

UNITEC^{MR}

Universidad Tecnológica de México

piensa **actúa** avanza

PROCESOS DE TERMODINÁMICA (IM8601)

CLASE 10: Equilibrio químico

CICLO ESCOLAR: 22-2

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

Equilibrio químico

Se analizaron los procesos de combustión, bajo el supuesto de que la combustión era completa cuando había suficiente tiempo y oxígeno. Sin embargo, a menudo, esto no sucede así. Una reacción química puede alcanzar un estado de equilibrio antes de que se complete aun cuando exista suficiente tiempo y oxígeno. Se dice que ***un sistema se encuentra en equilibrio si no se presentan cambios dentro del mismo cuando es aislado de sus alrededores. Un sistema aislado está en equilibrio mecánico si no ocurren cambios de presión; está en equilibrio térmico si no ocurren cambios de temperatura; está en equilibrio de fase si no se presentan transformaciones de una fase a otra y está en equilibrio químico si no se presentan cambios en la composición química del sistema.***

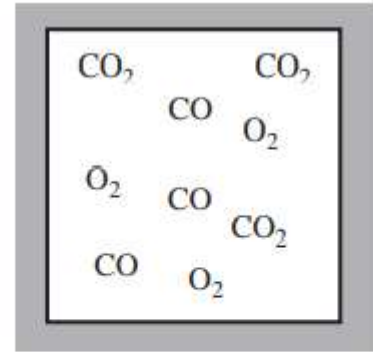
Las condiciones de equilibrio mecánico y térmico son obvias, sin embargo, las condiciones de equilibrio químico y de fase pueden ser bastante complicadas. El criterio de equilibrio para sistemas reactivos se basa en la segunda ley de la termodinámica; más específicamente, en el principio de incremento de entropía. En sistemas adiabáticos, el equilibrio químico se establece cuando la entropía del sistema reactivo alcanza un valor máximo. Sin embargo, la mayoría de los sistemas reactivos que se encuentran en la práctica no son adiabáticos. Por lo tanto, es necesario desarrollar un criterio de equilibrio aplicable a cualquier sistema reactivo.

Equilibrio químico

CRITERIO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Considere una cámara de reacción que contenga una mezcla de CO , O_2 y CO_2 a una temperatura y presión especificadas. Trate de predecir lo que sucederá en dicha cámara.

Suponga que la mezcla de CO , O_2 y CO_2 mencionada antes se encuentra en equilibrio químico a una temperatura y presión especificadas. La composición química de la mezcla no cambia a menos que la temperatura y presión de la mezcla cambien. Esto es, una mezcla reactiva —en general— tiene diferentes composiciones de equilibrio a presiones y temperaturas distintas. Por lo tanto, cuando se desarrolla un criterio general para el equilibrio químico, se considera un sistema reactivo bajo una presión y temperatura establecidas.

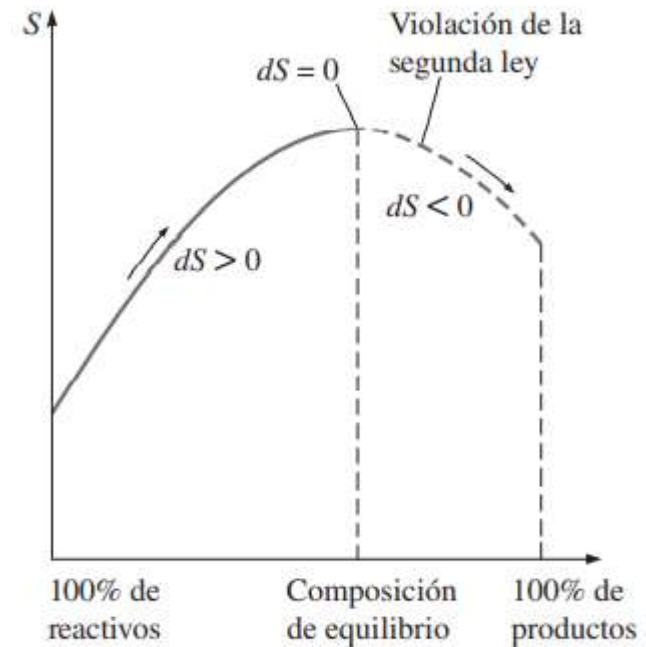


Una cámara de reacción que contiene una mezcla de CO_2 , CO y O_2 a una temperatura y presión especificadas.

Equilibrio químico

CRITERIO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Una reacción química en una cámara adiabática se lleva a cabo en la dirección donde la entropía aumenta. Cuando la entropía alcanza un valor máximo, la reacción se detiene. Por lo tanto, la entropía es una propiedad muy útil en el análisis de sistemas adiabáticos reactivos. Sin embargo, cuando un sistema reactivo involucra una transferencia de calor, el uso de la ecuación del principio de incremento de entropía, resulta impráctico, puesto que éste requiere de un conocimiento de la transferencia térmica entre el sistema y sus alrededores. Un método más práctico sería desarrollar una relación para el criterio de equilibrio en términos de las propiedades de los sistemas reactivos solamente.



Criterio de equilibrio de una reacción química que se lleva a cabo adiabáticamente.

Equilibrio químico

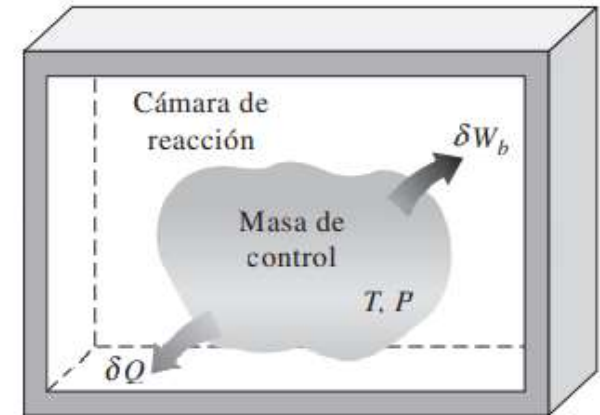
CRITERIO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Considere un sistema simple compresible reactivo (o no reactivo) con una masa constante con modos de trabajo en cuasiequilibrio solamente a una temperatura T y una presión P especificadas. Combinando las ecuaciones de la primera y la segunda ley para este sistema se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} \delta Q - P dV &= dU \\ dS &\geq \frac{\delta Q}{T} \end{aligned} \right\} dU + P dV - T ds \leq 0$$

El diferencial de la función de Gibbs ($G = H - TS$) a presión y temperatura constantes es

$$\begin{aligned} (dG)_{T,P} &= dH - T dS - S dT \\ &= (dU + P dV + \overset{\rightarrow 0}{V dP}) - T dS - \overset{\rightarrow 0}{S dT} \\ &= dU + P dV - T dS \end{aligned}$$



Una masa de control experimenta una reacción química a una temperatura y presión específicas.

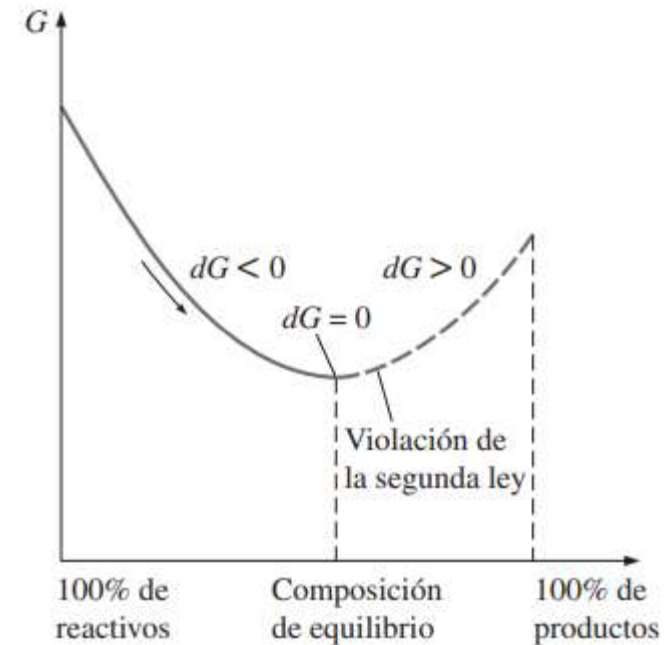
Equilibrio químico

CRITERIO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO

De las ecuaciones anteriores, se tiene que $(dG)_{T,P} \leq 0$. Por lo tanto, una reacción química a una temperatura y presión especificadas se lleva a cabo en la dirección de una función de Gibbs decreciente. La reacción se detiene y se establece el equilibrio químico cuando la función de Gibbs alcanza un valor mínimo. Por lo tanto, el criterio para el equilibrio químico puede expresarse como:

$$(dG)_{T,P} = 0$$

Una reacción química a una temperatura y presión especificadas no puede llevarse a cabo en la dirección de la función de Gibbs creciente puesto que sería una violación de la segunda ley de la termodinámica. Note que si la temperatura o la presión se modifica, el sistema reactivo tendrá un estado de equilibrio diferente, que es el estado de la función de Gibbs mínima a la nueva presión y temperatura



Criterio de equilibrio químico para una masa fija a una temperatura y presión especificadas.

Equilibrio químico

CRITERIO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Para obtener una relación para el equilibrio químico en términos de las propiedades de los componentes individuales, considere una mezcla de cuatro componentes químicos A, B, C y D que se encuentren en equilibrio a una temperatura y presión especificadas. Permita que el número de moles de los componentes respectivos sean N_A , N_B , N_C y N_D . Ahora considere una reacción que ocurra a un grado infinitesimal durante el cual las cantidades diferenciales de A y B (reactivos) se conviertan en C y D (productos), mientras que la temperatura y la presión permanezcan constantes:



El criterio de equilibrio requiere que el cambio en la función de Gibbs de la mezcla durante este proceso sea igual a cero. Esto es:

$$(dG)_{T,P} = 0$$

$$(dG)_{T,P} = \sum (dG_i)_{T,P} = \sum (\bar{g}_i dN_i)_{T,P} = 0$$

O bien:

$$\bar{g}_C dN_C + \bar{g}_D dN_D + \bar{g}_A dN_A + \bar{g}_B dN_B = 0$$

donde las \bar{g} son las funciones de Gibbs molares (también llamadas potenciales químicos) a una temperatura y presión especificadas, y las dN son los cambios diferenciales en el número de moles de los componentes.

<https://youtu.be/4q0jFY4vzAo> Equilibrio y constante de equilibrio 14:50

<https://youtu.be/4NkVSasjLgI> EQUILIBRIO Y TEMPERATURA. ECUACIÓN DE VAN'T HOFF 15:21

UNITEC^{MR}

Universidad Tecnológica de México

piensa **actúa** avanza