

# Equilibrio químico en solución



Las propiedades termodinámicas de la solución están dadas por la concentración de las especies, tal como era antes... pero ahora, éstas cambian de acuerdo a una relación estequiométrica

avance de la reacción  $\xi$  :

(*cantidad de moles de A que se han transformado en B*)  
Para 1 mol de reacción escrita,  $\xi$  varía desde 0 (sólo A)  
a 1 mol (sólo B)

$$d\xi = -\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

el número de moles de los reactivos  $n_A$  ha disminuido en  $dn_A = -\nu_A d\xi$



aparecen

$$dn_B = \nu_B d\xi \text{ productos}$$

$$d\xi = -\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

integro desde la cantidad inicial de reactivo  $n_A^0$  y lo que queda después que la reacción haya avanzado  $n_A$

pasaron  $n_A^0/\nu_A$  moles de reac.

$$\xi = (n_A^0 - n_A) / \nu_A$$

$\xi$  es la variable de concentración en equilibrio y en cinética:

la velocidad de una reacción es:  $d\xi / dt$

**cinética**

A  $(T,p)$ , la variación de energía libre por mol de reac. es:

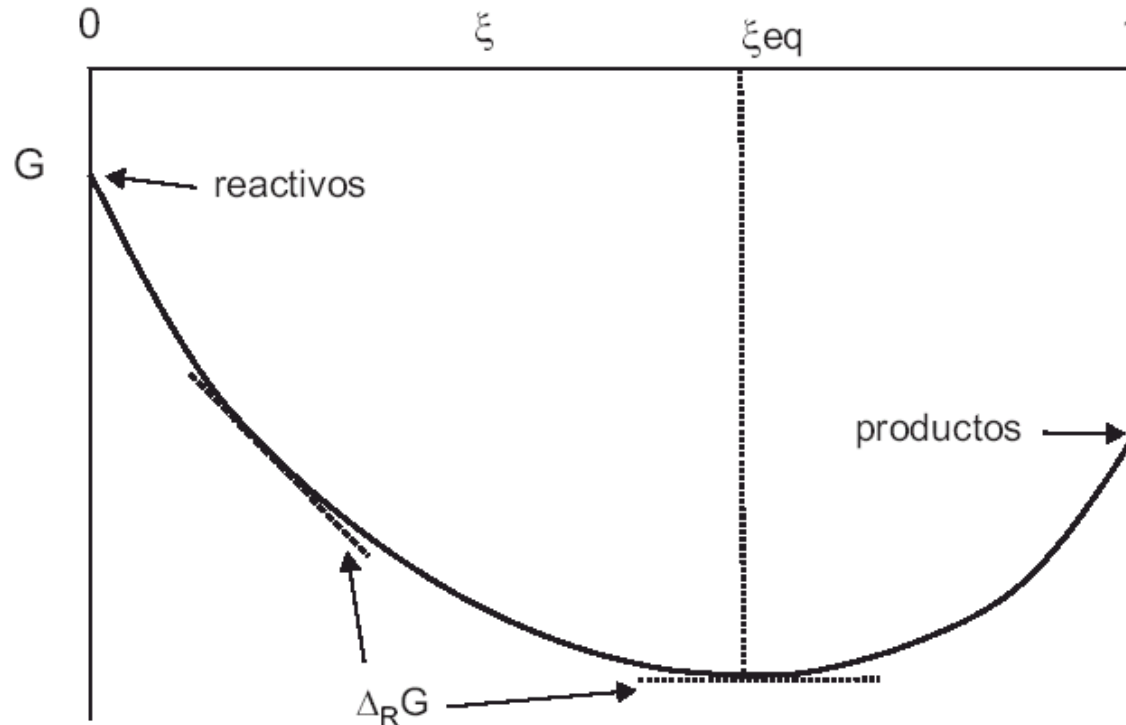
$$dG = \sum \mu_i dn_i = \underbrace{\left( \sum_B \nu_B \mu_B - \sum_A \nu_A \mu_A \right)}_{\Delta_R G} d\xi \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \Delta_R G$$

**equilibrio**

$(\Delta_R G)_{p,T} = 0$   
proceso en eq.

$(\Delta_R G)_{p,T} < 0$   
proceso espontáneo

$(\Delta_R G)_{p,T} > 0$   
debo aplicar W para  
que el proceso ocurra



afinidad:  $\mathbf{A} = -(\partial G / \partial \xi)_{p,T}$

$\mathbf{A} = -\Delta_R G$

## Sistemas reales:

$$\Delta_{\text{R}} G = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} - \sum_{\text{A}} \nu_{\text{A}} \mu_{\text{A}} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\circ} - \sum_{\text{A}} \nu_{\text{A}} \mu_{\text{A}}^{\circ} + RT \ln \frac{\prod (a_{\text{B}}^{\text{eq}} / c^{\circ})^{\nu_{\text{B}}}}{\prod (a_{\text{A}}^{\text{eq}} / c^{\circ})^{\nu_{\text{A}}}}$$

$$\Delta_{\text{R}} G = \Delta_{\text{R}} G^{\circ} + RT \ln \frac{\prod (a_{\text{B}} / c^{\circ})^{\nu_{\text{B}}}}{\prod (a_{\text{A}} / c^{\circ})^{\nu_{\text{A}}}} = \Delta_{\text{R}} G^{\circ} + RT \ln Q$$

en el  
eq.

$$\Delta_{\text{R}} G^{\circ} = -RT \ln \frac{\prod (a_{\text{B}}^{\text{eq}} / c^{\circ})^{\nu_{\text{B}}}}{\prod (a_{\text{A}}^{\text{eq}} / c^{\circ})^{\nu_{\text{A}}}}$$

$K$

estados diferentes del  
sistema

$$\Delta_{\text{R}} G^{\circ} = \underbrace{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\circ} - \sum_{\text{A}} \nu_{\text{A}} \mu_{\text{A}}^{\circ}}_{\text{sólo depende de } T} - RT \ln K$$

$$K = \frac{\prod (a_{\text{B}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{B}}}}{\prod (a_{\text{A}}^{\text{eq}})^{\nu_{\text{A}}}}$$

notación,  $K$  no tiene  
unidades

**equilibrios heterogéneos  
por ejemplo:**



(hay estados tipo distintos)

$$K = p(\text{CO}_2)$$

## Efecto de la presión sobre el equilibrio químico:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln \left[ \frac{\prod (a_B / c^\circ)^{\nu_B}}{\prod (a_A / c^\circ)^{\nu_A}} \right] + \int_{p^\circ}^p \Delta_R V'^{\circ} dp$$

**sólo  $f(T)$**

$Q$

$$\Delta_R V'^{\circ} = \sum_B' \nu_B V_B'^{\circ} - \sum_A' \nu_A V_A'^{\circ}$$

En el eq.  $Q = K$ . **Es cierto que  $K$  es sólo  $f(T)$**

## Efecto de la temperatura sobre el equilibrio químico:

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2}$$

ecuación de Kirchoff

$$\Delta_R H^\circ(T) = \Delta_R H^\circ_{T=0} + \int_0^T \Delta_R C_p dT$$

$$\Delta_R C_p = \Delta_R a + \Delta_R bT + \Delta_R cT^2 + \dots$$

# Principio de Le Chatelier (moderación)



Un poco fuera del eq. :

cerca del eq.  $\Delta_R G(T, p, \xi)$

$$\Delta_R S = \Delta_R H / T$$

$$d(\Delta_R G) = -\Delta_R S dT + \Delta_R V dp + (\partial^2 G / \partial \xi^2) d\xi$$

a  $p = \text{cte.}$ , manteniendo el eq:

$$\left( \frac{\partial \xi_{\text{eq}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_R H}{T(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{\text{eq}}}$$

signo =  $\Delta_R H$

a  $T = \text{cte.}$ , manteniendo el eq:

$$\left( \frac{\partial \xi_{\text{eq}}}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_R V}{(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{\text{eq}}}$$

signo =  $-\Delta_R V$

estabilidad termod.  
 $(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{\text{eq}} > 0$