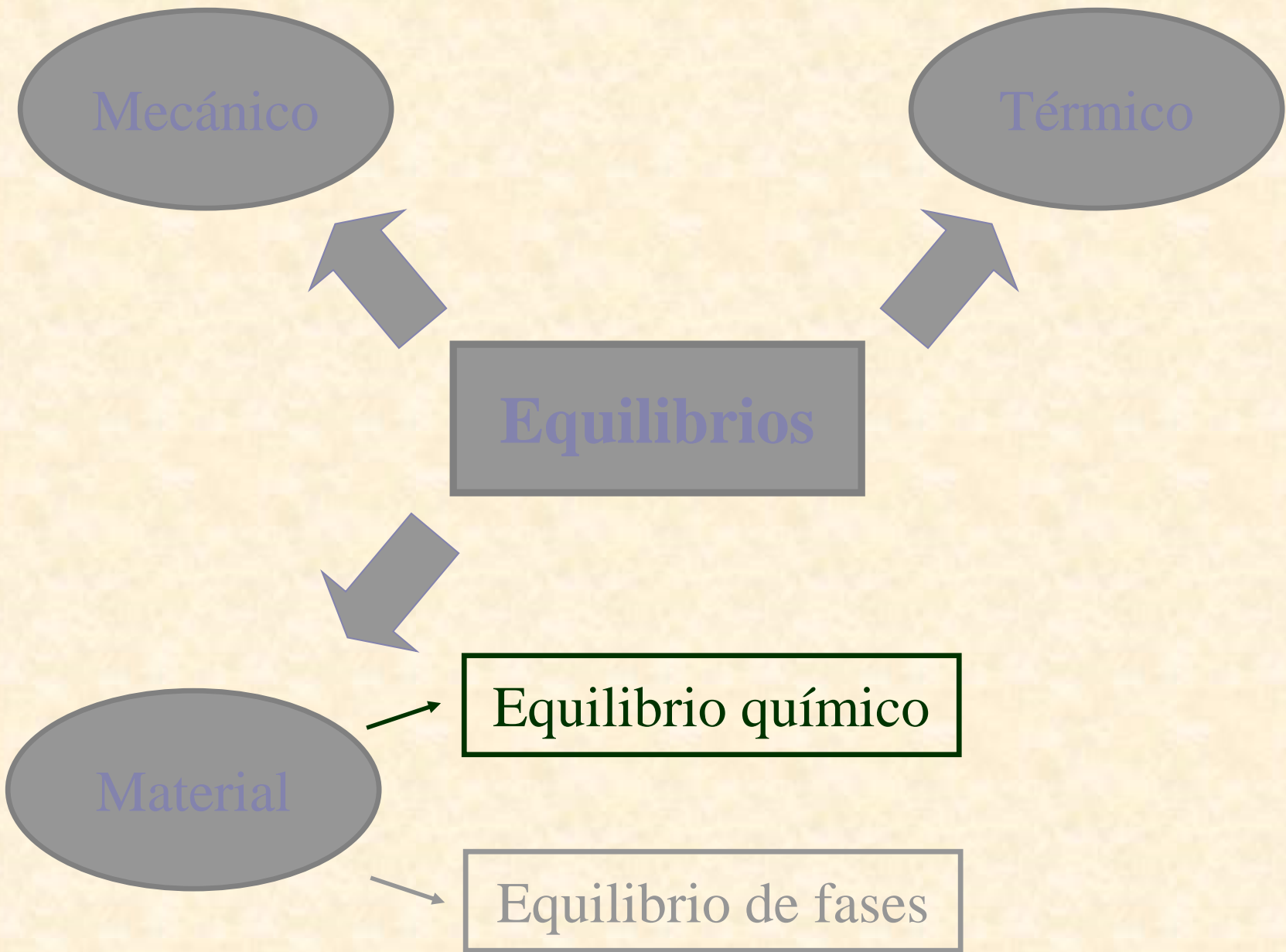


$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$$

$$\downarrow dn_i$$


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







# 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:




$$dn_i = \nu_i d\xi$$

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

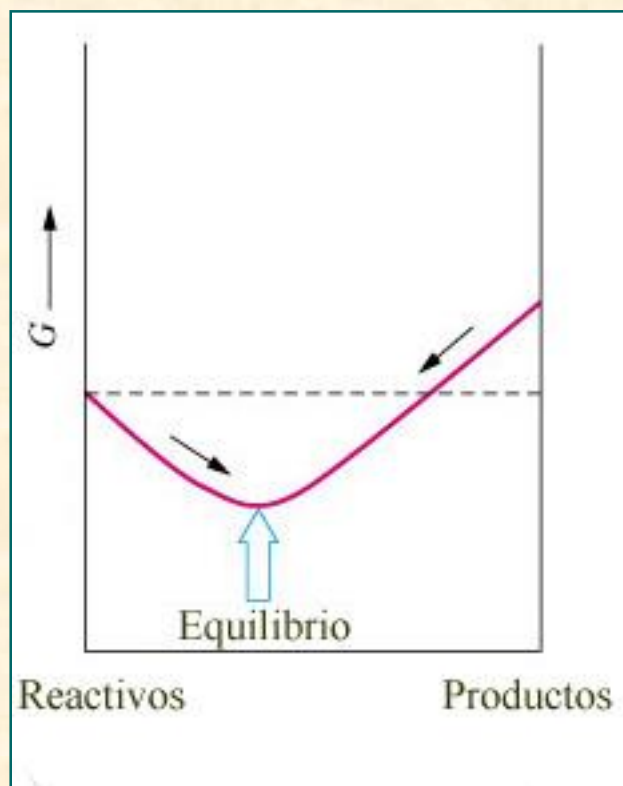
$$\boxed{\sum \nu_i \mu_i \leq 0}$$

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*

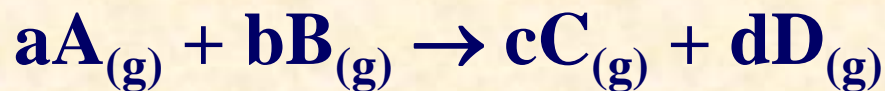
Para un gas ideal:

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

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:  $\Delta G = 0$

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

$K_p^\circ$

**Constante de equilibrio  
termodinámica**  
(adimensional)

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

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

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

## Consecuencias:

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

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

- $\Delta G^{\circ}$  sólo depende de T;  $K_p^{\circ}$  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

