

# EQUILIBRI QUÍMIC

## **Unitat 3**

# Continguts

- 1.- Concepte d' equilibri químic.
  - 1.1. Característiques. Aspecte dinàmic de les reaccions químiques.
- 2.- Llei d'acció de masses.  $K_c$ .
- 3.- Quocient de reacció.
- 4.-  $K_p$ . Relació amb  $K_c$
- 5.- Grau de disociació  $\alpha$ .
  1. Relació de  $K_c$   $\alpha$ .
- 6.- Modificacions de l'equilibri. Principi de Le Chatelier.
  1. Concentració en reactius i productes.
  2. Canvis de pressió i temperatura.
  3. Principi de Le Chatelier.
  4. Importància en processos industrials.
- 7.- Equilibris heterogenis.**

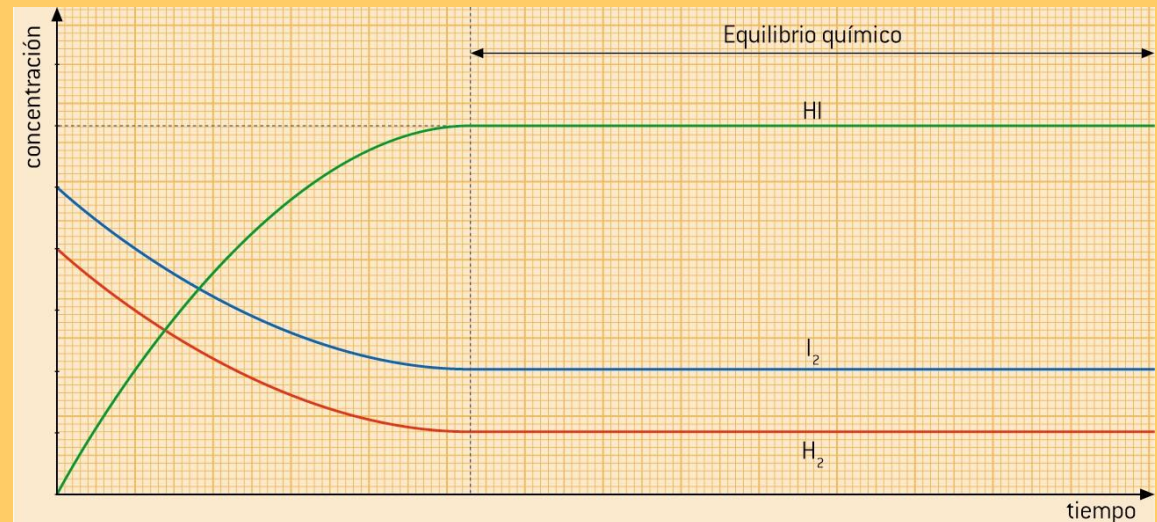
# EQUILIBRI DINÀMIC EN SISTEMES QUÍMICS.

Les reaccions químiques poden classificar-se en funció del seu **grau de progrés** en:

**Irreversibles:**



**Reversibles:**



**Es tracta d'un equilibri dinàmic, ja que les reaccions directa i inversa continuen produint-se fins i tot després d'assolir-se l'equilibri; les concentracions es mantenen constants, perquè les velocitats de la reacció directa i inversa coincideixen**

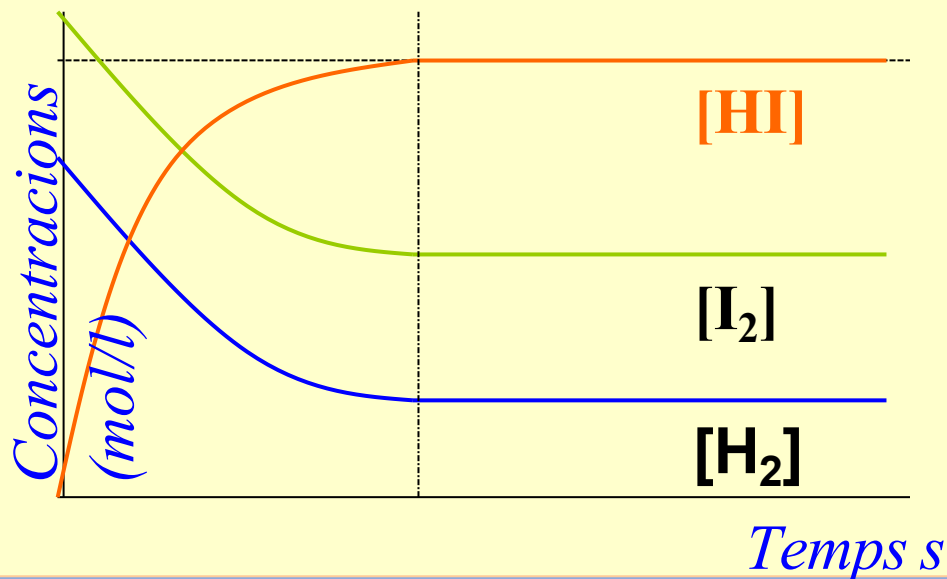
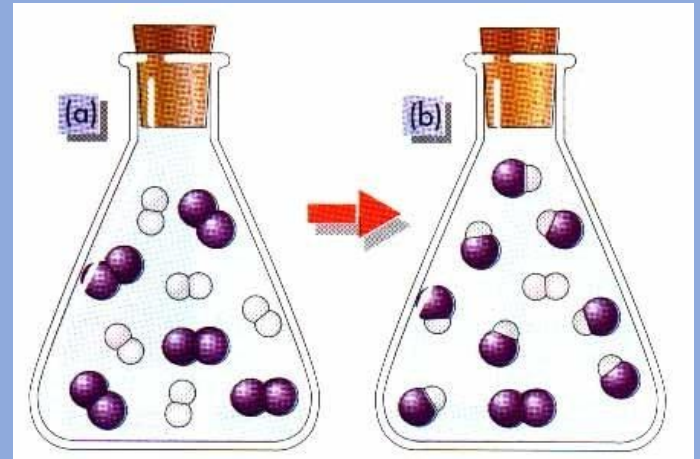
# Què és un equilibri químic?

- Es una reacció que no arriba a completar-se, es produeix en ambdós sentits
- Quan les concentracions de cada substància que intervé (reactius o productes) s'estabilitza s'assoleix

L'EQUILIBRI QUÍMIC.



Equilibri de molècules ( $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ )

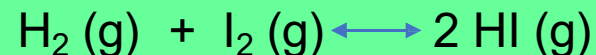


# LA LLEI DE L'EQUILIBRI QUÍMIC

En un sistema químic en equilibri, les concentracions dels reactius i dels productes, expressats en mol L<sup>-1</sup>, estan relacionades mitjançant una equació

**Exemple:**

Reaccionen entre sí H<sub>2</sub> i I<sub>2</sub>, a 45 °C :



| Experiment | Concentració (mol L <sup>-1</sup> ) en equilibri |                                          |                             | [HI] <sup>2</sup> /[H <sub>2</sub> ][I <sub>2</sub> ] |
|------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------|
|            | [H <sub>2</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> )         | [I <sub>2</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> ) | [HI] (mol L <sup>-1</sup> ) |                                                       |
| I          | 0,0213                                           | 0,0213                                   | 0,1573                      | 54,5                                                  |
| II         | 0,0427                                           | 0,0427                                   | 0,3148                      | 54,5                                                  |
| III        | 0,0320                                           | 0,0320                                   | 0,2360                      | 54,5                                                  |
| IV         | 0,0266                                           | 0,0266                                   | 0,1968                      | 54,5                                                  |
|            |                                                  |                                          |                             | Valor mig = 54,5                                      |

$$K = \left\{ \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \right\}_{eq} = 54,5 \text{ (a } 425^\circ \text{C)}$$

Aquesta és la llei de l'equilibri químic, també anomenada com a **lleï d'acció de masses**. La constant 54,5 es representa per **K<sub>c</sub>** i es coneix com la **constant d'equilibri**.

- En una reacció qualsevol:



Expressarem  $K_c$  :

$$K_c = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

- Tot i que la  $K_c$  depèn de les concentracions es considera **ADIMENSIONAL**
- La constant  $K_c$  canvia amb la temperatura
- **ATENCIÓ!**: Només s'inclouen les espècies gasoses i/o en dissolució. Les espècies en estat sòlid o líquid tenen concentració constant i per tant, s'integren en la constant d'equilibri.

- En la reacció anterior:



$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]}$$

- El valor de  $K_C$ , depèn de com s'ajusti la reacció.
- És a dir, si la reacció anterior l'haguéssim ajustat



la constant seria l'arrel quadrada de l' anterior.

Exercici A: Escriure les expressions de  $K_c$  dels següents equilibris químics:



Exercici A: Escriure les expressions de  $K_c$  dels següents equilibris químics:



a)

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

c)

$$K_c = [CO_2]$$

b)

$$K_c = \frac{[NOCl]^2}{[NO]^2 \times [Cl_2]}$$

d)

$$K_c = [CO_2] \times [H_2O]$$

Per a una reacció qualsevol, representada per l'equació:



S'anomena **quocient de reacció** a l'expressió:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Quan el sistema està en equilibri, el quocient de reacció pren un valor constant per a cada temperatura, i es representa per  $K_c$ :

$$K_c = \left\{ \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right\}_{eq}$$

- $Q$ , coincideix amb  $K_c$ , només si el sistema es troba en equilibri químic
- El valor de  $K_c$  és independent de les concentracions inicials dels reactius, i depèn exclusivament de la temperatura

- En una reacció qualsevol:  
 $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$   
s'anomena quocient de reacció a:

$$Q = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

- Té la mateixa fórmula que la  $K_c$  però la diferència és que les concentracions no han de ser les de l'equilibri.
- Si  $Q = K_c$  llavors el sistema està en equilibri.
- Si  $Q < K_c$  el sistema evolucionarà cap a la dreta, és a dir, augmentaran les concentracions dels productes i disminuiran les dels reactius fins que  $Q$  s'iguali amb  $K_c$ .
- Si  $Q > K_c$  el sistema evolucionarà cap a la dreta, és a dir, augmentaran les concentracions dels reactius i disminuiran les dels productes fins que  $Q$  s'iguali amb  $K_c$ .

Exemple: En un recipient de 3 litres s'introdueixen 0,6 mols de HI, 0,3 mols de H<sub>2</sub> i 0,3 mols de I<sub>2</sub> a 490°C. Si K<sub>c</sub> = 0,022 a 490°C, tenint en compte la reacció



es troba en equilibri?

Exemple: En un recipient de 3 litres s'introdueixen 0,6 mols de HI, 0,3 mols de H<sub>2</sub> i 0,3 mols de I<sub>2</sub> a 490°C. Si K<sub>c</sub> = 0,022 a 490°C, tenint en compte la reacció



es troba en equilibri?

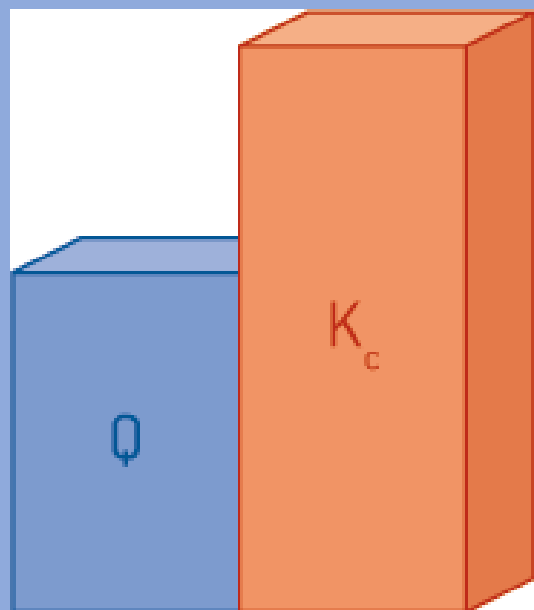
a)

$$Q = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{0,3/3 \cdot 0,3/3}{(0,6/3)^2} = 0,25$$

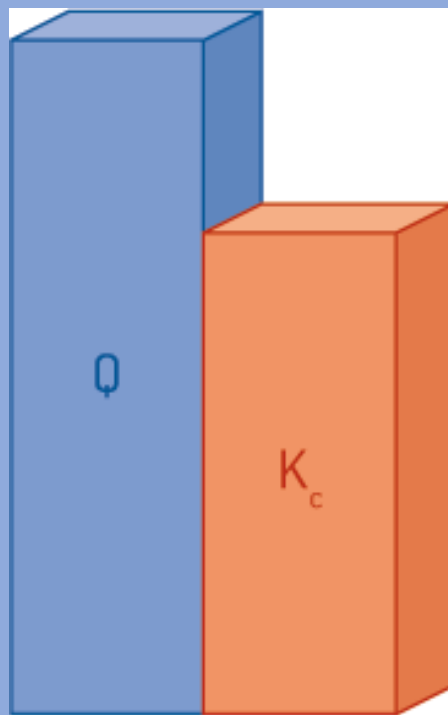
**Com  $Q > K_c$  el sistema no es troba en equilibri i la reacció es desplaçarà cap a l'esquerra.**

La constant d'equilibri  $K_c$  **varia amb la temperatura**. Si el sistema no ha assolit L'equilibri,  $Q$ , pot prendre qualsevol valor:

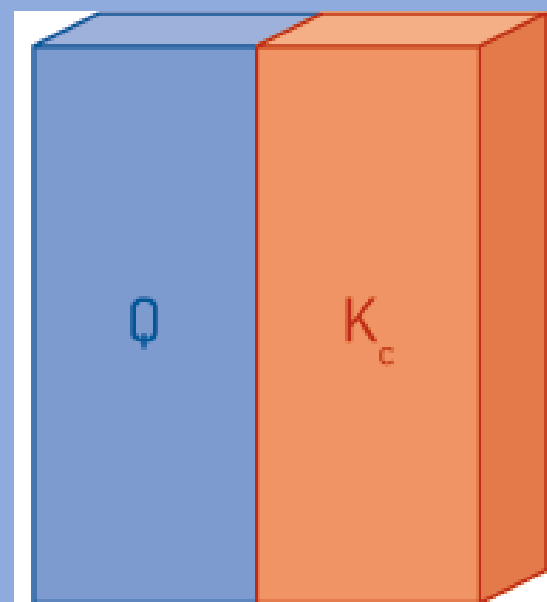
- Si  $Q < K_c \Rightarrow$  La reacció va d'esquerra a dreta
- Si  $Q > K_c \Rightarrow$  La reacció va de dreta a esquerra
- Si  $Q = K_c \Rightarrow$  El sistema està en equilibri



La reacció tendeix a formar productes



La reacció tendeix a formar reactius

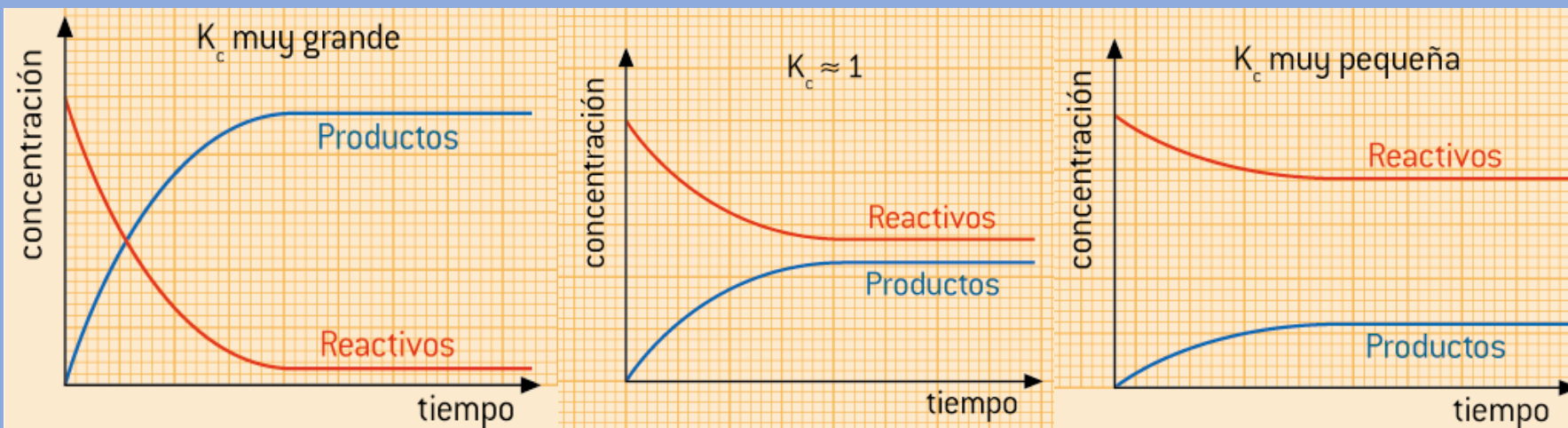


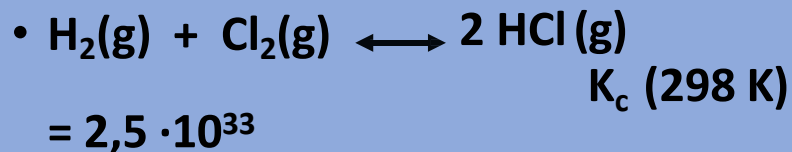
Reacció en equilibri

## SIGNIFICAT QUÍMIC DEL VALOR DE LA CONSTANT D' EQUILIBRI.

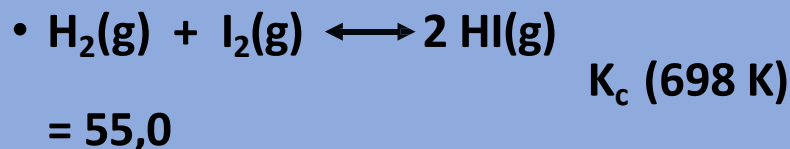
La constant d' equilibri d' una reacció química, indica **en quin grau els reactius es transformen en productes**, una vegada assolit l'equilibri.

- **Si  $K$  és molt gran:** La reacció directa progressa fins que pràcticament **s'esgota algun dels reactius**.
- **Si  $K \approx 1$ :** En l'equilibri, **les concentracions de reactius i productes són similars**.
- **Si  $K$  és molt petita:** La reacció està **molt desplaçada cap els reactius**  
Pràcticament no es formen productes.

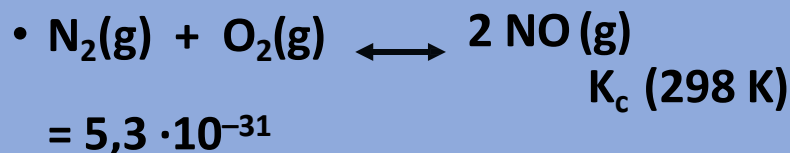




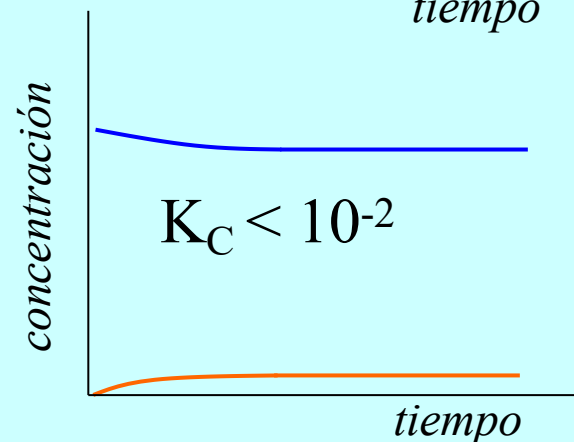
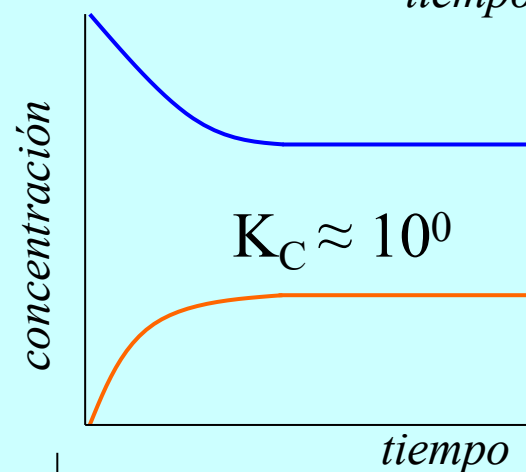
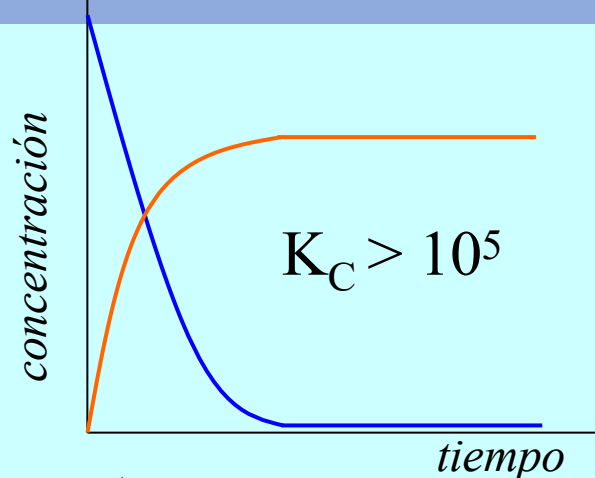
*La reacció està molt desplaçada a la dreta.*



*Es tracta d'un veritable equilibri.*



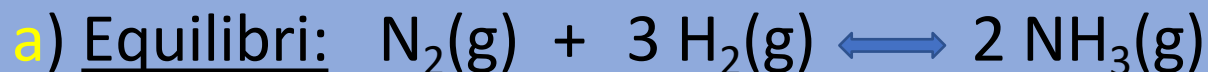
*La reacció està molt desplaçada a l'esquerra, és a dir, gairebé no es formen productes.*



Exemple: En un recipient de 10 litres s'introdueixen una mescla de 4 mols de  $\text{N}_2(\text{g})$  i 12 mols d'  $\text{H}_2(\text{g})$ ;  
a) escribiu la reacció d'equilibri; b) si assolit l'equilibri s'observa que hi ha 0,92 mols de  $\text{NH}_3(\text{g})$ , determineu les concentracions de  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$  a l'equilibri i la constant  $K_c$ .

Exemple: En un recipient de 10 litres s'introdueixen una mescla de 4 mols de  $\text{N}_2(\text{g})$  i 12 mols d'  $\text{H}_2(\text{g})$ ;

a) escriuiu la reacció d'equilibri; b) si assolit l'equilibri s'observa que hi ha 0,92 mols de  $\text{NH}_3(\text{g})$ , determineu les concentracions de  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$  a l'equilibri i la constant  $K_c$ .



**Mols inic.:**        **4**                **12**                **0**

**Mols reac:**        **x**                **3x**                **2x**

**Mols equil.**    **4 - x**        **12 - 3x**        **0,92=2x**

**3,54**        **10,62**        **0,92**

**conc. eq(mol/l)** **0,354**    **1,062**        **0,092**

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} = \frac{0,092^2 \text{ M}^2}{1,062^3 \cdot 0,354 \text{ M}^4} = 1,996 \cdot 10^{-2}$$

# CONSTANT D'EQUILIBRI ( $K_p$ )

- En les reaccions en que intervinguin gasos és més senzill mesurar pressions parcials que concentracions:



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



$$K_p = \left\{ \frac{[p_{NH_3}]^2}{[p_{N_2}][p_{H_2}]^3} \right\}_{eq}$$

# EQUILIBRIS GASOSOS

En una mescla de **gasos ideals**, la **pressió parcial**,  $p_i$ , de cada gas s'obté :

$$p_i V = n_i R T$$

On  $n_i$  és el **número de mols** del gas, i  $V$  és el **volumen total de la mescla**

Per tant  $p_i = \frac{n_i}{V} R T = c_i R T$   $c_i$  és la **concentració molar** del gas.

**La pressió parcial d'un gas ideal és proporcional a la seva concentració molar**

**Si tots els reactius i productes d'una reacció són gasos**, l'expressió de la llei d'acció de masses pot escriure's en termes de les pressions parcials, aquesta constant d'equilibri s'anomena  $K_p$

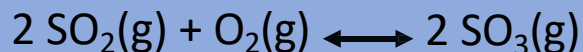
Convé recordar la relació entre pressió parcial i fracció molar.

Fracció molar és

$$x_1 = \frac{n_1}{n_t}$$

$$P_1 = x_1 P_t$$

En la reacció anterior:



$$K_p = \frac{p(\text{SO}_3)^2}{p(\text{SO}_2)^2 \cdot p(\text{O}_2)}$$

De l'equació general dels gasos:

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  s'obté:

$$p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = \text{concentració} \cdot R \cdot T$$

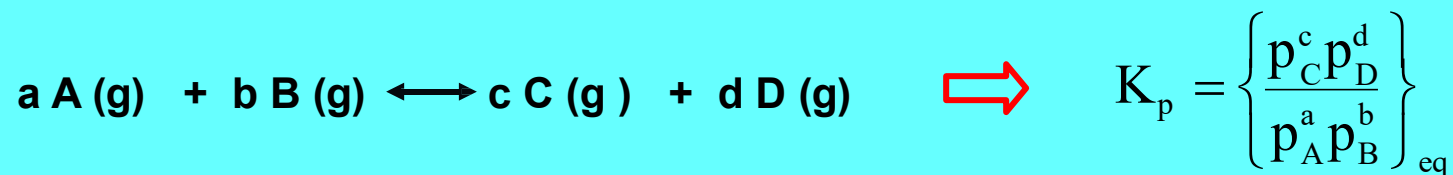
$$K_p = \frac{[\text{SO}_3]^2 (RT)^2}{[\text{SO}_2]^2 (RT)^2 \cdot [\text{O}_2] (RT)} = K_c \cdot (RT)^{-1}$$

- Veiem, doncs, que  $K_p$  pot dependre de la temperatura sempre que hi hagi un canvi en el  $n^\circ$  de mols de gasos

$$K_p = \frac{p_{c_c} \cdot p_{D_d}}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{[C]_c (RT)_c \cdot [D]_d (RT)_d}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b} = \mathbf{K_P = K_C \times (RT)^{\Delta n}}$$

On  $\Delta n$  = increment en nombre de mols de gasos ( $n_{\text{productes}} - n_{\text{reactius}}$ )

En els equilibris entre gasos, la constant d'equilibri , **Kp**, s'expressa en funció de las pressions parcials dels gasos. Donada una reacció química qualsevol:



- La relació entre  $K_p$  i  $K_c$  resulta:

$$K_p = \left\{ \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right\}_{eq} = \left\{ \frac{\left\{ \frac{[C]RT}{[A]RT} \right\}^c \left\{ \frac{[D]RT}{[B]RT} \right\}^d}{\left\{ \frac{[A]RT}{[B]RT} \right\}^a} \right\}_{eq} = K_c \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}}$$

$$K_p = K_c (RT)^{c+d-(a+b)} = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

$\Delta n_g$  = n° de mols de productes gasosos - n° de mols de reactius gasosos

- Els valors de  $K_p$  i  $K_c$  només depenen de la temperatura

**Problema:** Escribe l'expressió de  $K_p$  per a les reaccions corresponents a les següents equacions:



**Problema:** Escribe l'expressió de  $K_p$  per a les reaccions corresponents a les següents equacions:



Solució:

$$K_p = \left\{ \frac{[p_{\text{NO}_2}]^2}{[p_{\text{N}_2\text{O}_4}]} \right\}_{\text{eq}}$$



Solució:

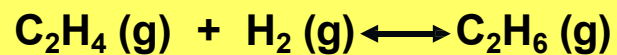
$$K_p = \left\{ \frac{[p_{\text{FNO}}]^2}{[p_{\text{F}_2}][p_{\text{NO}}]^2} \right\}_{\text{eq}}$$



Solució:

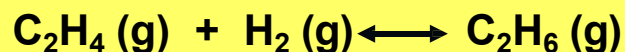
$$K_p = \left\{ \frac{[p_{\text{NO}}]^2 [p_{\text{H}_2\text{O}}]^2}{[p_{\text{N}_2\text{H}_4}] [p_{\text{O}_2}]^2} \right\}_{\text{eq}}$$

**Problema:** La constant d'equilibri,  $K_c$ , per a la següent reacció química:



a 25 °C val  $5 \cdot 10^{17}$ . Calcula, a la mateixa temperatura, el valor de  $K_p$

**Problema:** La constant d'equilibri,  $K_c$ , per a la següent reacció química:



a 25 °C val  $5 \cdot 10^{17}$ . Calcula, a la mateixa temperatura, el valor de  $K_p$

**Solució:**

Les constants  $K_p$  i  $K_c$  estan relacionades per:  $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$

En aquest cas:  $\Delta n_g = 1 - (1 + 1) = -1$

Per tant, a la temperatura de  $25 + 273 = \mathbf{298 \text{ K}}$ , trobem que:

$$\begin{aligned} K_p = K_c (RT)^{-1} &= 5 \cdot 10^{17} (\text{mol L}^{-1}) \cdot [0,082 (\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \cdot 298 (\text{K})]^{-1} = \\ &= \mathbf{2,04 \cdot 10^{16}} \end{aligned}$$

# GRAU DE DISSOCIACIÓ ( $\alpha$ )

- Generalment, s'utilitza en aquelles reaccions en les que existeix un únic reactiu que es dissocia en dos o més.
- És la fracció d'un mol que es dissocia (tant per 1).
- En conseqüència, el % de substància dissociada és igual a  $100 \cdot \alpha$ .

$$\alpha = \frac{x}{c}$$

El grau de dissociació mesura la proporció entre el que reacciona d'una substància i la quantitat que es va posar inicialment de la mateixa.

Exemple: En un matràs de 5 litres s'introdueixen 2 mols de  $\text{PCl}_5(\text{g})$  i 1 mol de  $\text{PCl}_3(\text{g})$  i s'estableix el següent equilibri:  
 $\text{PCl}_5(\text{g}) \longleftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ . Sabent que  $K_c(250\text{ }^\circ\text{C}) = 0,042$ ; **a)** Quines són les concentracions de cada substància en l'equilibri?; **b)** Quin és el grau de dissociació?

**Exemple:** En un matràs de 5 litres s'introdueixen 2 mols de  $\text{PCl}_5(\text{g})$  i 1 mol de  $\text{PCl}_3(\text{g})$  i s'estableix el següent equilibri:  
 $\text{PCl}_5(\text{g}) \longleftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ . Sabent que  $K_c$  (250 °C) = 0,042; **a)** Quines són les concentracions de cada substància en l'equilibri?; **b)** Quin és el grau de dissociació?

a) **Equilibri:**  $\text{PCl}_5(\text{g}) \longleftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

**Mols inic.:**        2                    1                    0

**Mols equil.**    2– x                1 + x                x

[ ]eq(mol/l) (2– x)/5    (1 + x)/5            x/5

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(1+x)/5 \cdot x/5}{(2-x)/5} = 0,042$$

**x = 0,28 mols**

$$\frac{0,28}{2} = 0,14$$

$$[\text{PCl}_5] = (2 - 0,28)/5 = 0,342 \text{ mol/l}$$

$$[\text{PCl}_3] = (1 + 0,28)/5 = 0,256 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,28 / 5 = 0,056 \text{ mol/l}$$

**b) Si de 2 mols de  $\text{PCl}_5$  es dissocien 0,28 mols en  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$ , de cada mol de  $\text{PCl}_5$  es dissociaran 0,14. Per tant,  $\alpha = 0,14$ ,  $\text{PCl}_5$  s'ha dissociat en un 14 %.**

## Relació entre $K_c$ i $\alpha$ .

Per una reacció  $A \rightleftharpoons B + C$ .

Si anomenem " $c$ " =  $[A]_{\text{inicial}}$  i suposem que en principi només existeix substància "A", tindrem:

|                      |                              |                                       |
|----------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| Equilibri:           | $A \rightleftharpoons B + C$ |                                       |
| Conc. Inic. (mol/l): | $c$                          | $0 \quad 0$                           |
| Reacciona            | $x$                          | $x \quad x$                           |
| conc. eq(mol/l)      | $c \cdot x$                  | $x \quad x$                           |
|                      | $c(1 - \alpha)$              | $c \cdot \alpha \quad c \cdot \alpha$ |

$$\alpha = \frac{x}{c}$$

$$C \cdot \alpha = x$$

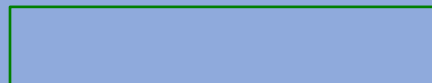
$$K_c = \frac{[B] \cdot [C]}{[A]} = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

En el cas que la substància estigui poc dissociada ( $K_c$  molt petita):

$$\alpha \ll 1 \quad \text{i} \quad K_c \cong c \cdot \alpha^2$$

Exercici: En l'equilibri següent ( $K_c = 0,042$ ):

$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  Quin serà el grau de dissociació i les concentracions a l'equilibri de les tres substàncies si poséssim únicament 2 mols de  $\text{PCl}_5(\text{g})$  en els 5 litres del matràs?



Exercici: En l'equilibri següent ( $K_c = 0,042$ ):

$\text{PCl}_5(\text{g}) \longleftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  Quin serà el grau de dissociació i les concentracions a l'equilibri de les tres substàncies si poséssim únicament 2 mols de  $\text{PCl}_5(\text{g})$  en els 5 litres del matràs?

Equilibri:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \longleftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

**Conc. inic.:**      **2/5**                      **0**                      **0**

**[ ]eq(mol/l)**   **0,4(1- $\alpha$ )**      **0,4 ·  $\alpha$**                       **0,4 ·  $\alpha$**

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)} = 0,042$$

**En aquest cas i tenint en compte el valor de la constant, força gran, no es pot menysprear  $\alpha$  front a 1, per tant, s'hauria de resoldre el sistema :  $\alpha = 0,276$**

$$[\text{PCl}_5] = 0,4 \text{ mol/l} \cdot (1 - 0,276) = 0,29 \text{ mol/l}$$

$$[\text{PCl}_3] = 0,4 \text{ mol/l} \cdot 0,276 = 0,11 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,4 \text{ mol/l} \cdot 0,276 = 0,11 \text{ mol/l}$$

$$n(\text{PCl}_5) = 0,29 \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ l} =$$

**1,45 mols**

$$n(\text{PCl}_3) = 0,11 \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ l} =$$

**0,55 mols**

$$n(\text{Cl}_2) = 0,11 \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ l} =$$

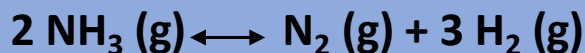
**0,55 mols**

Exercici: A 450 °C i 10 atm de pressió el  $\text{NH}_3$  (g) està dissociat en un 95,7 % segons la reacció:

$2 \text{NH}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g})$ . Calculeu  $K_C$  i  $K_P$  a aquesta temperatura.

**Exercici:** A 450 °C i 10 atm de pressió el NH<sub>3</sub> (g) està dissociat en un 95,7 % segons la reacció:

2 NH<sub>3</sub> (g)  $\longleftrightarrow$  N<sub>2</sub> (g) + 3 H<sub>2</sub> (g). Calculeu K<sub>C</sub> i K<sub>P</sub> a aquesta temperatura.



|                |         |          |          |
|----------------|---------|----------|----------|
| n inic. (mol)  | c       | 0        | 0        |
| n equil. (mol) | c(1-α)  | cα/2     | 3cα/2    |
|                | 0,043 c | 0,4785 c | 1,4355 c |

$$n_{\text{total}} = 0,043 c + 0,4785 c + 1,4355 c = 1,957 c$$

La pressió parcial depèn de la fracció molar

$$p(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n_{\text{total}}} \cdot p_{\text{total}} = \frac{0,043 c}{1,957 c} \cdot 10 \text{ atm} = 0,22 \text{ atm}$$

De la mateixa manera:

$$p(\text{N}_2) = (0,4785/1,957) \cdot 10 \text{ atm} = 2,445 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2) = (1,4355 / 1,957) \cdot 10 \text{ atm} = 7,335 \text{ atm}.$$

$$K_p = \frac{p(\text{H}_2)^3 p(\text{N}_2)}{p(\text{NH}_3)^2} = \frac{(7,335 \text{ atm})^3 \cdot 2,445 \text{ atm}}{(0,22 \text{ atm})^2} = 1,99 \cdot 10^4$$

$$K_C = \frac{K_P}{(\text{RT})^2} = \frac{1,99 \cdot 10^4 \text{ atm}^2}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^2 \cdot (723 \text{ K})^2} = 5,66$$

# PRINCIPI DE LE CHÂTELIER

Si un sistema, inicialment en equilibri, es perturba al modificar alguna condició experimental, s'observa en ell una evolució que el porta de nou a l'equilibri

El principi de Le Châtelier **permet predir el sentit d'aquesta evolució:**

**“Un sistema en equilibri químic, sotmés a una perturbació externa, reacciona en el sentit necessari per tal que la causa perturbadora quedi, tant com sigui possible, contrarestada”** Henry Louis Le Châtelier (1888)

Aquest principi ha tingut una gran influència en la indústria química posterior, al guiar la fabricació de productes químics amb el màxim rendiment possible.

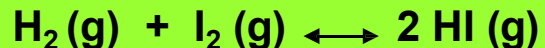
## **Efecte d'un catalitzador**

Un catalitzador accelera per igual les reaccions directa i inversa; per tant, El seu únic efecte és fer **que l'equilibri s'assoleixi abans**, però **sense modificar el valor de la constant d'equilibri.**  
**no afecta a la composició del sistema en equilibri.**

- **Si un sistema es troba en equilibri ( $Q = K_c$ ) i es produeix una perturbació:**
  - **Canvi en la concentració d'algun dels reactius o productes.**
  - **Canvi en la pressió (o volum)**
  - **Canvi en la temperatura.**
- **El sistema deixa d'estar en equilibri i intenta recuperar-lo.**

# Adició o eliminació d'un reactiu o producte.

Considerem la reacció:



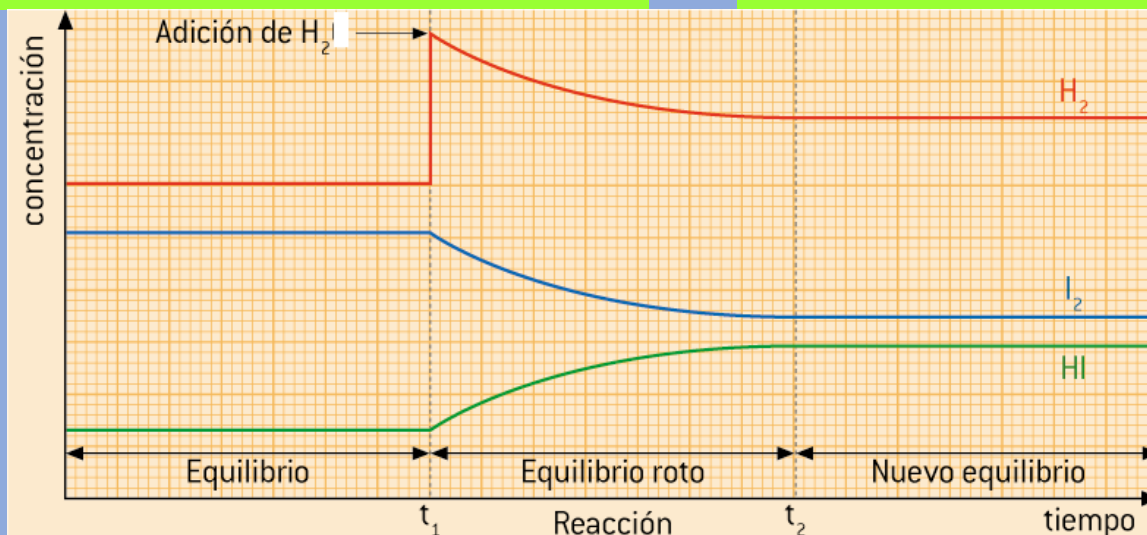
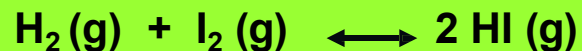
Quan s'assoleix l'equilibri

$$Q = K_c = \left\{ \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \right\}_{\text{eq}}$$

- Si s'afegeix hidrogen:

- Augmenta  $[\text{H}_2]$ , mentre que  $[\text{I}_2]$  i  $[\text{HI}]$  es mantenen constants;  $Q$  disminueix deixant de ser igual a  $K_c$ , trencant-se l'equilibri químic.
- Segons el principi de Le Châtelier, el sistema reacciona en el sentit de **contrarestar l'augment de la concentració d'  $\text{H}_2$** , consumint part de l' $\text{H}_2$  afegit, al reaccionar amb el  $\text{I}_2$ , produint-se més  $\text{HI}$ .

c) L'equilibri es desplaça cap a la dreta:



**Exemple:** En l'equilibri:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  sabem que a partir de 2 mols de  $\text{PCl}_5(\text{g})$  en un volum de 5 litres, l'equilibri s'aconsegueix amb 1,45 mols de  $\text{PCl}_5$ , 0,55 mols de  $\text{PCl}_3$  i 0,55 mols de  $\text{Cl}_2$ . Quants mols hi haurà en el nou equilibri si una vegada assolit el primer afegim 1 mol de  $\text{Cl}_2$  al matràs? ( $K_c = 0,042$ )

|                        |                          |                      |                          |   |                         |
|------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|---|-------------------------|
| <b>Equilibri:</b>      | $\text{PCl}_5(\text{g})$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{PCl}_3(\text{g})$ | + | $\text{Cl}_2(\text{g})$ |
| <b>Mols inic.:</b>     | 1,45                     |                      | 0,55                     |   | 1,55                    |
| <b>Mols equil.</b>     | $1,45 + x$               |                      | $0,55 - x$               |   | $1,55 - x$              |
| <b>conc. eq(mol/l)</b> | $\frac{1,45 + x}{5}$     |                      | $\frac{0,55 - x}{5}$     |   | $\frac{1,55 - x}{5}$    |

$$K_c = \frac{\frac{0,55 - x}{5} \cdot \frac{1,55 - x}{5}}{\frac{1,45 + x}{5}} = 0,042$$

**Resolent:**  $x = 0,268$

|                                          |                          |                      |                          |   |                         |
|------------------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|---|-------------------------|
| <b>Equilibri:</b>                        | $\text{PCl}_5(\text{g})$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{PCl}_3(\text{g})$ | + | $\text{Cl}_2(\text{g})$ |
| <b><math>n_{\text{eq}}</math> (mols)</b> | $1,45 + 0,268$           |                      | $0,55 - 0,268$           |   | $1,55 - 0,268$          |
| <b>conc (mol/l)</b>                      | 0,3436                   |                      | 0,0564                   |   | 0,2564                  |

**L'equilibri s'ha desplaçat a l'esquerra. Es pot comprovar com:**

$$\frac{0,0564 \text{ M} \cdot 0,2564 \text{ M}}{0,3436 \text{ M}} = 0,042$$

# Canvis de volum

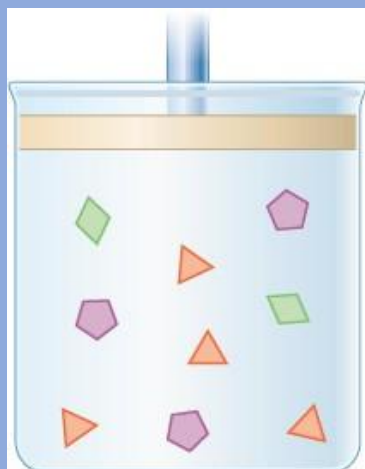
En un equilibri químic amb reactius i/o productes gasosos, una variació en el volum (i per tant en la pressió) del sistema **desplaça l'equilibri en el sentit en que la variació dels mols gasosos anul·li la variació de la pressió.**

**Exemple:** Considerem l'equilibri entre gasos

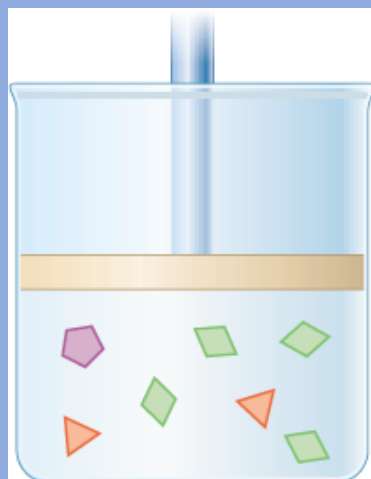


Un efecte immediat d'una disminució de volum del sistema és un **augment de la pressió del recipient**. Aquest augment es contraresta si part del  $\text{PCl}_3$  es combina amb  $\text{Cl}_2$  donant  $\text{PCl}_5$ , per tal de reduir el nombre total de mols gasosos i també, la pressió total.

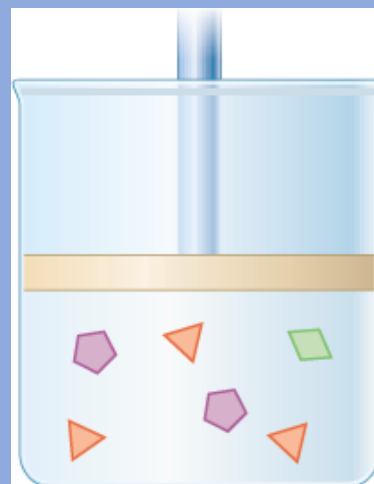
**L'equilibri es desplaça cap a l'esquerra.**



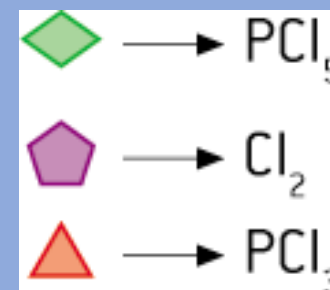
Mescla en equilibri



Equilibri trencat



Equilibri final



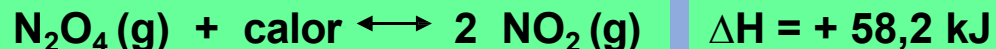
- En qualsevol equilibri en el que hi hagi un canvi en el nombre de mols entre reactius i productes com per exemple :  $A \longleftrightarrow B + C$
- A l'augmentar "P" (o disminuir el volum) augmenta la concentració i l'equilibri es desplaça cap a l'esquerra que es on hi ha menys mols.
- Aquest desplaçament de l'equilibri cap on hi hagi menys mols a l'augmentar la pressió és vàlid i es pot generalitzar per a qualsevol equilibri en el que intervinguin gasos .
- Lògicament, si la pressió disminueix, l'efecte és el contrari.
- Si el número de mols total de reactius és igual al de productes ( $a+b=c+d$ ) es poden eliminar tots els volums en l'expressió de  $K_c$ , per tant, aquest no afecta a l'equilibri (i per tant, tampoc la pressió).

# Canvis de temperatura.

En general, un **augment de temperatura** desplaça un equilibri en el sentit en que **la reacció és endotèrmica**, mentre que una **disminució** la desplaça en el sentit en que és **exotèrmica**.

**Exemple:**

S'escalfa una mescla de  $\text{N}_2\text{O}_4$  i  $\text{NO}_2$  en equilibri:



Segons el **principi de Le Châtelier**, el sistema respon contrarestant parcialment l'augment de temperatura. Això s'aconsegueix si part del  $\text{N}_2\text{O}_4$  es dissocia en  $\text{NO}_2$ , ja que en aquest sentit la reacció és endotèrmica i absorbeix part de la calor que s'ha subministrat per tal d'augmentar la temperatura.

El resultat és un **augment de la concentració de  $\text{NO}_2$**

- S'observa que, a l'augmentar  $T$  el sistema es desplaça cap on es consumeixi calor, és a dir, cap a l'esquerra en les reaccions exotèrmiques i cap a la dreta en les endotèrmiques.
- Si disminueix  $T$  el sistema es desplaça cap on es desprengui calor (dreta en les exotèrmiques i esquerra en les endotèrmiques).

Exemple: Cap a on es desplaçarà l'equilibri al: a) disminuir la pressió?

b) augmentar la temperatura?



**S'ha de tenir en compte que les concentracions dels sòlids ja estan incloses en la  $K_c$  per ser constants.**

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

**a) Al  $p \downarrow$  l'equilibri  $\rightarrow$  (On hi ha més mols de gasos)**

**b) Al  $T \uparrow$  l'equilibri també es desplaça cap  $\rightarrow$  on es consumeix calor ja que la reacció és endotèrmica.**

# Variacions en l'equilibri

- $\uparrow$  [reactius]  $\longrightarrow$
- $\downarrow$  [reactius]  $\longleftarrow$
- $\uparrow$  [productes]  $\longleftarrow$
- $\downarrow$  [productes]  $\longrightarrow$
- $\uparrow$  T (exotèrmiques)  $\longleftarrow$
- $\uparrow$  T (endotèrmiques)  $\longrightarrow$
- $\downarrow$  T (exotèrmiques)  $\longrightarrow$
- $\downarrow$  T (endotèrmiques)  $\longleftarrow$
- $\uparrow$  P Cap on hi hagi menys mols de gasos
- $\downarrow$  P < 0 Cap on hi hagi més mols de gasos

# IMPORTÀNCIA EN PROCESSOS INDUSTRIALS.

- És molt important en la indústria saber quines condicions afavoreixen el desplaçament d'un equilibri cap a la formació d'un producte, ja que s'aconseguirà un major rendiment, en el procés.
- En la síntesi de Haber en la formació d'amoníac  
$$[\text{N}_2(g) + 3 \text{H}_2(g) \longleftrightarrow 2 \text{NH}_3(g)]$$
, exotèrmica, la formació de amoníac està afavorida per altes pressions i per una baixa temperatura. Per això aquesta reacció es realitza a pressions molt altes i a una temperatura relativament baixa, encara que no pot ser molt baixa per tal que la reacció no sigui molt lenta. S'ha de mantenir un equilibri entre rendiment i temps de reacció.

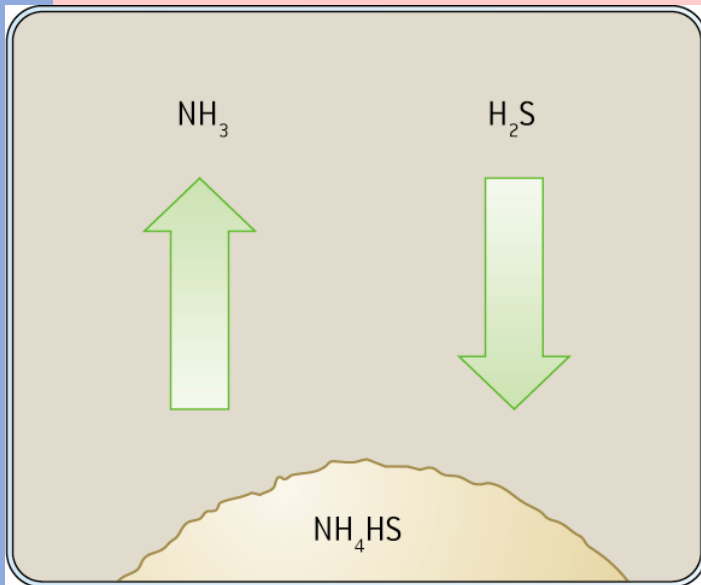
# EQUILIBRIS HETEROGENIS.

- Una reacció és **homogènia** quan tots els reactius i productes es mesclen uniformement formant **una única fase**

**Exemple:** Els **equilibris entre gasos** són homogenis, perquè tots els gasos són miscibles i es mesclen uniformement entre sí

- Una reacció es denomina **heterogènia** quan en la mescla de reacció poden Distingir-se **vàries fases, físicament diferenciades**

**Exemple** La descomposició tèrmica del bisulfur amònic



Equilibri heterogeni



En l'equilibri **existeixen dues fases**: una **sòlida**, el  $\text{NH}_4\text{HS}$  i l'altra **gasosa** formada per la mescla homogènia del  $\text{NH}_3$  i el  $\text{H}_2\text{S}$

La constant d'equilibri pren el valor:

$$K_c = \left\{ \frac{[\text{NH}_3 \text{ (g)}][\text{H}_2\text{S (g)}]}{[\text{NH}_4\text{HS (s)}]} \right\}_{\text{eq}}$$

# Constants d'equilibri en sistemes heterogenis.

La **concentració** d'un sòlid o d'un líquid pur, a una temperatura donada, té un **valor constant**, que no depèn de la quantitat de substància.

- En l'expressió de la **constant  $K_c$**  per a un equilibri heterogeni, **no apareixen les concentracions dels sòlids ni les dels líquids purs**.
- Anàlogament, la **constant  $K_p$**  corresponent a un equilibri heterogeni **només inclou les pressions parcials de les substàncies gasoses**.

**Exemple:**



La concentració molar de  **$\text{NH}_4\text{HS}$**  es manté constant, de forma independent al número de grams presents; per tant el terme  **$[\text{NH}_4\text{HS(s)}]$**  es pot incorporar a la constant d'equilibri  **$K_c$**  i obtenir una nova constant,  **$K_c'$** , que val:

$$K_c' = K_c [\text{NH}_4\text{HS(s)}] = \{[\text{NH}_3(\text{g})][\text{H}_2\text{S}(\text{g})]\}_{\text{eq}}$$

Quan es dona el valor de la constant d'equilibri d'una reacció heterogènia sempre es refereix a  **$K_c'$** .

## Problema

Escriu les expressions de  $K_c$  i  $K_p$  per a l'equilibri heterogeni corresponent a la dissociació del clorur de fosfoni



## Solució:

En l'expressió d'acció de masses no apareixen les concentracions dels sòlids; per tant:

$$K_c = \{[\text{PH}_3][\text{HCl}]\}_{\text{eq}}$$

El valor de  $K_p$  correspon a l'expressió:

$$K_p = \{p_{\text{H}_3} p_{\text{HCl}}\}_{\text{eq}}$$

Tenint en compte la relació entre les dues constants:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} = K_c (RT)^2$$

doncs :

$$\Delta n_g = (1 + 1) - 0 = 2$$

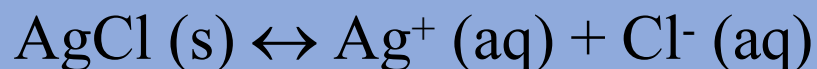
**Exemple:** En un recipient s' introdueix una quantitat de carbamat amònic,  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$  sòlid que es dissocia en amoniac i diòxid de carboni quan s'evapora a  $25^\circ\text{C}$ . Sabent que la constant  $K_p$  per a l'equilibri  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(s) \longleftrightarrow 2 \text{NH}_3(g) + \text{CO}_2(g)$  i a aquesta temperatura val  $2,3 \cdot 10^{-4}$ . Calculeu  $K_c$  i les pressions parcials a l'equilibri.

- **Equilibri:**  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(s) \longleftrightarrow 2 \text{NH}_3(g) + \text{CO}_2(g)$   
*n(mol) equil.*       $n - x$                        $2x$                        $x$
- $p(\text{NH}_3) = 2 p(\text{CO}_2)$  ja que la pressió parcial és directament proporcional al nº de mols.
- $K_p = 2,3 \times 10^{-4} = p(\text{NH}_3)^2 \cdot p(\text{CO}_2) = (2x)^2 \cdot x$
- Aïllant s'obté que:  $p(\text{CO}_2) = 0,039 \text{ atm}$     $p(\text{NH}_3) = 0,078 \text{ atm}$ .

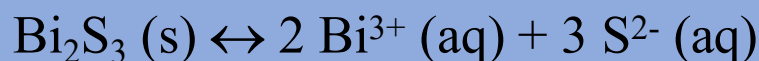
$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^n} = \frac{2,3 \times 10^{-4}}{(0,082 \times 298)^3} = \mathbf{1,57 \times 10^{-8}}$$

# PRODUCTE DE SOLUBILITAT.

[Concentracions en l'equilibri]



$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$



$$K_{\text{PS}} = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$$

$$K_{\text{PS}} = (2s)^2 (3s)^3 s = 5 \sqrt{\frac{K_{\text{PS}}}{108}}$$



**Producte de solubilitat**

**Relació entre la solubilitat i el producte de solubilitat:**



$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2$$

|                   |     |   |   |
|-------------------|-----|---|---|
| [ ] <sub>o</sub>  | C   | — | — |
| [ ] <sub>eq</sub> | C-S | S | S |

$$s = \sqrt{K_{\text{PS}}}$$

$$\text{Si } K_{\text{PS}} \Rightarrow s$$

Si mesclem dues dissolucions que contenen dos ions que poden formar una sal insoluble.

*Com saber si es formarà precipitat?*

$Q = K_{PS} \Rightarrow$  Equilibri : dissolució saturada

$Q > K_{PS} \Rightarrow$  Es desplaça cap a l'esquerra : precipita

$Q < K_{PS} \Rightarrow$  No precipita : dissolució no saturada.

# FACTORS QUE AFECTEN A LA SOLUBILITAT.

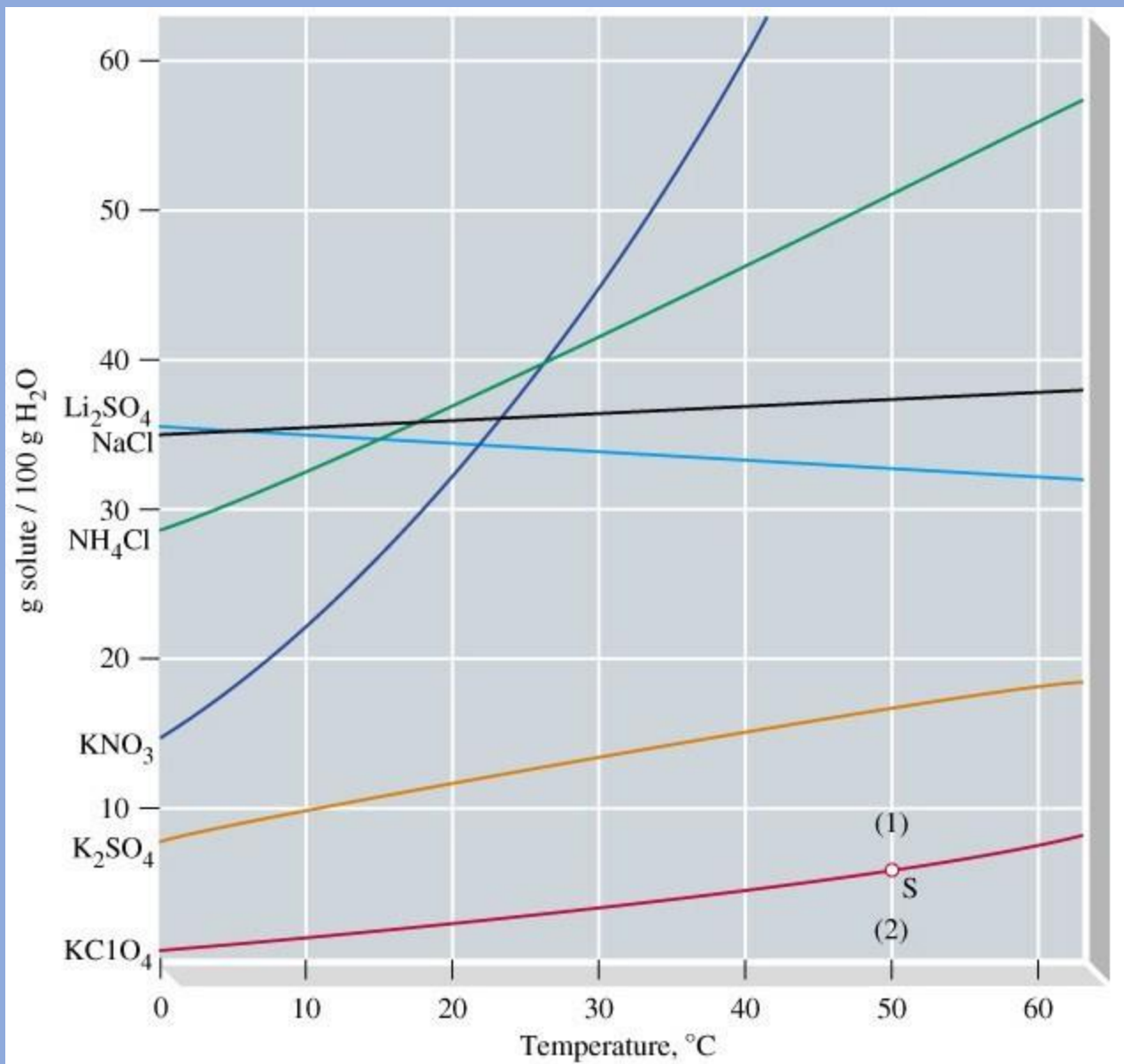
## Efecte de la temperatura.

Afecta a  $K_{PS}$ , ja que és una constant d'equilibri.



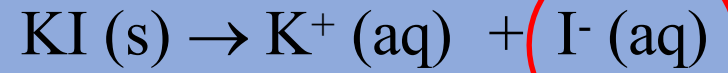
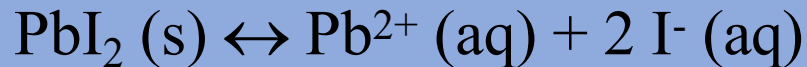
- Si  $\Delta H^\circ_{dis} > 0$  (endotèrmica)  $\Rightarrow T \uparrow K_{PS} \uparrow s \uparrow$
- Si  $\Delta H^\circ_{dis} < 0$  (exotèrmica)  $\Rightarrow T \uparrow K_{PS} \downarrow s \downarrow$

De tota manera, en substàncies molt poc solubles  
L'efecte de la temperatura no és gaire important.

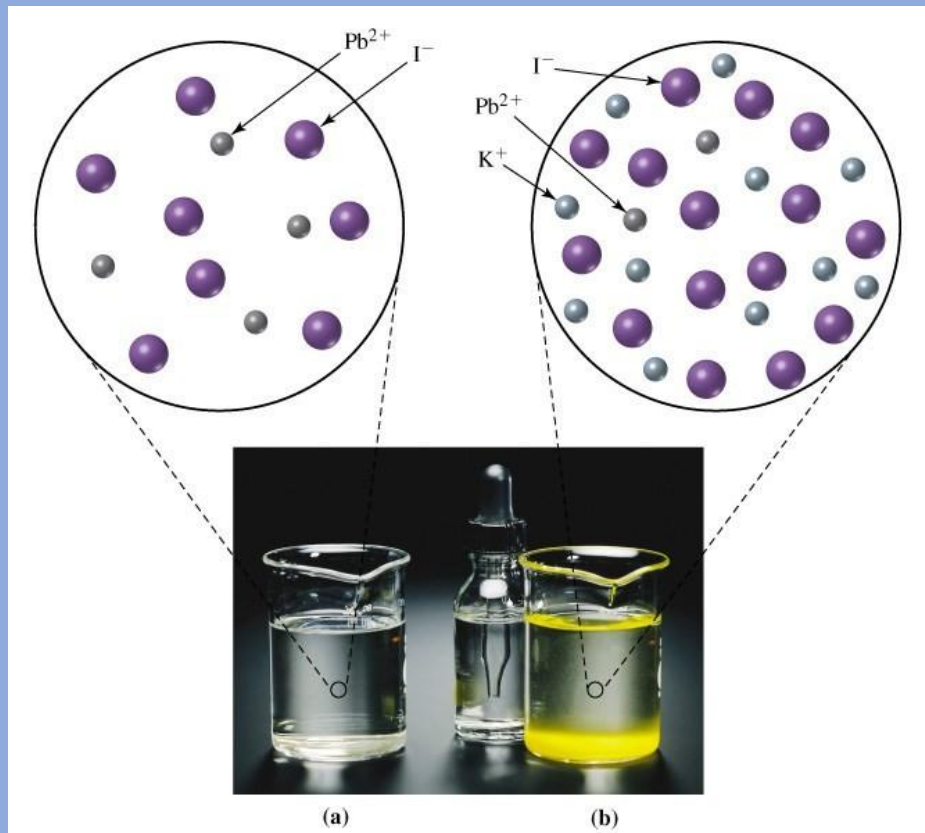


## Efecte de l'ió comú.

La solubilitat d'un compost iònic poc soluble **disminueix** en presència d'un segon solut que proporcioni un ió comú.

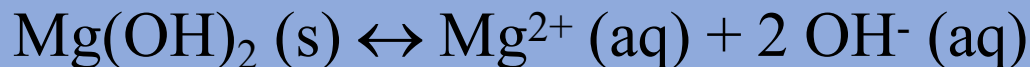


↓  
**Ió comú**



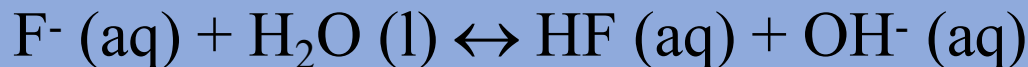
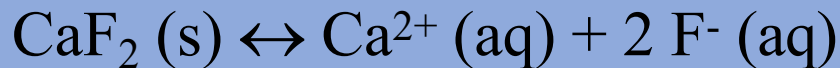
$s (\text{PbI}_2 \text{ en aigua}) = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   
 $s (\text{PbI}_2 \text{ en una dissolució } 0.1 \text{ M de KI}) = 7.1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

## Efecte del pH.



Si el pH es fa més àcid  $\Rightarrow$  menor  $[\text{OH}^-] \Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  l'equilibri es desplaça cap a la dreta  $\Rightarrow$  **major solubilitat**.

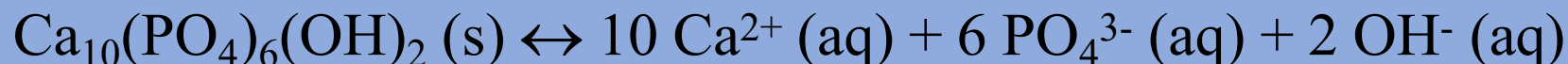
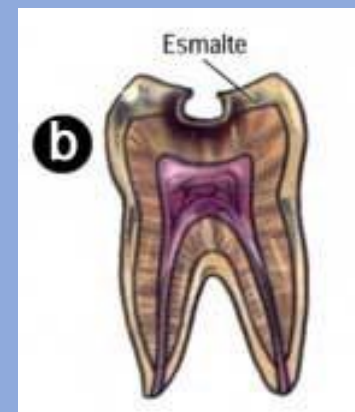
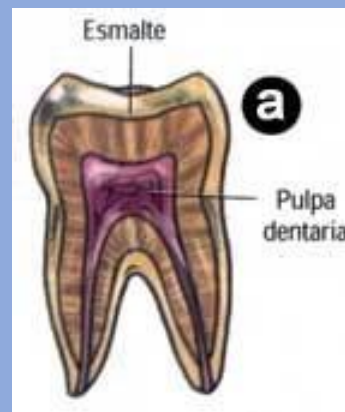
Aquest efecte té lloc en totes les sals l'anió de les quals presenti caràcter bàsic.: Carbonats, sulfurs...



La solubilitat de les sals que contenen anions bàsics augmenta a mesura que el pH disminueix.

# Aplicació: Formació de càries

Esmalt dental: hidroxiapatita



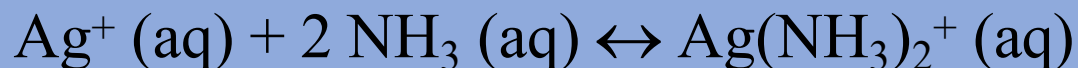
Si afegeixo  $\text{F}^-$  es forma fluoroapatita:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 (\text{s})$  que resisteix millor l'atac dels àcids.

Altres fenòmens:

- \* Pluja àcida: dissol  $\text{CaCO}_3$  de monuments
- \*  $\text{CO}_2$  de la respiració: deterioració d'estalactites i estalagmites

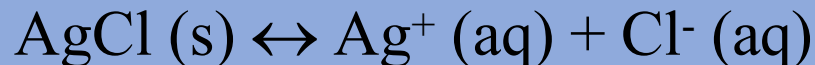
## Formació d'ions complexos.

Els ions metàl·lics poden actuar com a àcids de Lewis.  
La unió d'un ió metàl·lic amb una (o més) bases de Lewis es coneix com a ió complex.



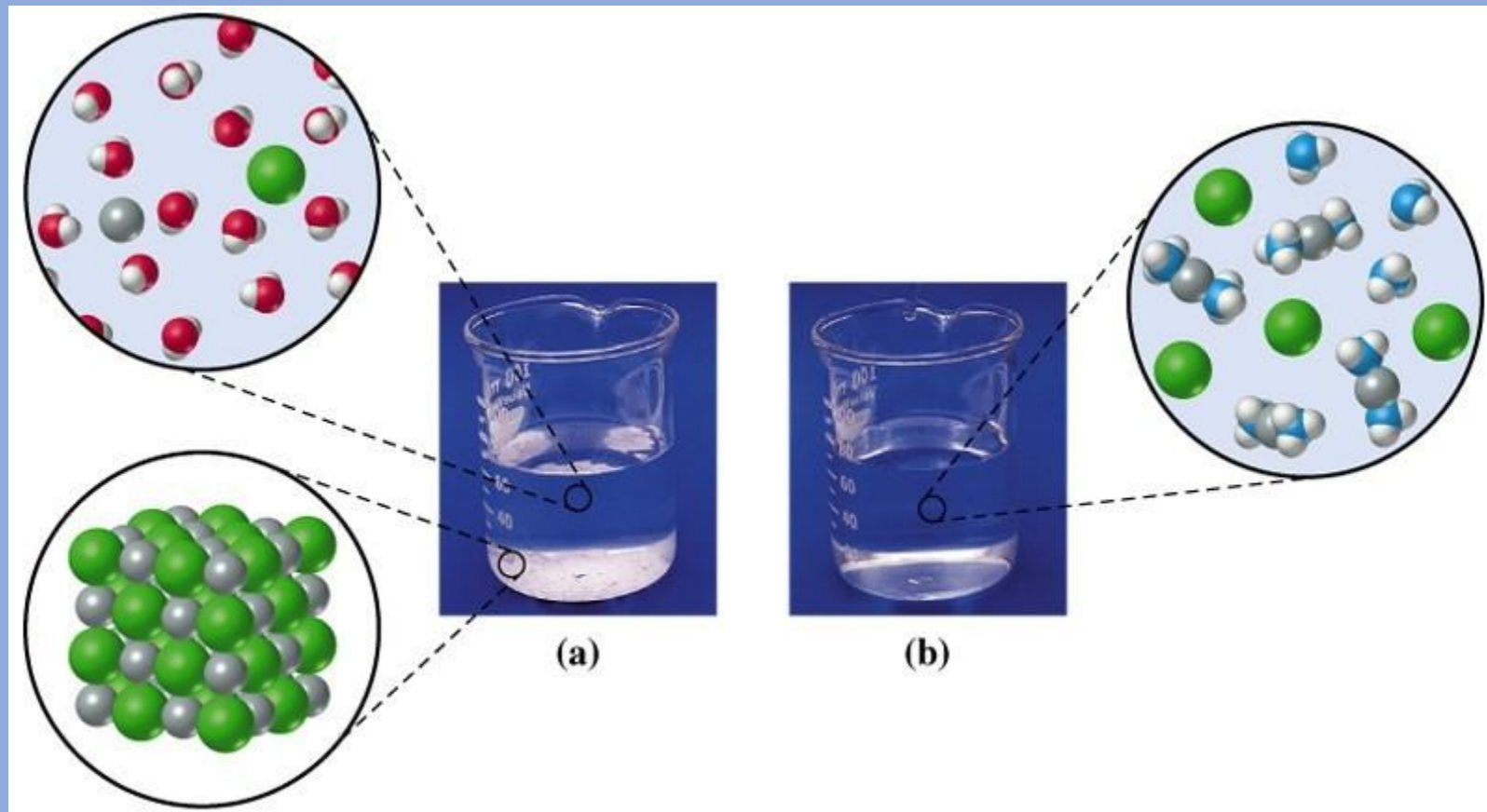
**Ió complex**

p.ex.: L'addició d' $\text{NH}_3$  té un efecte espectacular sobre la solubilitat del  $\text{AgCl}$ , la qual s'incrementa molt.



Dissolució saturada:  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  i  $\text{Cl}^-(\text{aq})$

Dissolució  
 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$  i  $\text{Cl}^-(\text{aq})$



Precipitat  $\text{AgCl}$  (s)