



Tema 7

Equilibrio Químico



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

Mecánico

$$P_{\alpha} > P_{\beta}$$

$$\downarrow dV$$

$$P_{\alpha} = P_{\beta}$$

Térmico

$$T_{\alpha} > T_{\beta}$$

$$\downarrow dq$$

$$T_{\alpha} = T_{\beta}$$

Equilibrio

Equilibrio químico

Material

Cartagena99

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

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

$$\mu_i^{\alpha} > \mu_i^{\beta}$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

Mecánico

Térmico

Equilibrios

Equilibrio químico

Material

Cartagena99

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

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

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.

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

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,

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

2 CONDICIÓN GENERAL DE EQUILIBRIO QUÍMICO.



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

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

Cartagena99

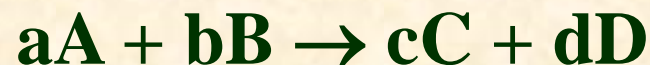
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

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

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

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

Si estudiamos una reacción química a T y P constantes:



$$dn_i = \nu_i d\xi$$

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

Condición de espontaneidad equilibrio

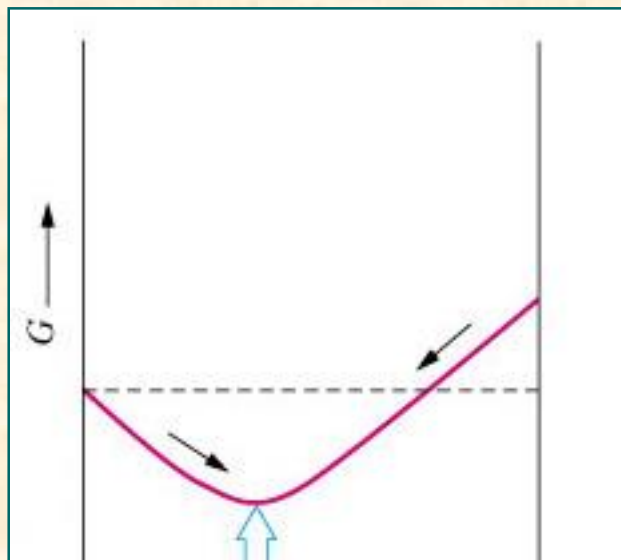
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

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

Cartagena99

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

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

prod

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:

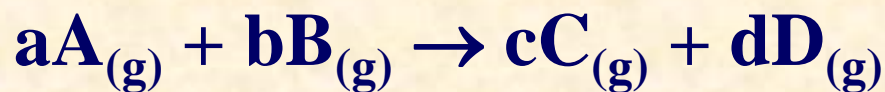
$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

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

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



$$\sum v_i \mu_i = 0$$

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:

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

$$\left(\frac{P_C}{P^0} \right)^c \left(\frac{P_D}{P^0} \right)^d$$

Q : Cociente de reacción

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

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

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

K_p°

**Constante de equilibrio
termodinámica**
(adimensional)

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

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

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

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 $r \rightarrow p$
- $0 < K_p^o < \infty$

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

Cartagena99

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

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

¿Cómo evoluciona la mezcla de reacción?

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

$$\uparrow$$
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$$

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

- 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)

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

Otras expresiones de la constante de equilibrio

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

En función de las concentraciones:

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

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

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

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

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

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.

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

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

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

$$P_i = \chi_i P$$

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

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

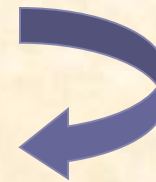
$$K_p^o = e^{-\Delta G^o/RT}$$

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

¿Cómo se puede modificar la situación de equilibrio?

Cambiando la constante de equilibrio

Cambiando la temperatura



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

P RT

$$\ln K_p^0 = -\frac{1}{RT} \Delta G^0$$

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta G^0}{RT^2} - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\Delta G^0}{dT} \right)$$

$$\frac{d(\Delta G^0)}{dT} \equiv \sum v_i \frac{d\bar{G}_i^0}{dT}$$

$$d\bar{G}^0 = -\bar{S}^0 dT + \bar{V} dP$$

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta G^0}{RT^2} + \frac{\Delta S^0}{RT} = \frac{\Delta G^0 + T\Delta S^0}{RT^2}$$

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

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

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



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

Ecuación integrada

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

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

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 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

Consecuencias:

Si $T_2 > T_1$

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

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 K° ↓

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

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

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

RESPUESTA DEL EQUILIBRIO A UN

6. 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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

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

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)

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

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

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.

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

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

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