

Constante de Equilibrio

La expresión general: $\prod_j a_j^{v_j} = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right)$ proveniente de la condición de equilibrio.

Conduce a las expresiones ideales: $P^V \prod_i y_i^{v_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT}\right)$ y $\prod_i x_i^{v_i} = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right)$ para

gases y líquidos respectivamente. Estas presentan la relación entre las composiciones de los reactivos y los productos en el equilibrio, pero en cada una de ellas se han hecho aproximaciones que limitan su aplicación.

Si representamos estas expresiones con mayor rigurosidad, deberíamos escribirlas como:

$$\prod_i \hat{\phi}_i^{v_i} \times P^V \prod_i y_i^{v_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT}\right) \text{ y } \prod_i \gamma_i^{v_i} \times \prod_i x_i^{v_i} = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right)$$

Dada la similitud entre estas expresiones, se pueden definir los siguientes términos:

Constante de Equilibrio Termodinámica (K):

Entendida como la relación de las **actividades** de los reactivos y los productos en el equilibrio:

$$K = \prod_j a_j^{v_j} = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right)$$

Constante de Equilibrio para gases (K_p):

Se relaciona con la productoria de los coeficientes de fugacidad y la constante termodinámica de acuerdo con:

$$K_p = P^V \prod_i y_i^{v_i} \text{ y } \prod_i \hat{\phi}_i^{v_i} \times K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right)$$

Constante de Equilibrio para Líquidos (K_x , K_m y K_c):

Se relaciona según:

$$K_x = \prod_i x_i^{v_i} \text{ y } \prod_i \gamma_i^{v_i} \times K_x = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right)$$

Ahora bien, los componentes con mayor concentración (Solventes) en una mezcla siguen la ley de Raoult, que es: $p_A = x_A P_A^0$, de manera que cuando x_A tiende a 1, p_A tiende a P_A^0 . En estos, la actividad puede indicarse como la desviación a esta condición: $a_A = p_A/P_A^0$.

Para los componentes en menor concentración (Solutos), siguen la ley de Henry: $p_B = K_B x_B$. En este caso, cuando x_B tiende a cero, p_B tiende a $K_B x_B$ y la desviación puede expresarse en términos de $a_B = p_B/K_B$.

Para ambos casos, la actividad se calcula mediante $a=\gamma x$. Para los casos en que las unidades de concentración son la molalidad o la molaridad, es porque se define $a=\gamma m/m^0$ ó $a = \gamma M/M^0$, en cuyos casos por conveniencia los estados estándar son unitarios, expresándose:

$$K = \prod_i \hat{a}_i^{v_i} = \prod_i \gamma_i m_i^{v_i} \prod_i m_i^{v_i} = K_{\gamma,m} K_m \text{ y}$$

$$K = \prod_i \hat{a}_i^{v_i} = \prod_i \gamma_i M_i^{v_i} \prod_i M_i^{v_i} = K_{\gamma,M} K_c$$

Relación entre K_p y K_c para reacciones en fase gas:

$$K_p = \prod_i p_i^{v_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{V} RT\right)^{v_i} = \prod_i (M_i RT)^{v_i} = \prod_i M_i^{v_i} \prod_i RT^{v_i} = K_c (RT)^Y$$

Dirección de una Reacción

A T y P constante para una reacción en fase gas, retomando la variación de G:

$$dG = \sum_i v_i \mu_i d\varepsilon_i \text{ o } \frac{\partial G}{\partial \varepsilon} = \sum_i v_i \mu_i$$

Este es el ΔG_R en cualquier instante, entonces:

$$\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} = \Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \prod_i p_i^{v_i}$$

Nótese que si $\Delta G_R = 0 \rightarrow$ equilibrio, si no, $\prod_i p_i^{v_i} = Q_p \neq K_p$

Si $\Delta G_R > 0$, la reacción se regresa hacia los reactivos, si $\Delta G_R < 0$, la reacción avanza hacia los productos.

Ejemplo:

Para la producción de etanol a partir de etileno a 298 K y 1 atm, se colocan 2 moles de etileno, 2 moles de agua y 10 moles de etanol. Hacia dónde se desplaza la reacción? Qué pasa si se agrega 1 mol mas de etileno?

$\Delta G_R^0 = -8348$ J/mol

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \left(P^{-1} \frac{y_{EtOH}}{y_{EtH} y_W} \right) = -8348 + 2477 \ln \frac{10/14}{2/14 \cdot 2/14} = 460.4 > 0$$

Si $n_{EtH} = 3$ mol,

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \left(P^{-1} \frac{y_{EtOH}}{y_{EtH} y_W} \right) = -8348 + 2477 \ln \frac{10/15}{5/15 \cdot 2/15} = -373 < 0$$

Calcular los potenciales Químicos de los componentes si $n_{EtH} = 2.5$ mol.

$$\mu_{EtH} = \bar{G}_{EtH} = \Delta G_{f,EtH}^0 + RT \ln(y_{EtH} P) = 68460 + 2477 \ln(2.5/14.5) = 64106 \text{ J/mol}$$

$$\mu_W = \bar{G}_W = \Delta G_{f,W}^0 + RT \ln(y_W P) = -228572 + 2477 \ln(2/14.5) = -233479 \text{ J/mol}$$

$$\mu_{EtOH} = \bar{G}_{EtOH} = \Delta G_{f,EtOH}^0 + RT \ln(y_{EtOH} P) = -168490 + 2477 \ln(10/14.5) = -169410 \text{ J/mol}$$

$$\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} = \sum_i v_i \mu_i = -169410 + (-1)(64106) + (-1)(-233479) = -37$$

