



Tema 4. Principios de espontaneidad y equilibrio.

Tema 4D: Equilibrio químico.

Javier Izquierdo Pérez

Departamento de Química, Unidad Departamental de Química Física

Despacho 3 – jizquier@ull.edu.es

Bibliografía relevante:

1. SANZ PEDRERO, P. Fisicoquímica para Farmacia y Biología, Ediciones Científicas y Técnicas, Barcelona (España), 1992.
2. CASTELLAN, G.W. Physical Chemistry, 3rd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Menlo Park, California, USA, 1983

Tema 4D. Equilibrio químico.

Equilibrio durante una reacción química

Equilibrio térmico



Misma temperatura
para reactivos y
productos

Equilibrio químico

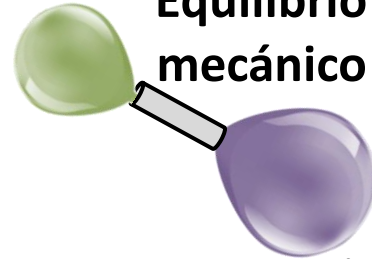
$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0$$

Una fase α (p.ej., reacciones en disolución) o varias
fases (p.ej., se genera un gas)

Varios componente i (reactivos y productos)

Transformación de dn_i moles en relación
estequiométrica

Equilibrio mecánico



Misma presión
para todos los
reactivos y
productos

1. Energía libre de Gibbs en una reacción química

1. Punto de equilibrio y constante de equilibrio K_p

2. Principio de Le'Chatelier

1. Dependencia de K_p con la temperatura

2. Efecto de la concentración

3. Efecto de la presión

Tema 4D. Equilibrio químico.

1 ΔG resultante de reacción química

Reacción $A \rightarrow B$

➤ Una fase con n_{tot} moles totales de A y de B

➤ La reacción química supone **transformación** + **mezcla**

$$\begin{aligned} x_B &= x \\ x_A &= 1 - x \end{aligned}$$

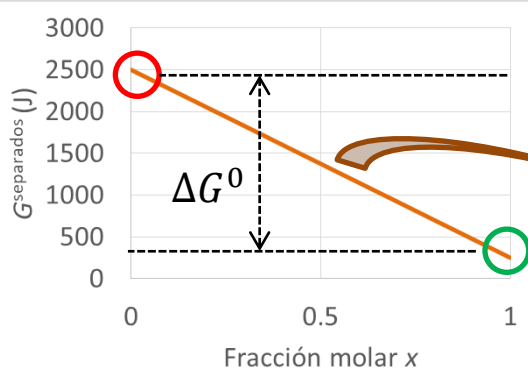
$$\begin{aligned} n_B &= x \cdot n_{\text{tot}} \\ n_A &= (1 - x) \cdot n_{\text{tot}} \end{aligned}$$

Transformación por separado

$$G^{\text{separados}} = n_{\text{tot}} [x\mu_B^0 + (1 - x)\mu_A^0]$$



$$\Delta G_{\text{mezcla}} = n_{\text{tot}} RT [x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)]$$

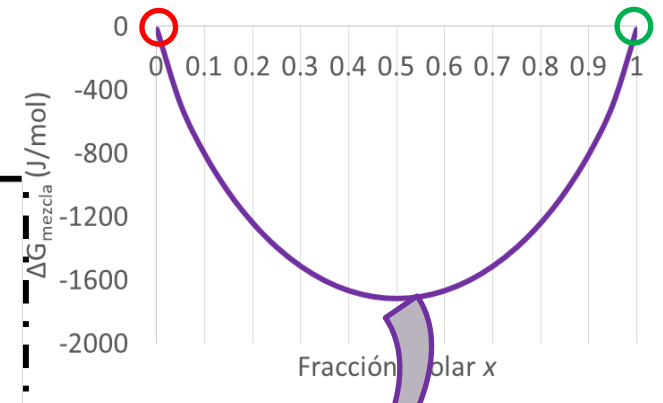
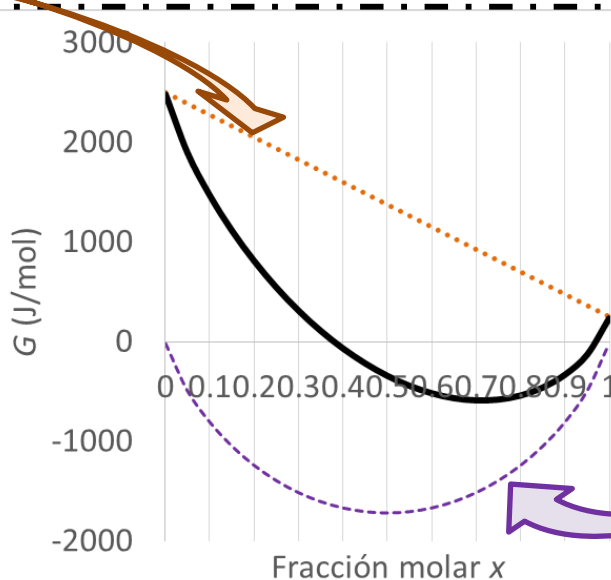


$$\Delta G^0 = \mu_{\text{prod}}^0 - \mu_{\text{react}}^0$$

Combinación matemática

$$\overline{\Delta G} = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right)$$

Combinación gráfica de ambos fenómenos



Tema 4D. Equilibrio químico.

1.1 Punto de equilibrio y constante de equilibrio K_p

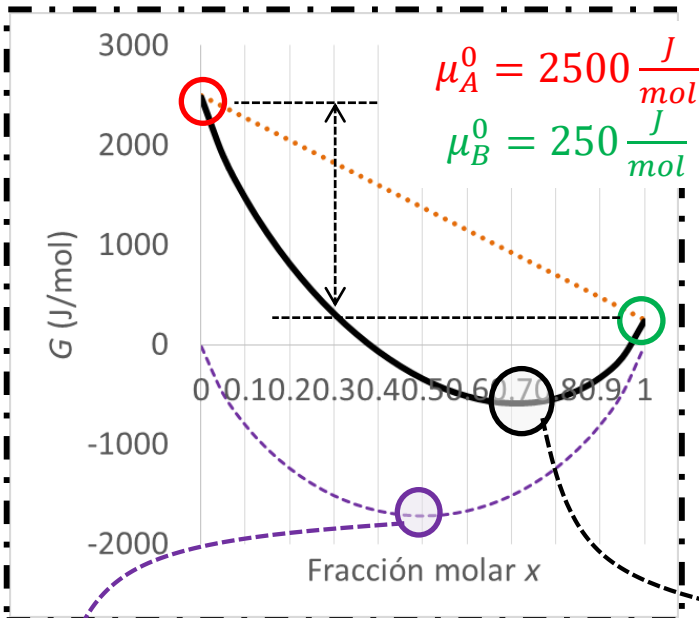
Reacción $A \rightarrow B$

- Una fase con n_{tot} moles totales de A y de B
- La reacción química supone **transformación** + **mezcla**

$$\begin{aligned} x_B &= x \\ x_A &= 1 - x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_B &= x \cdot n_{\text{tot}} \\ n_A &= (1 - x) \cdot n_{\text{tot}} \end{aligned}$$

$$\overline{\Delta G} = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right)$$



$$\Delta G^0 = 250 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 2500 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -2250 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

La contribución de la transformación desplaza el mínimo de G hacia productos ($x = 1$) o reactivos ($x = 0$) dependiendo de sus potenciales químicos

La contribución del fenómeno de mezcla da peso a un mínimo de G en torno a $x = 0,5$

- El **mínimo** de G de la gráfica surge para $\overline{\Delta G} = 0$, condición de equilibrio a p y T constante.
- La reacción química llega a un **equilibrio** para la relación de presiones que cumple:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{eq}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_p)$$

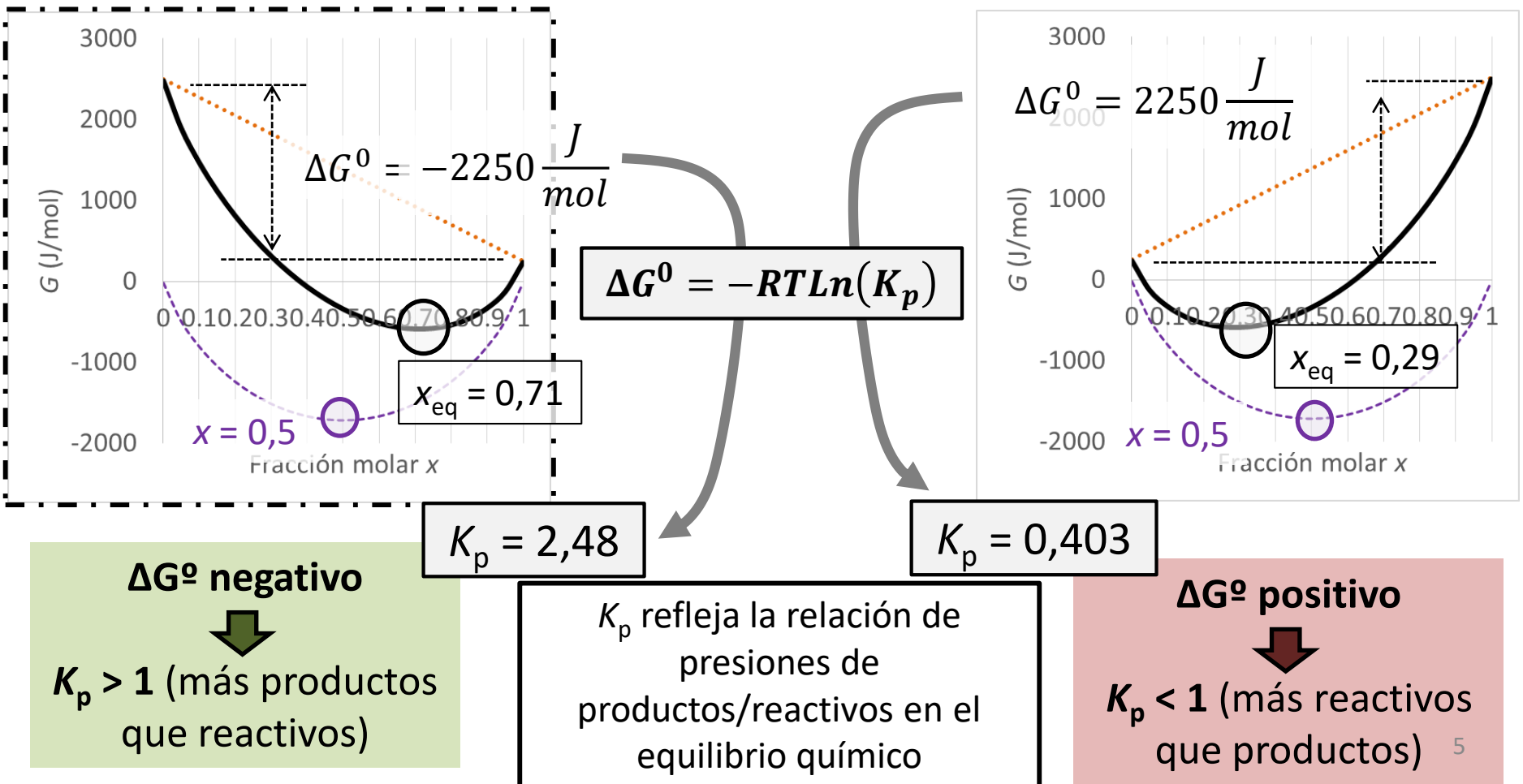
Tema 4D. Equilibrio químico.

1.1 Punto de equilibrio y constante de equilibrio K_p

Reacción $A \rightarrow B$

- Una fase con n_{tot} moles totales de A y de B
- La reacción química supone **transformación** + **mezcla**

$$K_p = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{eq}$$



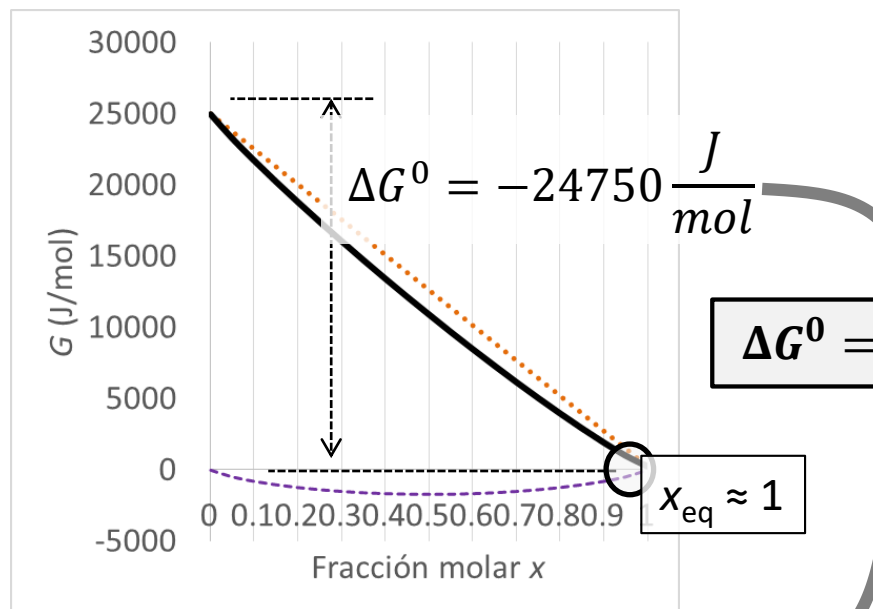
Tema 4D. Equilibrio químico.

1.1 Punto de equilibrio y constante de equilibrio K_p

Reacción $A \rightarrow B$

- Una fase con n_{tot} moles totales de A y de B
- La reacción química supone **transformación** + **mezcla**

$$K_p = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{eq}$$



$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_p)$$

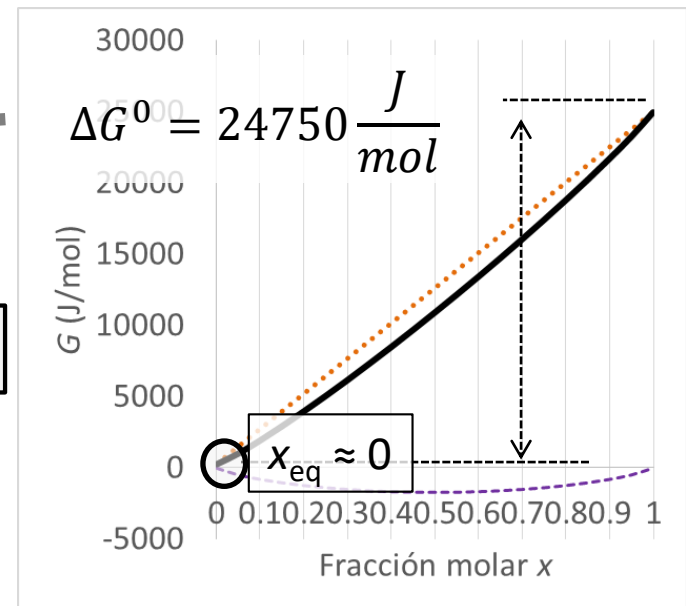
ΔG^0 muy negativo



K_p muy alta

La reacción ocurre hasta que (casi) todo el reactivo se transforman en producto

$$K_p = 2,2 \cdot 10^4$$



$$K_p = 4,6 \cdot 10^{-5}$$

ΔG^0 muy positivo



K_p muy baja

La reacción prácticamente no ocurre y nada de reactivo se transforma ⁶

Tema 4D. Equilibrio químico.

1.1 Punto de equilibrio y constante de equilibrio K_p

A) Reacciones más complejas $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$ $\Delta G^0 = -RT \ln(K_p)$

Las presiones en la constante de equilibrio se elevan a su coeficiente estequiométrico ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$).

$$K_p = \left(\frac{(p_C)^\gamma (p_D)^\delta}{(p_A)^\alpha (p_B)^\beta} \right)_{eq}$$

B) Expresión de la constante de equilibrio en términos de concentración

$$K_p = \left(\frac{(p_C)^\gamma (p_D)^\delta}{(p_A)^\alpha (p_B)^\beta} \right)_{eq} = \left(\frac{\left(\frac{n_C}{V} \right)^\gamma \left(\frac{n_D}{V} \right)^\delta}{\left(\frac{n_A}{V} \right)^\alpha \left(\frac{n_B}{V} \right)^\beta} \right)_{eq} \frac{(RT)^\gamma (RT)^\delta}{(RT)^\alpha (RT)^\beta}$$

$p_i = \frac{n_i}{V} RT$

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

$K_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$

$\Delta n = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$
variación del número de moles según coeficientes estequiométricos de productos y reactivos

C) Reacciones con más de una fase (sólida, líquida, gas)

- El potencial químico de líquidos y sólidos varía poco al cambiar p ó T , estando este valor $\mu \approx \mu^0$ ya incluido en ΔG^0
- Las constantes de equilibrio sólo se ven influenciadas por el potencial químico de

Gases

y

Solutos en disolución

Tema 4D. Equilibrio químico.

2.1. Principio de Le'Chatelier. Dependencia de K_p con la temperatura

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_p)$$

Diferenciando con respecto a T y aplicando $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$ e integrando

Bajo la consideración de que ΔH^0 no varía con la temperatura

$$\ln(K_{p,T_2}) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln(K_{p,T_1})$$

Constante de equilibrio a T_1

Ecuación de Van't Hoff

Constante de equilibrio a T_2

➤ Reordenando

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + Cte$$

Tema 4C: Equilibrio de fases.

4. Relación presión-temperatura en equilibrio de fases

EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS

EQUILIBRIO SÓLIDO-GAS

p | 374°, 220 atm

EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS

EQUILIBRIO SÓLIDO-GAS

$$\ln(p_2) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln(p_1)$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\ln(p) = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + Cte$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

$$y = mx + n$$

Estos valores de presión y temperatura pueden relacionarse mostrando una **tendencia lineal** en función de ΔH (entalpía de vaporización o de sublimación)

7. Práctica calor de vaporización

Fase líquida ↔ Vapor

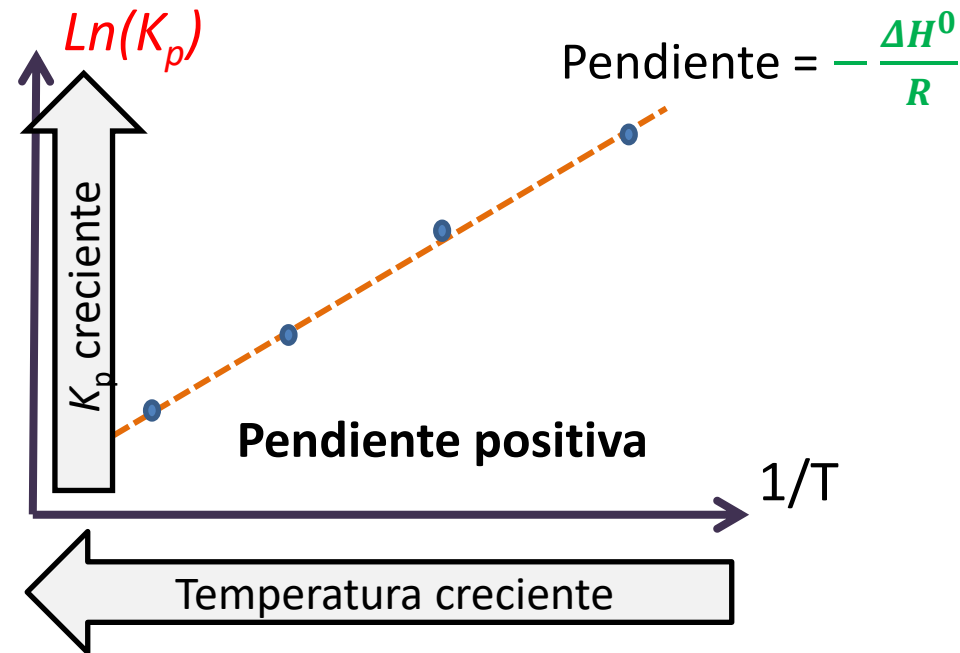
Pendiente = $-\frac{\Delta H}{R}$

Tema 4D. Equilibrio químico.

2.1. Principio de Le'Chatelier. Dependencia de K_p con la temperatura

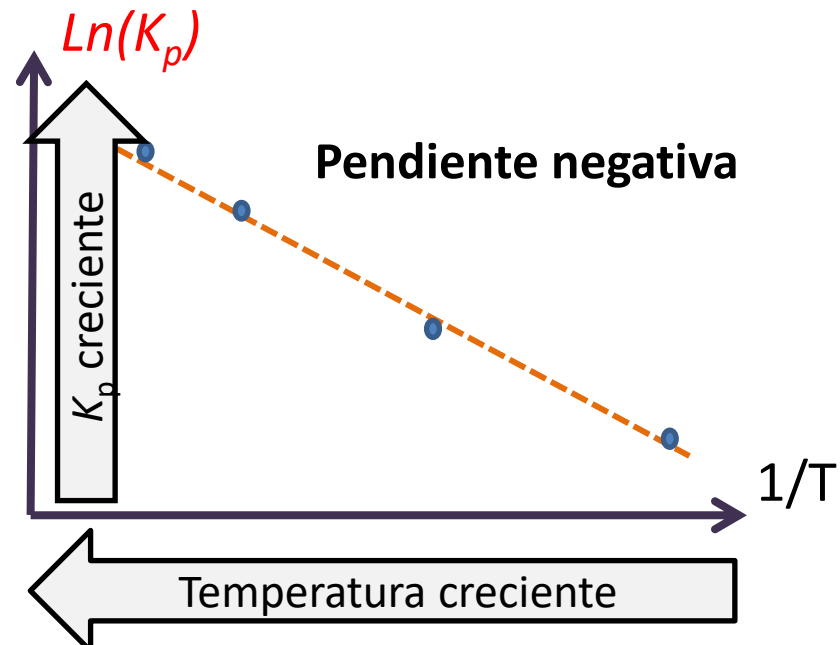
$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + Cte$$

Con valores de K_p a distintas temperaturas, la representación $\ln(K_p)$ vs. $1/T$ nos daría una recta



➤ La constante de equilibrio disminuye cuando aumenta la temperatura.

$$-\frac{\Delta H^0}{R} > 0 \Rightarrow \Delta H^0 < 0$$



➤ La constante de equilibrio aumenta cuando aumenta la temperatura.

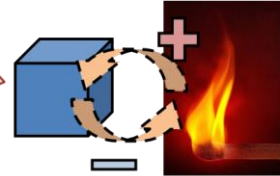
$$-\frac{\Delta H^0}{R} < 0 \Rightarrow \Delta H^0 > 0$$

Tema 4D. Equilibrio químico.

2. Sistemas y fronteras

A la hora de operar con ambas f
suman) o se retira (se restan) en
el calor y el trabajo

Criterio
de signos



2.1. Principio de Le'Chatelier. Dependencia de K_p con la temperatura

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + Cte$$

REACCIONES EXOTÉMICAS

ΔH^0 negativo

- La constante de equilibrio disminuye cuando aumenta la temperatura.

Reactivos $\rightarrow$ Productos + Calor

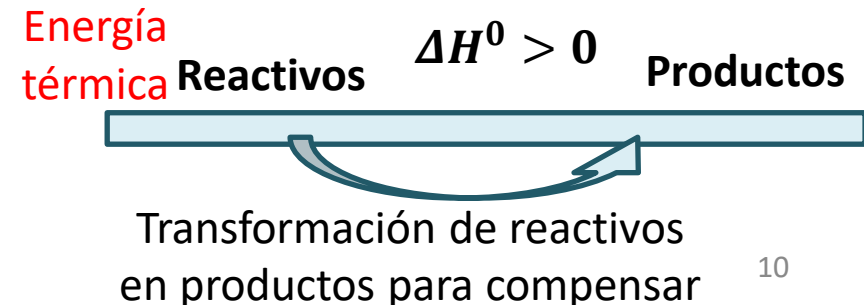
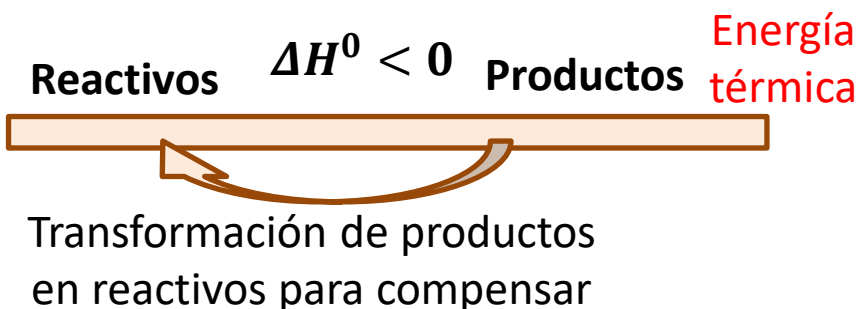
REACCIONES ENDOTÉMICAS

ΔH^0 positivo

- La constante de equilibrio aumenta cuando aumenta la temperatura.

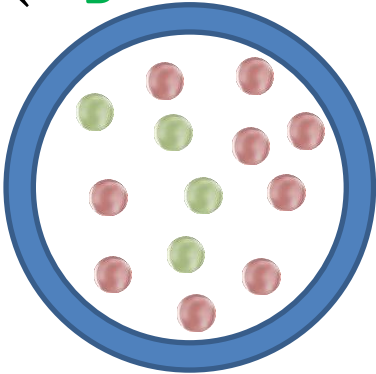
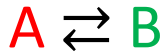
Calor + Reactivos $\rightarrow$ Productos

El Principio de Le'Chatelier establece precisamente que cualquier cambio con respecto a un equilibrio ya establecido tiende a compensarse



Tema 4D. Equilibrio químico.

2.2 Efecto de la concentración



Supongamos $K_p = \frac{(p_B)_{eq}}{(p_A)_{eq}} = 0,75$ (por poner un número)

$$\text{Si } p_{\text{tot}} = 1 \text{ atm} \rightarrow p_A + p_B = 1 \text{ atm}$$

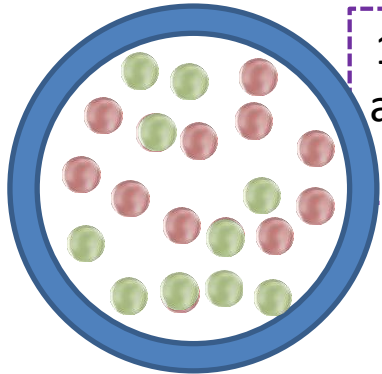
$$0,75 = \frac{p_B}{p_A} = \frac{1-p_A}{p_A}$$



$$p_A = 0,57 \text{ atm}$$
$$p_B = 0,43 \text{ atm}$$

Equilibrio alcanzado
con estas presiones

➤ ¿Qué pasa si se **añade reactivo A** sumando 0,5 atm a p_A ?



1. Inmediatamente tras esta adición, la reacción pierde el equilibrio químico

$$\frac{p_B}{p_A} = \frac{0,43}{0,57 + 0,5} \neq K_p$$

2. La reacción progresa consumiendo A hasta que el cociente $\frac{p_B}{p_A}$ vuelve a ser igual a K_p

$$0,75 = \frac{p_B}{p_A} = \frac{1,5 - p_A}{p_A}$$

$$p_A = 0,86 \text{ atm}$$
$$p_B = 0,64 \text{ atm}$$

$$p_A = 0,57 + 0,5 \text{ atm}$$
$$p_B = 0,43 \text{ atm}$$

$$p_A + p_B = 1,5 \text{ atm}$$

Transformación de reactivos
en productos para compensar

Nuevo
equilibrio

Reactivos

Productos



Tema 4D. Equilibrio químico.

2.2 Efecto de la concentración

Sólo en el caso de gases y solutos en disolución

(el potencial químico μ de un gas depende de su presión, y el de un soluto depende de su concentración ... pero para sólidos y líquidos puros $\mu \approx \mu^\circ$)

**Se añaden reactivos
(o se retiran productos)**

Se consumen reactivos
para generar productos

Reactivos

Productos



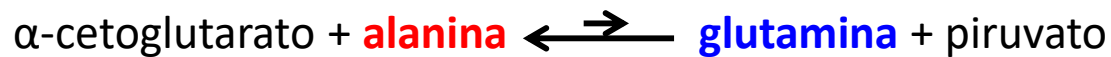
Hasta reestablecer el equilibrio

**Se añaden productos
(o se consumen reactivos)**

Se consumen productos
para generar reactivos

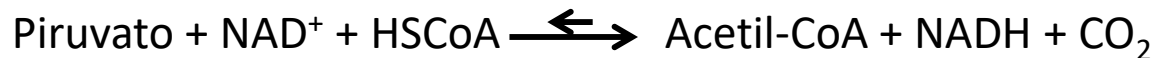
Reacciones acopladas

Una segunda reacción se acopla a la principal para retirar producto y desplazarla. Ejemplo:



$$\Delta G^\circ = 0,250 \text{ kJ/mol} \rightarrow K_c \text{ baja}$$

Por sí sola esta reacción no ocurre en rendimiento suficiente para el organismo, pero si se acopla una reacción que consume el piruvato se consigue desplazar hacia la formación de productos



$$\Delta G^\circ = -259 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ(\text{global}) = -258,75 \text{ kJ/mol} \rightarrow \text{reacción muy desplazada hacia productos}$$

Tema 4. Termodinámica 2.

2.3 Efecto de la presión

Sólo fases

Líquidos y sólidos

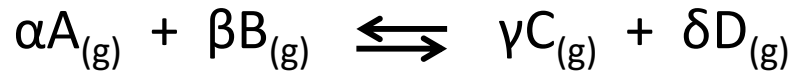
$$\mu = \mu^0 + \bar{V}(p - 1\text{atm})$$

- El volumen molar es pequeño (comparado con los gases)
- Por tanto, la presión apenas afecta al potencial químico o a K_c

Presencia de gases

El potencial químico de los gases **SÍ** aumenta si aumenta la presión

$$\mu^i = \mu^{i,0} + RT \ln(p^i)$$



En los reactivos hay más moles que en los productos

Posibilidades

En los productos hay más moles que en los reactivos

Al aumentar la presión aumenta K_p
La reacción se desplaza hacia la derecha

Al aumentar la presión disminuye K_p
La reacción se desplaza hacia la izquierda

"Si me presionas, me voy a donde ocupo menos"

