Tema 7. Equilibrio químico.

Equilibrio químico en sistemas homoxéneos:

Supoñamos un sistema cerrado no que se mesturan n_A^0 moles de *A*, n_B^0 moles de *B* ....a unha T e P constante e que reaccionan segundo a ecuación

$$\nu_A A + \nu_B B + ... \Leftrightarrow \nu_p P + \nu_Q Q + ...$$

sendo ν_i os coeficientes estequiométricos dos reactivos e dos productos.. Se mantendo a T e P constante efectúase un cambio infinitesimal no sistema de xeito que desaparezan dn_A , dn_B moles de reactivos e que aparezan dn_P, dn_Q moles de productos o cambio na enerxía de Gibbs do sistema é:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad \textit{(T, P ctes)}$$

onde o sumatorio esténdese a reactivos e productos..

As variacións de número de moles de reactivos e productos non son independentes xa que están relacionadas pola estequiometría da ecuación química, polo tanto e posible definir unha nova variable que exprese a variación de cantidade de sustancia tanto para reactivos como para productos, esta variable é o grado de avance da reacción ξ. Por definición, o grado de avance é a unidade cando desaparecen ν_A moles de A, ν_B moles de B ... e aparecen ν_P moles de P, ν_Q moles de Q ....

Para os reactivos o grado de avance ven dado por

$$\xi = \frac{n_A^0 - n_A}{\nu_A} = \frac{n_B^0 - n_B}{\nu} = ...$$

onde n_A, n_B... son os moles de cada reactivo despois de reaccionar

Para os productos

$$\xi = \frac{n_P - n_P^0}{\nu_P} = \frac{n_Q - n_Q^0}{\nu_Q} = ...$$

de xeito que para os reactivos

$$n_A = n_A^0 - \xi \nu_A$$

e para os productos

$$n_P = n_P^0 - \xi \nu_P$$

Nun cambio infinitesimal temos

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

onde ν_1 son os coeficientes estequiométricos de tódalas especies que participan na reacción, tomando agora o signo positivo para os productos e o signo negativo para os reactivos.

Con esta nova variable:

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad \textit{(T,P ctes)}$$

A reacción transcorrerá no sentido de esquerda a dereita indicado pola ecuación química se a variación infinitesimal é tal que *dG* é negativo ou o que é o mesmo se:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} < 0$$

Esta derivada parcial pódese obter a partir dos potenciais químicos das especies e os seus coeficientes estequiométricos:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \mu_i \nu_i = \Delta_r G$$

onde $\Delta_r G$, chamada *potencial da reacción* ou *Enerxía de Gibbs da reacción*, é a variación de G que ocorrería se a reacción transcorrerá completamente, a unha composición da mestura determinada e a unha T e P constante.

O sistema reaccionante estará no equilibrio cando:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \mu_i \nu_i = \Delta_r G = 0$$

a expresión:

$$\sum_i \mu_i \ \nu_i = 0$$

é a *condición de equilibrio químico*.

Equilibrio químico entre gases ideais.

Se tódalas especies que participan na reacción son gases ideais podemos escribir:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \mu_i \nu_i = \sum_i \mu_i^0 \nu_i + RT \sum_i \ln p_i^{\nu_i}$$

Definindo

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \mu_i^0 \nu_i$$

Temos

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i} \quad \textit{(T cte)}$$

No equilibrio:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i} \quad \textit{(gases ideais, T cte)}$$

Posto que $\Delta_r G^0$ e unha constante a unha T determinada o productorio das presións parciais ten que ser unha constante. Definimos así a constante de equilibrio termodinámica para un equilibrio entre gases ideais:

$$K_p = \prod_i \left[p_i^{\nu_i}\right]_{equilibrio} = \exp\left(-\Delta_r G^0 / RT\right)$$

ou mais exactamente

$$K_P = \Pi_i \left(\frac{p_{i,eq}}{P^0} \right)^{\nu_i}$$ onde P^0= 1 bar

Esta constante tamén se pode expresar en outras unidades de concentración:

En función das molaridades:

A relación entre as presións parciais e as concentracións molares dun gas ideal é:

$$\frac{p_i}{P^0} = \frac{n_i}{V}\frac{RT}{P^0} = \left(\frac{c_i}{c^0}\right).\left(\frac{c^0 RT}{P^0}\right)$$

c^0= 1 mol L^{-1}. R débese expresar en bar L K^{-1} mol^{-1} (= 0.08314) para que o cociente sexa adimensional.

Substituindo:

$$K_P = \left(\frac{c^0 RT}{P^0}\right)^{\Delta\nu} \Pi_i \left(\frac{c_{i,eq}}{c^0}\right)^{\nu_i}$$

onde

$$\Delta\nu = \sum_i \nu_i$$

Definindo unha nova constante de equilibrio en función das concentracións molares:

$$K_c = \prod_i \left[\frac{c_{i,equi}}{c^0}\right]^{\nu_i} \quad (T=cte)$$

temos

$$K_P = \left(\frac{c^0 RT}{P^0}\right)^{\Delta\nu} K_c$$

Outra expresión para a constante de equilibrio obtense empregando a lei de Dalton, de xeito que:

$$K_P = \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\Delta\nu} \Pi_i \left(y_i^{\nu_i}\right)_{equ}$$

o que permite definir K_y como:

$$K_y = \prod_i \left[y_i^{\nu_i}\right]_{equ}$$

e polo tanto:

$$K_P = \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\Delta\nu} K_y$$

Reaccións en fase líquida

Se os reactivos e os productos son totalmente miscibles entre eles, os estados estándar pódense tomar como os compoñentes en estado puro e os potenciais químicos pódense expresar mediante:

$$\mu_1(l) = \mu_1^*(l) + RT \ln a_1$$

ou

$$\mu_1(l) = \mu_1^*(l) + RT \ln \gamma_1 x_1$$

Substituindo na condición de equilibrio químico.

$$\sum_i \mu_i \ \nu_i = 0$$

Obtemos a constante de equilibrio en función das actividades, K_a

$$K_a = \prod_i \left[a_i^{\nu_i}\right]_{equilibrio} = \exp\left(-\Delta_r G^\bullet / RT\right) =$$
$$= \prod_i \left[x_i^{\nu_i}\right]_{equ} . \prod_i \left[\gamma_i^{\nu_i}\right]_{equ} = K_x . \left[Q_\gamma\right]_{equ}$$

K_x é unha pseudoconstante de equilibrio que coincide coa constante termodinámica K_a cando o cociente dos coeficientes de actividade Q_γ aproxímase a 1.

Se as especies reaccionantes están diluídas nun disolvente inerte no que amosan unha solubilidade limitada, os seus potenciais químicos pódense expresar en función das molalidades (ou en outra escala de concentración axeitada)

$$\mu_i(l) = \mu_{i,m}^{**}(l) + RT \ln a_{i,m}$$

E operando

$$K_a = \prod_i \left[a_i^{\nu_i}\right]_{equilibrio} = \exp\left(-\Delta_r G_m^\bullet / RT\right) =$$
$$= \prod_i \left[m_i^{\nu_i}\right]_{equ} . \prod_i \left[\gamma_{i,m}^{\nu_i}\right]_{equ} = K_m . \left[Q_\gamma\right]_{equ}$$

onde $\Delta_r G^\bullet_m$ é a enerxía de Gibbs estándar da reacción na escala das molalidades. A relación entre K_x e K_m é:

$$K_x = K_m (m^0 M_1)^{\Delta\nu} \quad (T=cte)$$

Ecuación de Van't Hoff

Podemos escribir a relación entre a enerxía estándar de Gibbs da reacción e a constante de equilibrio termodinámica (en calquera escala de concentracións) como:

$$\frac{\Delta_r G^\bullet}{T} = -R \ln K \qquad (T=cte)$$

Derivando con respecto a T e tendo en conta a ecuación de Gibbs-Helmholtz temos:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\bullet}{RT^2}$$

que é a ecuación de Van't Hoff . Esta ecuación permite analizar os cambios coa temperatura de K. Se o proceso é endotérmico a constante de equilibrio debe aumentar coa temperatura, namentres que se é exotérmico diminuirá coa temperatura..

A ecuación de Van't Hoff pódese integrar se $\Delta_r H^\bullet$ é constante no intervalo de temperaturas considerado:

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\bullet}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

Principio de Le Châtelier

Un sistema en equilibrio, cando sofre unha modificación das variables que afectan o equilibrio, evoluciona de xeito que tende a minimizar o efecto da modificación.

Equilibrio químico en disolucións de electrólitos:

Para a auga:

$$H_2O + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

$$K = \frac{a_{H_3O^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2}$$

$$K_w = \gamma_\pm^2 \, m(H_3O^+).m(OH^-)/(m^0)^2$$

Para un ácido feble:

$$HA(aq) + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

$$K = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA} a_{H_2O}}$$

$$K_a = \gamma_\pm^2 \, m(H_3O^+).m(X^-)/m(HX)$$