

UNITAT 4 – L'EQUILIBRI QUÍMIC:

0. INTRODUCCIÓ:

¿QUÈ ENTENEM PER REACCIÓ REVERSIBLE?

Existeixen reaccions químiques que, un cop iniciades, transcorren fins que els reactius (o el reactiu en concret) es consumeixen completament. Aquestes reaccions tenen lloc en un sol sentit (cap a la dreta) i s'anomenen: reaccions irreversibles, representant-se amb una sola fletxa:

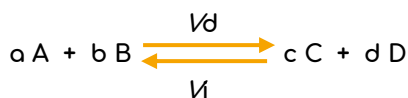


No obstant, altres reaccions poden dur-se a terme en els dos sentits, ja que els productes poden tornar a reaccionar entre si per donar novament els reactius. És a dir, aquestes reaccions poden transcórrer cap a la dreta i també cap a l'esquerra. Aquests processos s'anomenen: **reaccions reversibles**, representant-se amb dues fletxes de sentit contrari:



¿QUÈ ÉS L'EQUILIBRI QUÍMIC?

Considerem que la següent reacció reversible es produeix a una determinada temperatura en un recipient tancat:



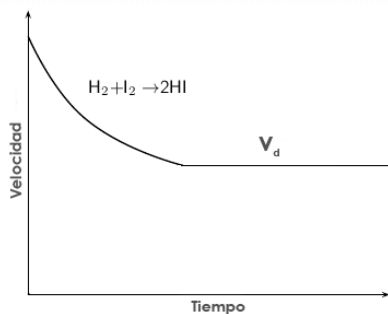
V_d = velocitat de formació dels productes (velocitat directa).

V_i = velocitat de descomposició dels productes per donar novament els reactius (velocitat inversa).

Al principi de la reacció, en el recipient sols hi haurà reactius (A i B). D'aquesta forma, la velocitat de formació de productes (C i D) al principi serà màxima, doncs també són màximes les concentracions de A i B.

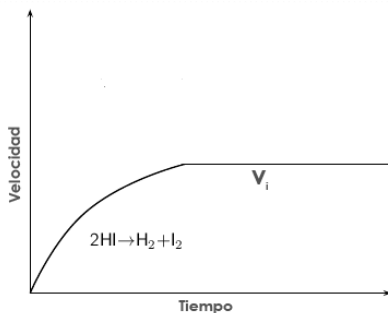
A mesura que A i B es vagin consumint, la velocitat de la reacció directa disminueix, ja que cada cop és menor la concentració.

RECORDA !/ $V_d = K_d \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$



(velocitat de la reacció directa respecte el temps. V_d al principi és màxima però disminueix amb el temps).

Per una altra part, els productes C i D es van formant i cada cop és major la seva concentració en el recipient. Això fa que puguin trobar-se i tornar a reaccionar entre si per regenerar A i B. Al principi, com la concentració de C i D és nul·la, la velocitat d'aquesta reacció inversa també ho serà. Però a mesura que dites concentracions vagin augmentant la reacció inversa, augmentarà la seva velocitat i, per tant, no seran insignificants:



(velocitat de la reacció inversa amb el temps. V_i al principi és nul·la i va augmentant a mesura que augmenten les concentracions de productes).

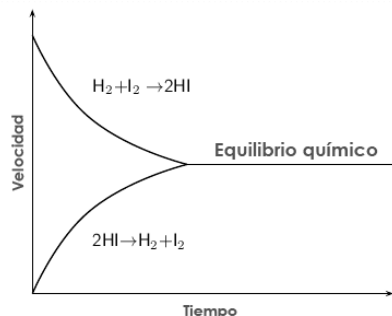
Ambdós velocitats (la directa i la inversa), finalment s'igualen, i els productes C i D es formen a la mateixa velocitat que es consumeixen, pel que ja no experimenten variació en la seva concentració.

Aquesta situació s'anomena **equilibri** i, en aquesta situació, les concentracions de reactius i productes romanen constants en el temps si les condicions externes del sistema (pressió, temperatura, etc) no es modifiquen.

Malgrat que les concentracions romanguin invariables en el temps, l'equilibri químic és una situació dinàmica en la qual la velocitat de la reacció directa (cap a la dreta) i inversa (cap a l'esquerra) són iguals.

Per tant, no veurem variació en les concentracions de les espècies que reaccionen perquè es produeix tan com es consumeix de cada una d'elles, però segueix havent reacció ambdós sentits.

L'equilibri químic es mantindrà indefinidament si el sistema roman tancat i a la mateixa temperatura.



(Quan s'arriba a l'equilibri químic, les velocitats de la reacció inversa i de la reacció directa són iguals, per el que les concentracions romanen invariables en el temps).

I. CONSTANT D'EQUILIBRI DE CONCENTRACIÓ, K_c :

A l'any 1864, Guldberg i Waage van determinar experimentalment que existeix una relació entre les concentracions dels reactius i dels productes d'una reacció química un cop que aquesta hagi arribat a l'equilibri. A dita relació se la denomina constant d'equilibri, i es simbolitza amb K_c .

A partir de:



Deduïm que la fórmula per calcular el valor de K_c és:

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

(el quocient entre dues constants de velocitat a una temperatura determinada serà una altra constant, on el valor depèn també de la temperatura, i que l'anomenem: K_c ; constant d'equilibri).

Aquesta expressió és la denominada **lleï d'acció de masses**. Així, la lleï d'acció de masses ens indica que, en un procés elemental, el producte de les concentracions dels productes en l'equilibri, elevades als seus respectius coeficients estequiomètrics, dividit per el producte de les concentracions dels reactius elevades als seus respectius coeficients estequiomètrics, és un valor constant per cada temperatura.

Encara que el valor de la constant d'equilibri K_c està associada a concentracions molars (mol / l), per conveni, se sol expressar la K_c com a una magnitud adimensional, és a dir, sense unitats.

Tot i que veiem el valor de la constant d'equilibri K_c varia amb la temperatura, el seu valor és independent de les concentracions inicials de reactius i productes.

Segons el valor numèric de la constant d'equilibri, veiem que:

- Quan $K_c > 1$, significa que, en l'equilibri, la concentració de productes és més gran que la concentració de reactius. Per tant, en aquest cas, la reacció afavorida és la de formació dels productes.
- Quan $K_c < 1$, significa que, en l'equilibri, la concentració de reactius és més gran que la concentració de productes. És a dir, en l'equilibri hi ha més reactius que productes: és una reacció desplaçada cap als reactius. No té gaire rendiment en productes.

Cal destacar que quan tenim equilibris heterogenis (quan els reactius i els productes es troben en diferent estat), les concentracions dels sòlids o dels líquids purs no s'indiquen en l'expressió de la constant d'equilibri K_c perquè són constants i s'involucren en la mateixa. Únicament es tenen en compte les espècies dissoltes (aquoses) o en estat gas.

1. RESOLUCIÓ DELS PROBLEMES D'EQUILIBRI QUÍMIC:

Per resoldre els exercicis d'equilibri de les reaccions que es troben en un recipient tancat haurem de seguir un mètode general:

Inicialment:

1. Identifiquem les dades del problema.
2. Identifiquem les incògnites.

Passos:

3. Expressem la concentració molar dels reactius i dels productes.
4. Escrivim l'equació química de la reacció.
5. Completem, per a cada reacció, l'esquema següent:

	$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$			
<u>Concentracions inicials:</u>	C_1	C_2	C_3	C_4
<u>Concentracions que reaccionen:</u>	ax	bx	cx	dx
<u>Concentracions en l'equilibri:</u>	$C_1 - ax$	$C_2 - bx$	$C_3 + cx$	$C_4 + dx$

x és la quantitat de mols que reaccionen i a , b , c i d són els coeficients estequiomètrics.

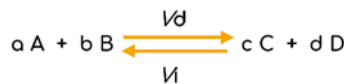
A les concentracions en l'equilibri els mols que reaccionin, la operació global serà **negativa** i els que es formin, la operació global serà **positiva**.

6. Aïllem la incògnita mitjançant la llei d'acció de masses (K_c). (**EQUACIÓ DE SEGON GRAU**)
7. Arribem a una conclusió i expressem el resultat final en les unitats corresponents.

2. QUOCIENT DE REACCIÓ, Q_c :

L'expressió de la llei d'acció de masses aplicada a una reacció que **no ha arribat encara a l'equilibri** s'anomena: quocient de reacció, Q_c , i ens permet determinar cap a on es desplaçarà la reacció per arribar a l'equilibri.

Per la següent reacció:



Deduïm que la fórmula per a calcular el valor de Q_c és:

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

On les concentracions no són les de l'equilibri, sinó altres concentracions donades, generalment les inicials, que en la fórmula hem indicat amb el subíndex "i".

Comparar Q_c amb K_c en un moment determinat ens permet esbrinar l'estat i evolució del sistema:

- Si $K_c > Q_c$, la reacció és en sentit **directe** fins a assolir l'equilibri.
- Si $K_c < Q_c$, la reacció és en sentit **invers** fins a assolir l'equilibri.
- Si $K_c = Q_c$, la reacció ja hi és a l'equilibri.

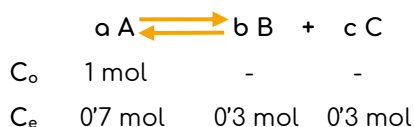
3. GRAU DE DISSOCIACIÓ:

Existeixen moltes reaccions reversibles en les que una substància A es dissocia per donar altres substàncies B i C. En aquest tipus de reaccions químiques se les denomina reaccions de dissociació.

En una reacció de dissociació freqüentment treballem amb l'anomenat grau de dissociació, representant-ho amb la lletra alfa "α".

El grau de dissociació ens indica la quantitat en tant per u de reactiu que ha reaccionat o que s'ha dissociat.

Per exemple, a la següent reacció reversible:



Inicialment teníem en el recipient 1 mol de A i res de B i C, doncs al inici de la reacció de dissociació encara no ha començat. Quan el sistema arriba a l'equilibri, a diferència, $1 - 0'7 = 0'3$, és el que s'ha dissociat del mol inicial, per el qual $\alpha = 0'3$.

El grau de dissociació també pot expressar-se en tant per cent (%), multiplicant el valor d'α per 100 ($\alpha \times 100$). No obstant, es realitzarà aquest càlcul si el propi enunciat de l'exercici ens ho demana.

Els valors d'α pròxims a 1 o al 100%, impliquen un alt rendiment de la reacció cap a la dreta i valors de K_c alts, mentre que valors pròxims a 0 indiquen que ha reaccionat una quantitat de reactiu A molt petita.

Es pot expressar el grau de dissociació "α" com el quocient entre la quantitat (expressada en mols) de reactius que ha reaccionat, x, i la quantitat inicial, n_o. Així:

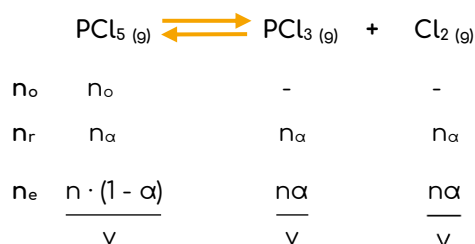
$$\alpha = \frac{x}{n_o}$$

El grau de dissociació també es pot aplicar quan les dades inicials no venen dades en mols, sinó en concentracions. En aquest cas, canviàrem la "x" per una "c (concentració de A que reacciona)" i n_o per una "c_o (concentració inicial de A)". Així:

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

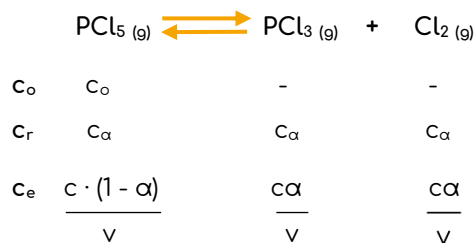
Veiem dos exemples concrets d'expressió dels valors de K_c en funció del grau de dissociació d'una reacció, quan ens donen les dades inicials en mols i quan ens els donen en concentracions.

Per això, prendrem com exemple la reacció de dissociació del PCl₅ per donar PCl₃ i Cl₂:



Un cop diluïda la concentració molar en l'equilibri de cada component, en funció del número de mols inicials (n_o) del grau de dissociació, α, i del volum, podrem determinar la constant d'equilibri de la reacció com:

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{c_o \alpha \cdot \cancel{c_o} \alpha}{\cancel{c_o} (1 - \alpha)} = \frac{c_o \alpha^2}{1 - \alpha}$$



De la mateixa manera, quan les dades inicials venen dades com a concentracions, una vegada deduïda la concentració molar de cada component en el equilibri, podem expressar la constant d'equilibri de la reacció com:

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

4. CONSTANT D'EQUILIBRI AMB PRESSIONS PARCIALS, K_p :

Quan es treballa amb equilibris en els que totes les espècies que intervien són gasos, és habitual utilitzar l'anomenada: constant d'equilibri K_p , en funció de les pressions parcials, enlloc de K_c , en funció de les concentracions.

Així, per la següent reacció genèrica:



Deduïm que la fórmula per calcular el valor de K_p és:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

On P_x = pressió parcial de cada un dels components un cop arribar a l'equilibri (atm).

Com K_c , la constant d'equilibri K_p depèn únicament de la temperatura i és adimensional, és a dir, no indiquem les unitats.

Podem calcular les pressions parcials a partir de la Llei de Raoult:

$$P_i = X_A \cdot P_T$$

- $X_A ? \rightarrow X_A = n_a / n_{\text{TOTALS}}$
- $P_T ? \rightarrow P_T = P_A + P_B + P_C + \dots$

Tot i que és freqüent expressar la constant d'equilibri entre gasos com K_p , també es pot expressar com K_c i de fet, existeix una relació entre les dues constants, de forma que coneixent K_p es pot calcular K_c i viceversa.

És la següent expressió:

A partir de: $P_A \cdot V = n_a \cdot R \cdot T$ (Tanmateix, podem utilitzar aquesta fórmula per calcular els mols totals).

Deduïm que: $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$

K_p = constant d'equilibri amb pressions parcials.
 K_c = constant d'equilibri.
 R = constant dels gasos ideals.
 T = temperatura (K).
 Δn = variació molar. (mols finals - mols inicials).

5. RELACIÓ ENTRE LA VARIACIÓ DE GIBBS (G) I LA CONSTANT D'EQUILIBRI, K:

La variació d'energia lliure de Gibbs estàndard (ΔG°) d'una reacció química, és una variable d'estat que podem expressar com:

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{PRODUCTES}} - G^\circ_{\text{REACTIUS}}$$

On ΔG° representa la variació d'energia lliure en estat estàndard, és a dir, 1 atm, 25 C° i 1 mol.

No obstant, les condicions estàndard d'una reacció química duren únicament un instant. A mesura que la reacció evoluciona, varia la concentració dels reactius i el sistema ja no té una energia lliure ΔG° sinó ΔG . Ambdós magnituds es relacionen segons l'expressió:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$$

Quan el sistema arriba a l'equilibri, sabem que $\Delta G = 0$ i que $Q = K_p$. Així tenim:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$$

Si en un exercici ens demanen que calculem ΔG° i ens donen com a dades la K_c i la K_p , per calcular-ne el valor, haurem d'utilitzar la K_p .

Així doncs, finalment, la relació entre K_p i ΔG° és:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

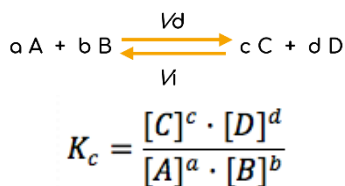
6. EL PRINCIPÍ DE "LE CHÂTELIER":

Quan es modifiquen una o més variables en un sistema que es troba en l'equilibri químic, dit equilibri experimenta un canvi i es desplaça, és a dir, es modifiquen les proporcions de reactius i productes existents.

Aquests canvis es poden interpretar de forma qualitativa mitjançant l'anomenat: Principi de Le Châtelier, en el qual fou enunciat com:

"Quan en un sistema en l'equilibri es produeix una modificació d'alguna de les variables que el determinen (concentració, pressió i temperatura) l'equilibri es desplaça en el sentit en el què s'oposa a dita variació".

Així doncs, a partir de:



• Com afecta a l'equilibri químic una modificació de la concentració de reactius o de productes ?

Un augment de la concentració de A o de B (o d'ambdós) augmenta el denominador, el que fa que $K_c > Q_c$, i que la reacció es desplaci cap a la dreta (cap a la formació de productes; C i D).

En general: un augment de les concentracions de reactius o una disminució de les concentracions de productes, la reacció la desplaça cap a la dreta.

Pel contrari, un augment de les concentracions de C o de D (o d'ambdós) fa que augmenti el numerador i que $K_c < Q_c$, i que la reacció es desplaci cap a l'esquerra (cap a la formació de reactius; A i B).

En general: un augment de les concentracions de productes o una disminució de les concentracions de reactius, la reacció la desplaça cap a l'esquerra.

• Com afecta a l'equilibri químic una modificació de la pressió i el volum ?

En general:

- Un augment de la pressió (o disminució del volum) provoca que el sistema evolucioni en el sentit en el que hi ha menys volum, és a dir, on el número de mols gasosos sigui menor.
- Una disminució de la pressió (o augment del volum) provoca que el sistema evolucioni en el sentit en el que hi ha més mols, és a dir, on el número de mols gasosos sigui major.
- Si en un equilibri químic tenim el mateix número de mols a l'esquerra i a la dreta, doncs, una variació de la pressió o del volum no afectarà a l'equilibri químic.

• Com afecta a l'equilibri químic una modificació de la temperatura ?

Com sabem, la constant d'equilibri, K_c , el seu valor determinat dependrà de la temperatura. Per tant, quan en un sistema en equilibri es modifica la temperatura, deixa d'estar en equilibri perquè es modifica el valor de la constant d'equilibri.

En general:

- Si una reacció és endotèrmica ($\Delta H > 0$), al augmentar la temperatura, augmenta la constant d'equilibri i l'equilibri es desplaça cap a la dreta (cap a la formació de productes; C i D).
En canvi, si la temperatura baixa, també baixa la constant d'equilibri i la reacció es desplaça cap a l'esquerra.
- Si una reacció és exotèrmica ($\Delta H < 0$), al augmentar la temperatura disminueix la constant d'equilibri i la reacció es desplaça cap a l'esquerra, mentre que si la temperatura disminueix, augmenta la constant d'equilibri i l'equilibri es desplaça cap a la dreta.

En resum:

ΔH	Temperatura	Constante K_c	Desplazamiento
Endotèrmica	Aumenta	Aumenta	Derecha
Endotèrmica	Disminuye	Disminuye	Izquierda
Exotèrmica	Aumenta	Disminuye	Izquierda
Exotèrmica	Disminuye	Aumenta	Derecha

De forma simplificada:

- Si la temperatura augmenta, s'afavoreix una reacció endotèrmica (absorbeix energia (calor)).
- Si la temperatura disminueix, s'afavoreix una reacció exotèrmica (allibera energia (calor)).