

Curso de Equilibrio y Cinética: Introducción al equilibrio químico

Jesús Hernández Trujillo

Septiembre de 2023

Reacción química:

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (1)$$

donde

A_i : fórmula química

ν_i : coeficiente estequiométrico

Además:

$\nu_i < 0$: reactivos

$\nu_i > 0$: productos

Se define el **grado o avance de reacción**, ξ , mediante:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad (2)$$

n_i^0 : número de mol de A_i antes de la reacción

El avance máximo se obtiene cuando alguna de las especies se agota:

$$0 = n_j^0 + \nu_j \xi_{max}$$
$$\xi_{max} = -\frac{n_j^0}{\nu_j}$$

Ejemplo:



$$n_{\text{N}_2}^0 = n_{\text{H}_2}^0 = 1 \text{ mol}, \quad n_{\text{NH}_3}^0 = 0$$

Posibilidades:

$$\xi_{max} = -\frac{n_{\text{N}_2}^0}{\nu_{\text{N}_2}} = -\frac{1 \text{ mol}}{-1} = 1 \text{ mol}$$

$$\xi_{max} = -\frac{n_{\text{H}_2}^0}{\nu_{\text{H}_2}} = -\frac{1 \text{ mol}}{-3} = \frac{1}{3} \text{ mol} \Rightarrow \text{H}_2 \text{ es el reactivo limitante.}$$

La diferencial de n_i , (2), es

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (3)$$

Ejemplo:

$\nu_i < 0$: $dn_i < 0$, la cantidad de la especie A_i disminuye al avanzar la reacción ($d\xi > 0$).

Dado que

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i,$$

a T y p constantes:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (4)$$

Sustituir (3) en (4):

$$\begin{aligned} dG &= \sum_i \mu_i (\nu_i d\xi) \\ &= \left(\sum_i \mu_i \nu_i \right) d\xi \end{aligned} \quad (5)$$

Por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \mu_i \nu_i \quad (6)$$

Además:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} : \quad \begin{cases} < 0 : \text{reacción espontánea} \\ = 0 : \text{reacción en equilibrio} \\ > 0 : \text{reacción no espontánea} \end{cases}$$

Para la mezcla:

$$G = G_{\text{puros}} + \Delta_{\text{mez}}G \quad (7)$$

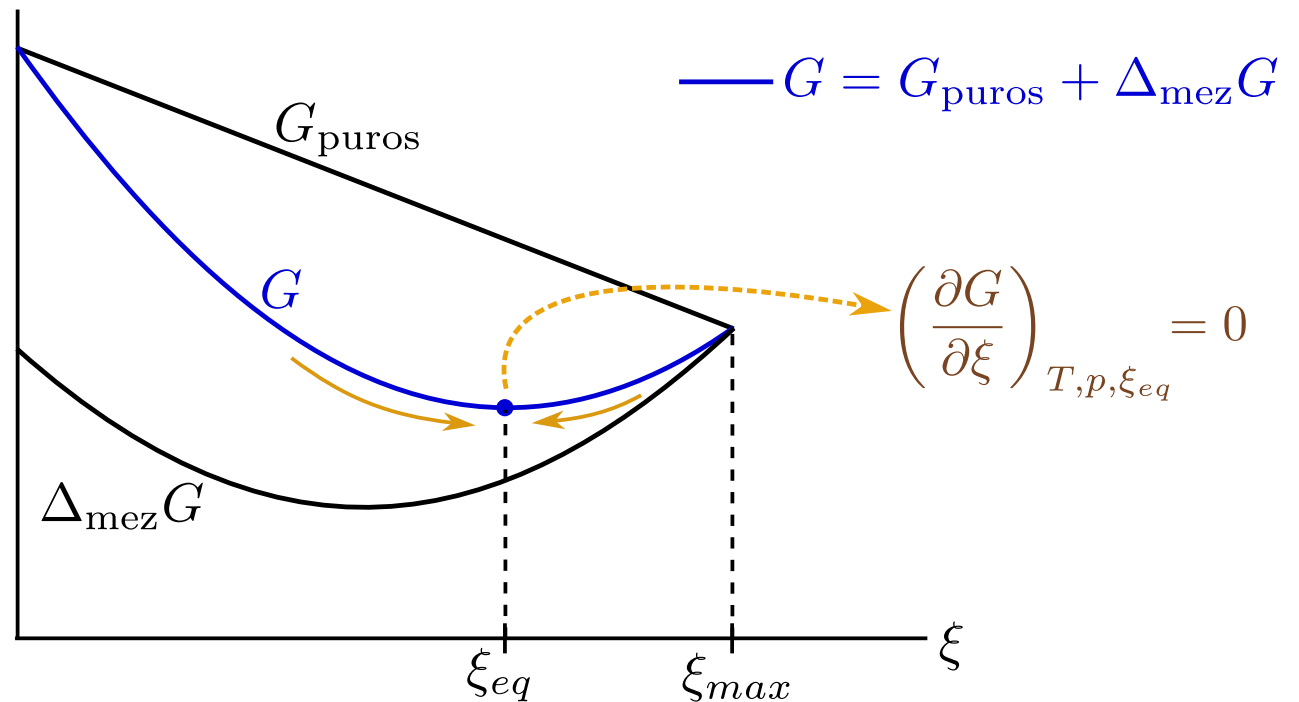
donde

$$\begin{aligned} G_{\text{puros}} &= \sum_i n_i \mu_i^* = \sum_i (n_i^0 + \nu_i \xi) \mu_i^* \\ &= \sum_i n_i^0 \mu_i^* + \left(\sum_i \nu_i \mu_i^* \right) \xi \end{aligned} \quad (8)$$

$$\Delta_{\text{mez}}G = nRT \sum_i x_i \ln x_i \quad (9)$$

Nota:

Ver al final del documento uso de notación de suma



Casos:

- (1) $\xi < \xi_{eq}$: reacción (1) espontánea hacia productos
- (2) $\xi = \xi_{eq}$: sin cambio neto
- (3) $\xi > \xi_{eq}$: reacción (1) espontánea hacia reactivos

ΔG de reacción:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

De acuerdo con (6):

$$\Delta_r G = \sum_i \mu_i \nu_i \quad (10)$$

¿Cuánto vale $\Delta_r G$ en el equilibrio?

Nótese que (10) corresponde a
 $\Delta_r G = \mu_{\text{productos}} - \mu_{\text{reactivos}}$.

Para una mezcla de gases ideales:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (11)$$

donde p^0 es la presión estándar.

Al sustituir (11) en (10):

$$\begin{aligned}\Delta_r G(T, p) &= \sum_i \left[\nu_i \mu_i^0(T) + RT \nu_i \ln \frac{p_i}{p^0} \right] \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + RT \sum_i \nu_i \ln \frac{p_i}{p^0}\end{aligned}$$

Usar las siguientes propiedades de los logaritmos en la segunda sumatoria:

- $a \ln b = \ln b^a$.
- $\ln a + \ln b + \ln c = \ln(abc)$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned}\Delta_r G(T, p) &= \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + RT \sum_i \ln \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \right]\end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\Delta_r G(T, p) = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_p \quad (12)$$

donde

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) = \sum_i \nu_i \underbrace{\Delta_f G_i^0}_{\text{Energía libre estándar de formación}} \quad (13)$$

Además

$$Q_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \quad (14)$$

es el cociente de reacción.

En el equilibrio:

$$\Delta_r G(T, p) = 0 \quad (15)$$

$$K_p = [Q_p]_{eq} = \left[\prod_i \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \right]_{eq} \quad (16)$$

K_p es la constante termodinámica de equilibrio.

Sustituir (15) y (18) en (12):

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K_p(T) \quad (17)$$

$$K_p = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right] \quad (18)$$

Notas:

- K_p sólo depende de T .
- K_p es adimensional.

Ejemplo:



$$\begin{aligned} K_p &= \left(\frac{p_A}{p^0} \right)^{-a} \left(\frac{p_B}{p^0} \right)^{-b} \left(\frac{p_C}{p^0} \right)^c \left(\frac{p_D}{p^0} \right)^d \\ &= \frac{\left(\frac{p_C}{p^0} \right)^c \left(\frac{p_D}{p^0} \right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^0} \right)^a \left(\frac{p_B}{p^0} \right)^b} \end{aligned}$$

En el estado estándar, $p^0 = 1$ bar:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Referencia:
P. Atkins & J. de Paula, *Physical Chemistry*, 9th. edn., W. H. Freeman, 2010

Ejemplo detallado de uso de notación de suma para un sistema de dos componentes:

$$G_{\text{puros}} = \sum_i n_i \mu_i^* = \sum_i (n_i^0 + \nu_i \xi) \mu_i^*$$

$$= \sum_i n_i^0 \mu_i^* + \left(\sum_i \nu_i \mu_i^* \right) \xi$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^2 n_i \mu_i^* &= \underbrace{(n_1^0 + \nu_1 \xi) \mu_1^*}_{i=1} + \underbrace{(n_2^0 + \nu_2 \xi) \mu_2^*}_{i=2} = \underline{n_1^0 \mu_1^*} + \nu_1 \xi \mu_1^* + \underline{n_2^0 \mu_2^*} + \nu_2 \xi \mu_2^* \\ &= \overbrace{(n_1^0 \mu_1^* + n_2^0 \mu_2^*)}^{i=1,2} + \underbrace{(\nu_1 \xi \mu_1^* + \nu_2 \xi \mu_2^*)}_{(\nu_1 \mu_1^* + \nu_2 \mu_2^*) \xi} \\ &= \underbrace{\sum_{i=1}^2 n_i^0 \mu_i^*}_{\text{circled}} + \left(\sum_{i=1}^2 \nu_i \mu_i^* \right) \xi \end{aligned}$$