

Equilibrio químico



Características generales

Equilibrio en fase gaseosa

Equilibrio en fase condensada

Influencia de la presión y la temperatura

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

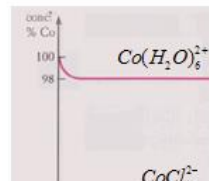
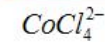
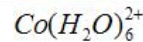
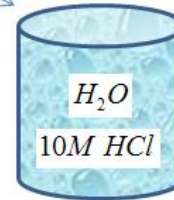
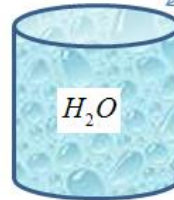
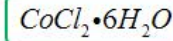
Las **propiedades macroscópicas del sistema se mantienen**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

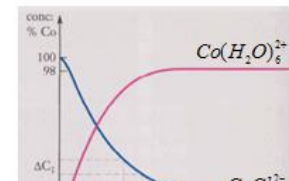
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

Características generales



HCl



H₂O

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

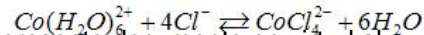
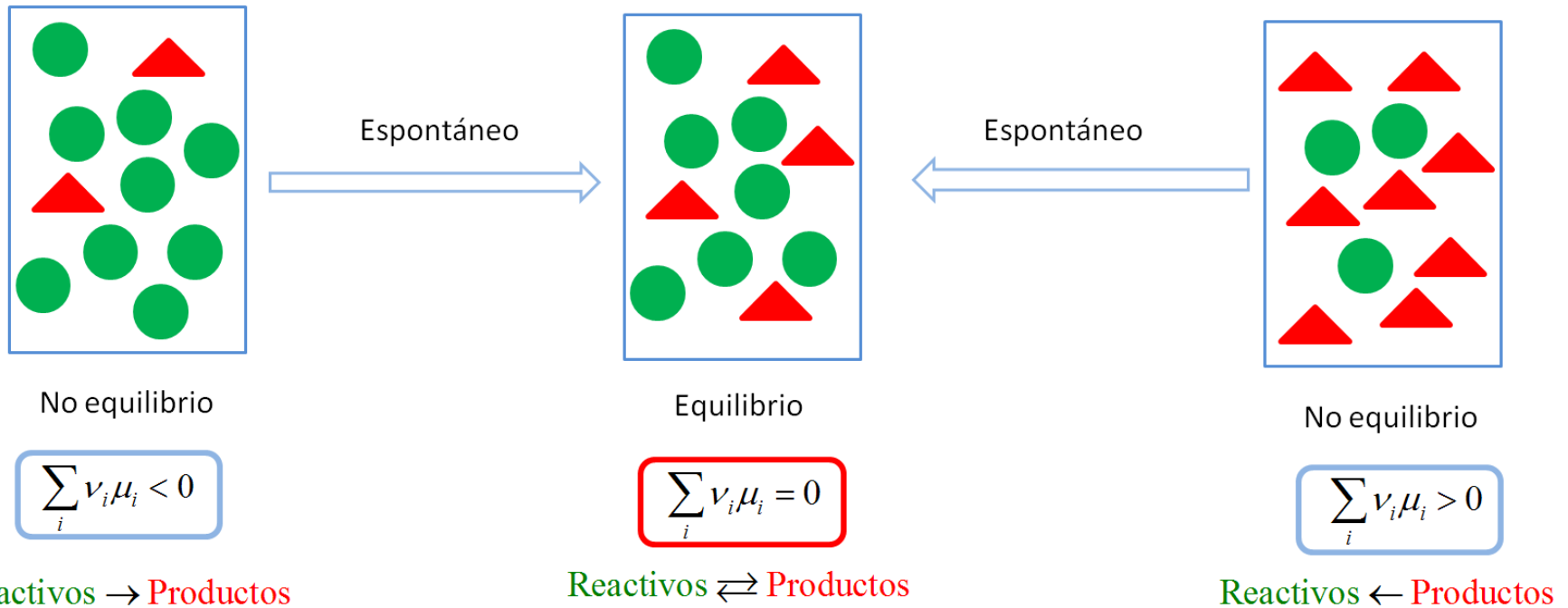


Ilustración de algunas de estas características

Cartagena99

Características generales

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



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Equilibrio químico

Características generales



Equilibrio en fase gaseosa

Equilibrio en fase condensada

Influencia de la presión y la temperatura

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Equilibrio en fase gaseosa

Expresión de ΔG_r para una reacción entre gases ideales

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

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P_i / P^\circ) \quad \text{Estado estándar}$$

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

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

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \Delta G_r^\circ(T) \quad \text{Energía de Gibbs estándar de reacción}$$

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

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

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

ΔG_r° sólo depende de T

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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Equilibrio en fase gaseosa

La constante de equilibrio se define siempre a partir de ΔG_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: $v_i > 0 \Rightarrow v_i = |v_i|$

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

Cociente de reacción

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

En el equilibrio :

$$\Rightarrow \Delta G_r = 0$$

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

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

Constante de equilibrio

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

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

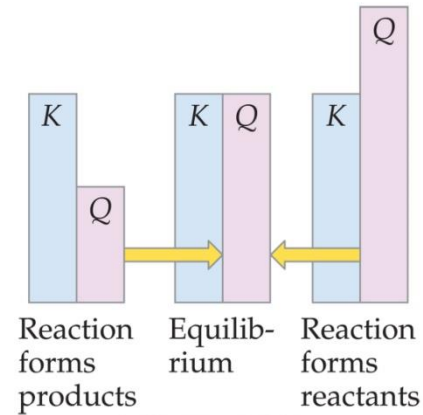
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Equilibrio en fase gaseosa

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



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

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

$$Q < K$$

$$\Delta G_r < 0$$

$$Q = K$$

$$\Delta G_r = 0$$

$$Q > K$$

$$\Delta G_r > 0$$

Cartagena99

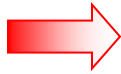
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Equilibrio químico

Características generales

Equilibrio en fase gaseosa



Equilibrio en fase condensada

Influencia de la presión y la temperatura

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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.

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Equilibrio en fase condensada

Expresión de ΔG_r para una reacción en fase condensada

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

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

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

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

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

ΔG_r° depende de P y T

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

Propiedades:

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

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

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

$$\prod_i a_i^{v_i} = \frac{\prod_{\text{productos}} a_i^{v_i}}{\prod_{\text{reactivos}} a_i^{v_i}} = Q \quad \text{Cociente de reacción}$$

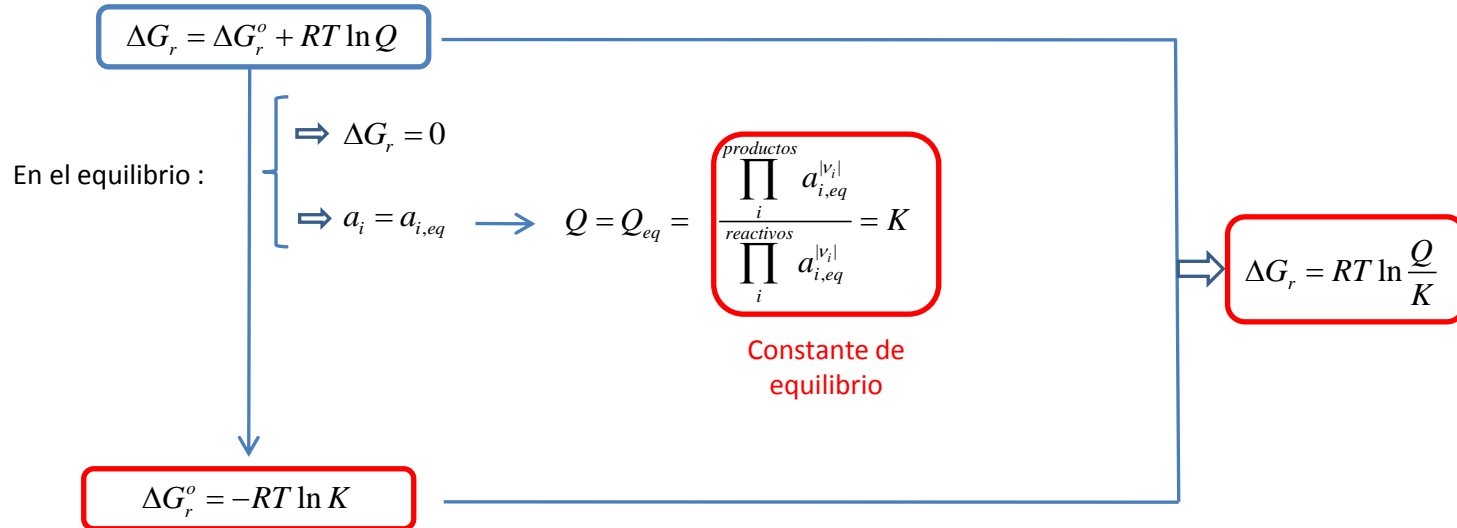
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Equilibrio en fase condensada

La constante de equilibrio se define a partir de ΔG_r^0



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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)

(Escala de molaridad)

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

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

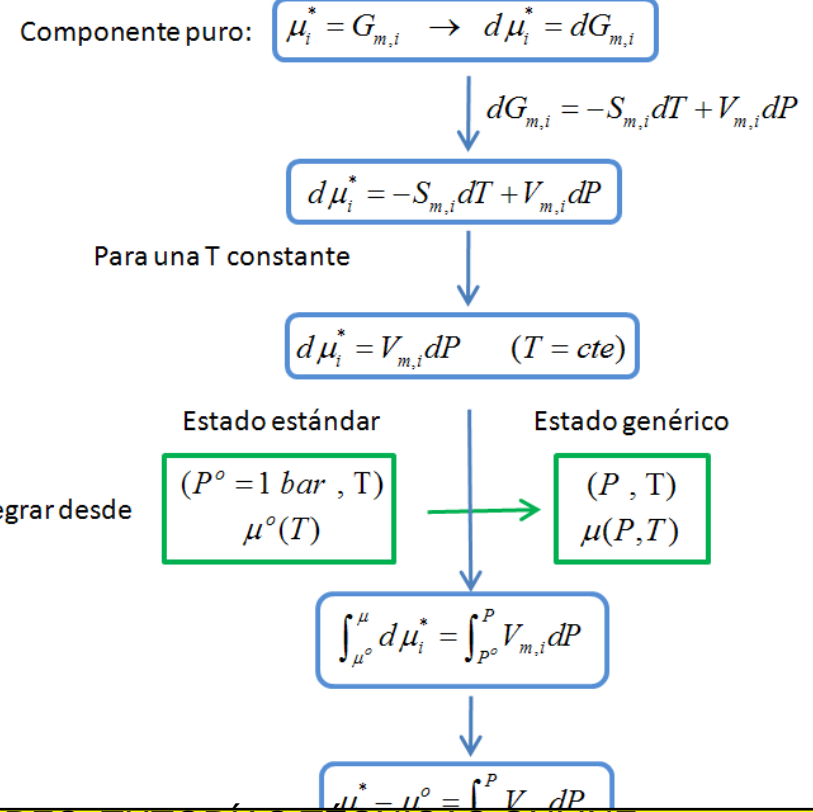
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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:



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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

Equilibrio en fase condensada

Sistemas heterogéneos

Equilibrio sólido-gas

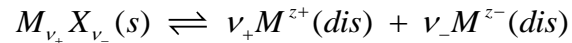


$$K = \frac{a_{\text{CaO},eq} P_{\text{CO}_2,eq} / P^o}{a_{\text{CaCO}_3,eq}}$$

Si $P \approx P^o$: $a_{\text{CaO}} = 1$, $a_{\text{CaCO}_3} = 1$

$$K \approx \frac{P_{\text{CO}_2,eq}}{P^o}$$

Equilibrio de solubilidad



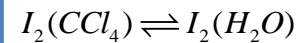
$$K = \frac{(a_{M^{z+},eq})^{v_+} (a_{X^{z-},eq})^{v_-}}{a_{M_{v_+} X_{v_-},eq}}$$

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 $a_{M_{v_+} X_{v_-}} = 1$

Equilibrio de reparto



$$K = \frac{a_{I_2(\text{H}_2\text{O})}}{a_{I_2(\text{CCl}_4)}}$$

Escala de molaridad

$$K = \frac{\gamma_{I_2(\text{H}_2\text{O})} c_{I_2(\text{H}_2\text{O})}}{\gamma_{I_2(\text{CCl}_4)} c_{I_2(\text{CCl}_4)}} = K_r$$

Disolución diluida $\gamma_{I_2(\text{H}_2\text{O})} \rightarrow 1$
 $\gamma_{I_2(\text{CCl}_4)} \rightarrow 1$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Producto de solubilidad

Equilibrio químico

Características generales

Equilibrio en fase gaseosa

Equilibrio en fase condensada



Influencia de la presión y la temperatura

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

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

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

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

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

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Influencia de la presión y la temperatura

Integración de la ecuación de van't Hoff

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

Integración:

$$\begin{array}{ccc} T_1 & & T \\ \boxed{K(T_1)} & \longrightarrow & \boxed{K(T)} \end{array}$$

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

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

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

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

Cartagena99

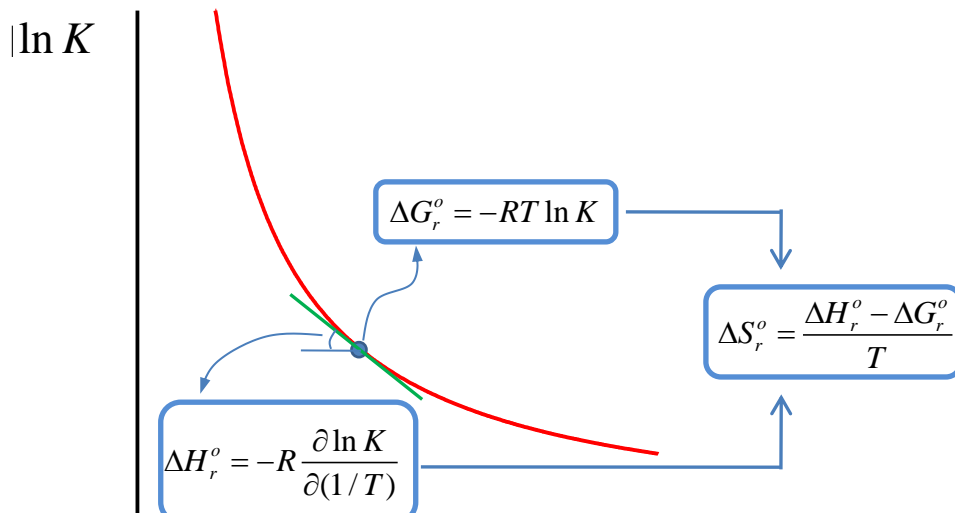
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Influencia de la presión y la temperatura

Análisis de la variación de K con T



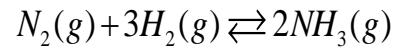
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Influencia de la presión y la temperatura

Límites de variación de K con T



T bajas

$$\Delta H_r^\circ \approx cte$$

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

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

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

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

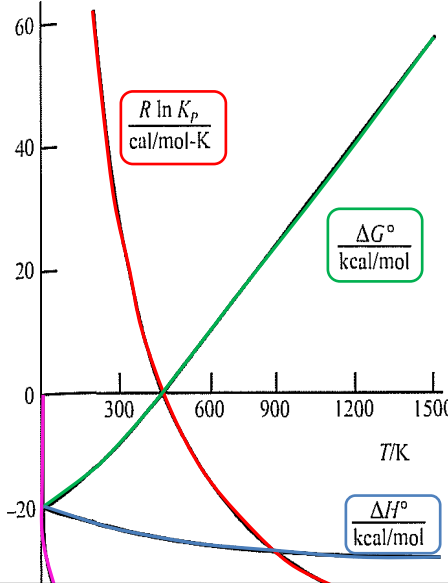
T altas

$$\Delta H_r^\circ \approx cte$$

$$\Delta S_r^\circ \approx cte$$

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

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



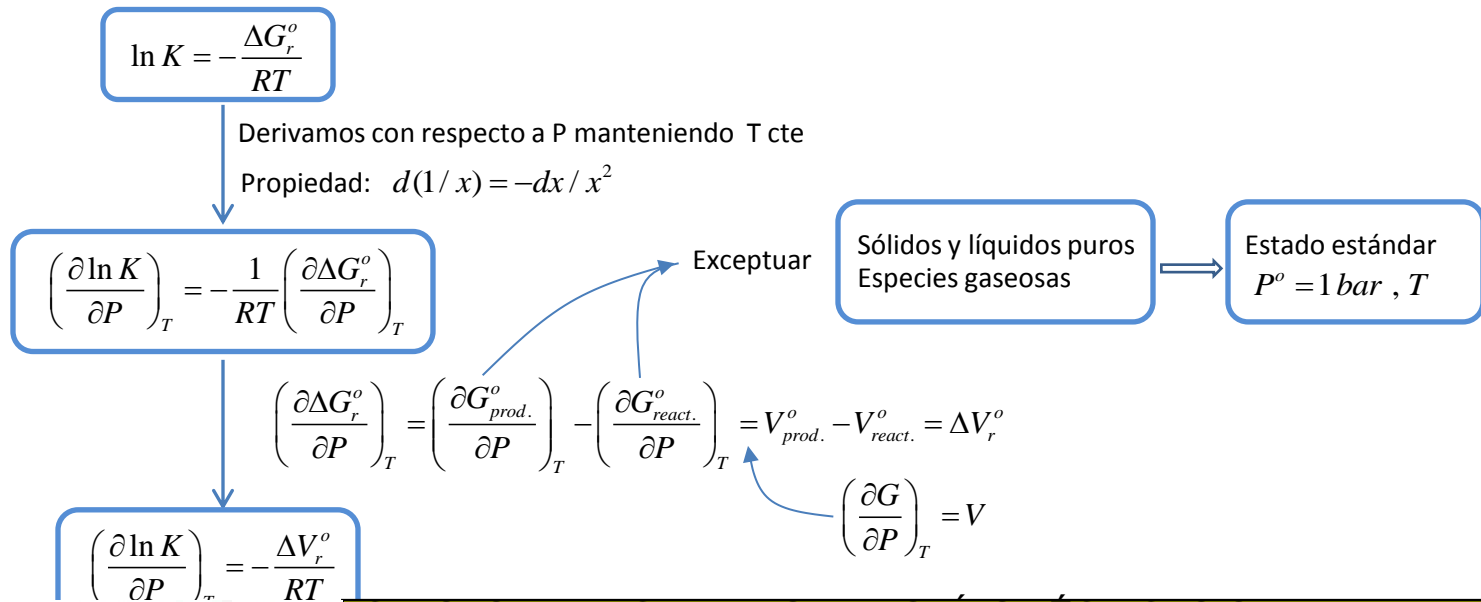
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

Influencia de la presión y la temperatura

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



Cartagena99

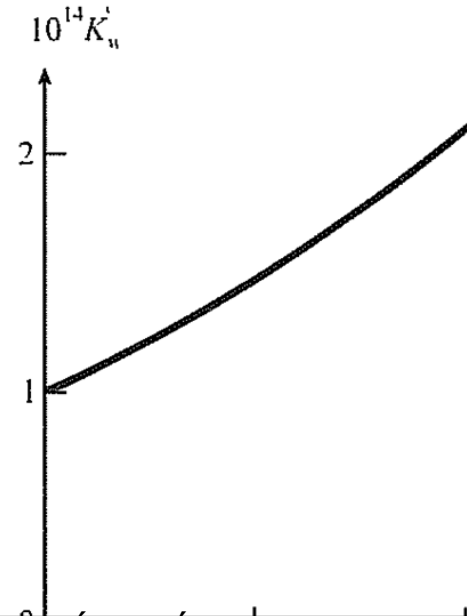
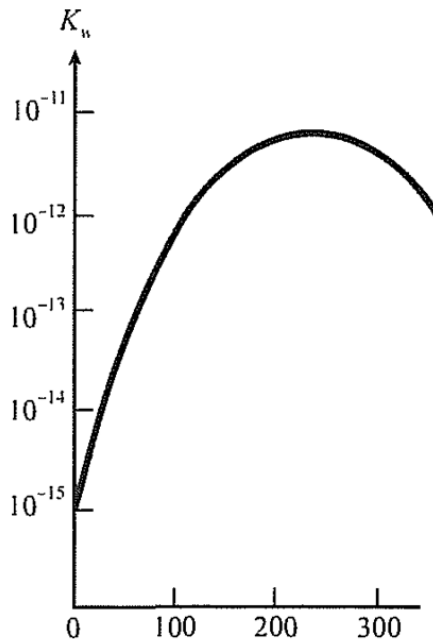
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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 :



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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:

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

$$(c^0 RT)^{\Delta v_i}$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

El significado termodinámico ligado a ΔG_r^0 queda reservado a K