

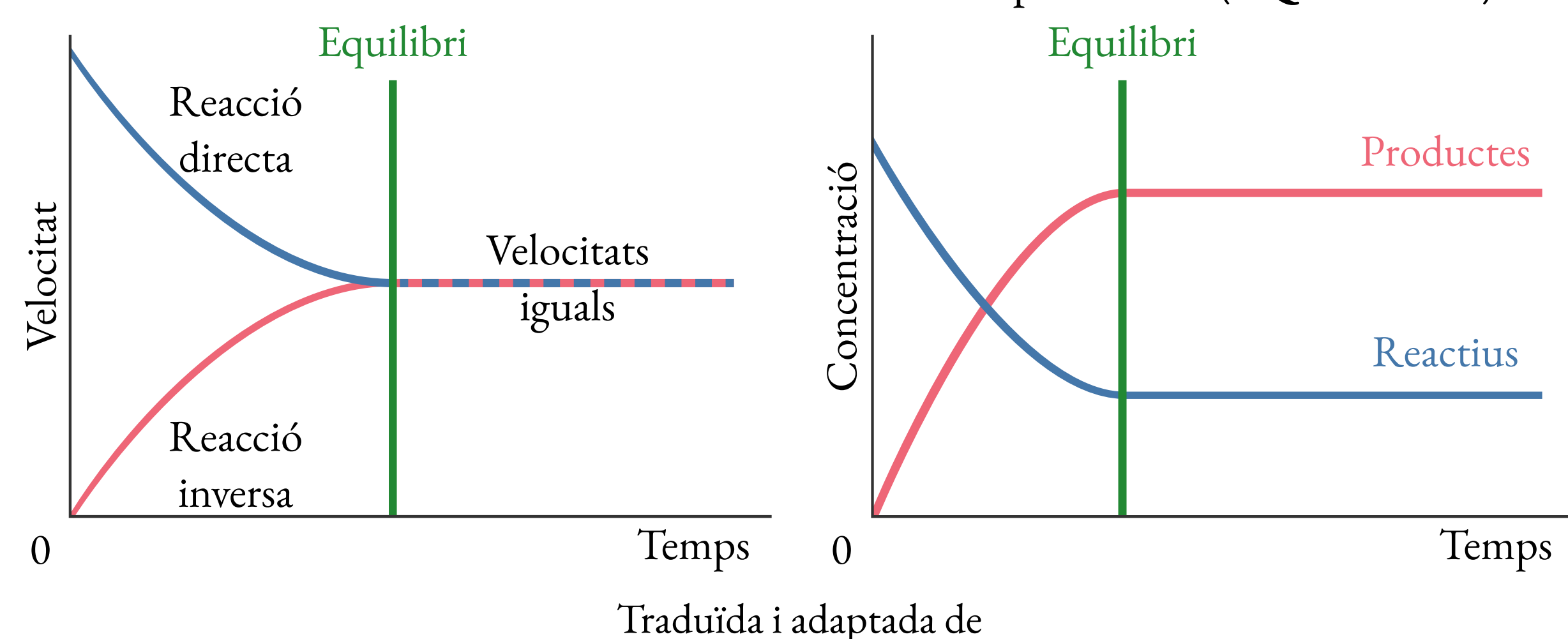
EQUILIBRI QUÍMIC

Química 2n Batx

Rodrigo Alcaraz de la Osa. Traducció: Òscar Colomar (@ocolomar) i Eduard Cremades (@eduardcremades)



El 1803, Berthollet descobreix que unes certes reaccions químiques són **reversibles**, arribant un moment en el qual les velocitats de les reaccions directa i inversa s'igualen, mantenint-se invariables les concentracions de reactius i productes (**EQUILIBRI**).



<https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/reversible-reactions-and-equilibrium/>

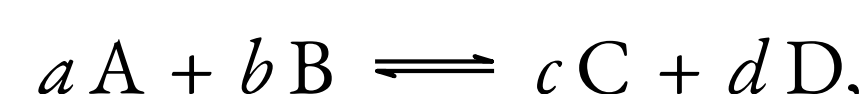
Llei d'acció de masses

També coneguda com **llei de Guldberg i Waage**, estableix que la velocitat d'una reacció és directament proporcional al producte de les concentracions dels reactius. Com en l'equilibri les velocitats de les reaccions directa i inversa són iguals, això implica que existeix una relació constant entre concentracions de reactius i productes.

Constant d'equilibri

Com en l'equilibri les concentracions de reactius i productes es mantenen constants, podem calcular una constant d'equilibri K_c , que serà invariable a una certa T .

En un cas general:

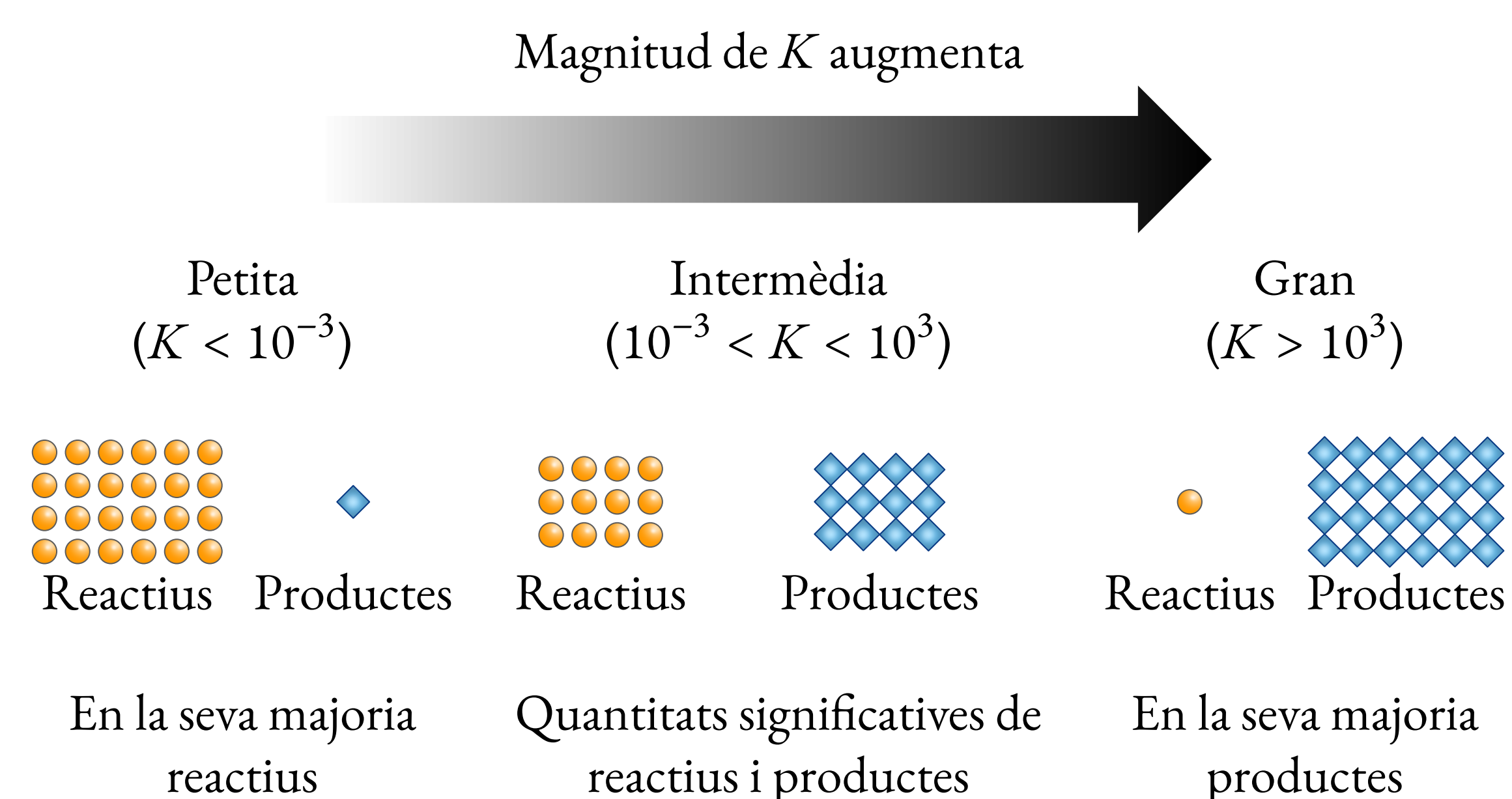


$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- L'expressió de K_c (i el seu valor) depèn de la forma en la qual estigui ajustada la reacció.
- Si s'inverteix la reacció, s'inverteix també el valor de la constant d'equilibri:

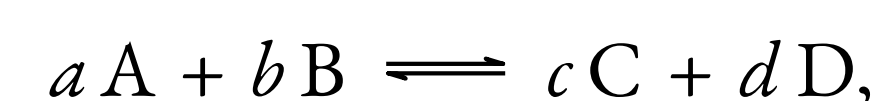
$$K_i = \frac{1}{K_d}$$

- Si se sumen dos o més equacions, la constant d'equilibri és el producte de les constants d'equilibri de cadascuna de les reaccions.
- Si en la reacció intervenen sòlids o líquids purs, atès que la seva concentració és constant, es considera inclosa en el valor de la constant d'equilibri.



Quocient de reacció

Per poder saber si una reacció ha arribat al seu equilibri, es pot calcular l'anomenat **quocient de reacció**, Q_r :



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

on les concentracions no tenen per què estar en l'equilibri, a diferència de K_c .

- $Q_r < K_c$ haurà d'augmentar la concentració de productes (desplaçant-se cap a la dreta)
- $Q_r = K_c$ el sistema està en equilibri
- $Q_r > K_c$ haurà d'augmentar la concentració de reactius (desplaçant-se cap a l'esquerra)

Grau de dissociació

El **grau de dissociació**, α , es defineix com el quocient entre la quantitat de substància dissociada i la quantitat de substància inicial:

$$\alpha = \frac{\text{quantitat de substància dissociada}}{\text{quantitat de substància inicial}}$$

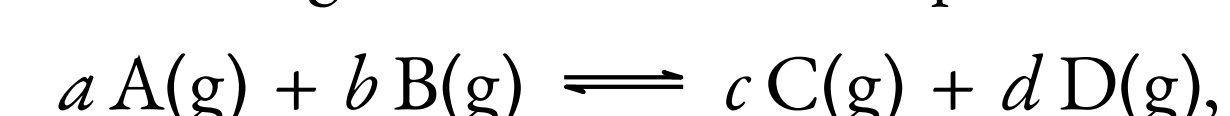
Sol expressar-se en tant per cent (%).

Electròlits, àcids i bases fortes $\alpha \approx 1$

Electròlits, àcids i bases febles $\alpha < 1$

Equilibris amb gasos

En reaccions en les quals intervenen **gasos**, es pot expressar la constant d'equilibri en funció de les **pressions parcials** de cada gas en la mescla en equilibri:

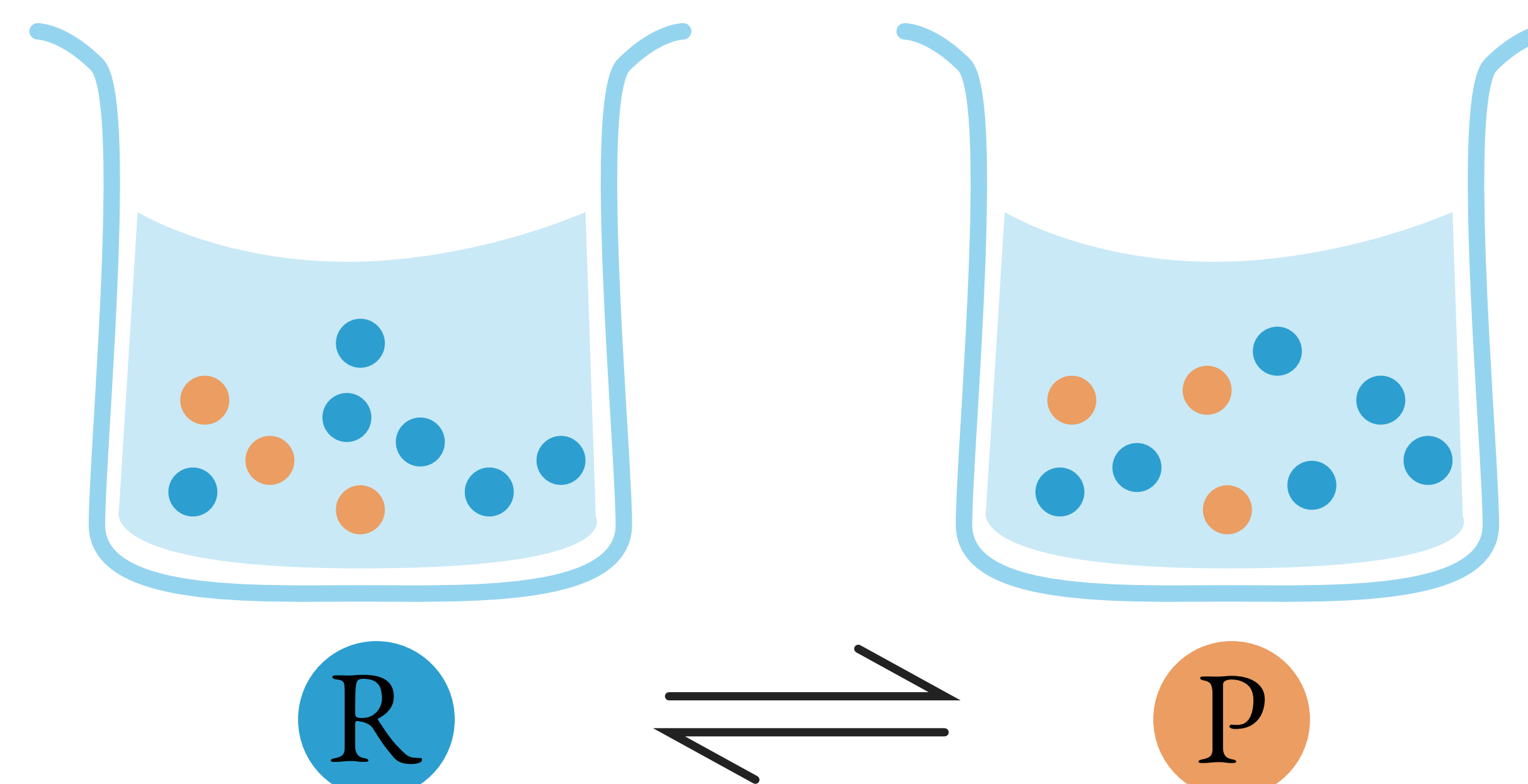


$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

Emprant l'**equació dels gasos ideals**, es pot demostrar que K_p està relacionada amb K_c a través de l'expressió:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n},$$

on $\Delta n = n_{\text{final}} - n_{\text{inicial}}$ és la **variació de mols gasosos**.



<https://www.chegg.com/learn/chemistry/introduction-to-chemistry/chemical-equilibrium>

Factors que afecten a l'estat d'equilibri

Principi de Le Châtelier

Quan un sistema en equilibri és pertorbat, aquest evoluciona a un nou equilibri, contrastant parcialment la pertorbació introduïda.

Concentració

Si s'afegeix reactiu/producte Aquest tendirà a reaccionar per a tornar a aconseguir l'equilibri i per tant el sistema es desplaçarà cap al costat contrari.

Si s'extreu reactiu/producte Aquest tendirà a formar-se per tornar a aconseguir l'equilibri i per tant el sistema es desplaçarà cap a la seva formació.

Temperatura

Reacció exotèrmica En una reacció exotèrmica (desprèn calor) l'augment de la temperatura desplaça la reacció cap a reactius i una disminució de la temperatura la desplaça cap a productes.

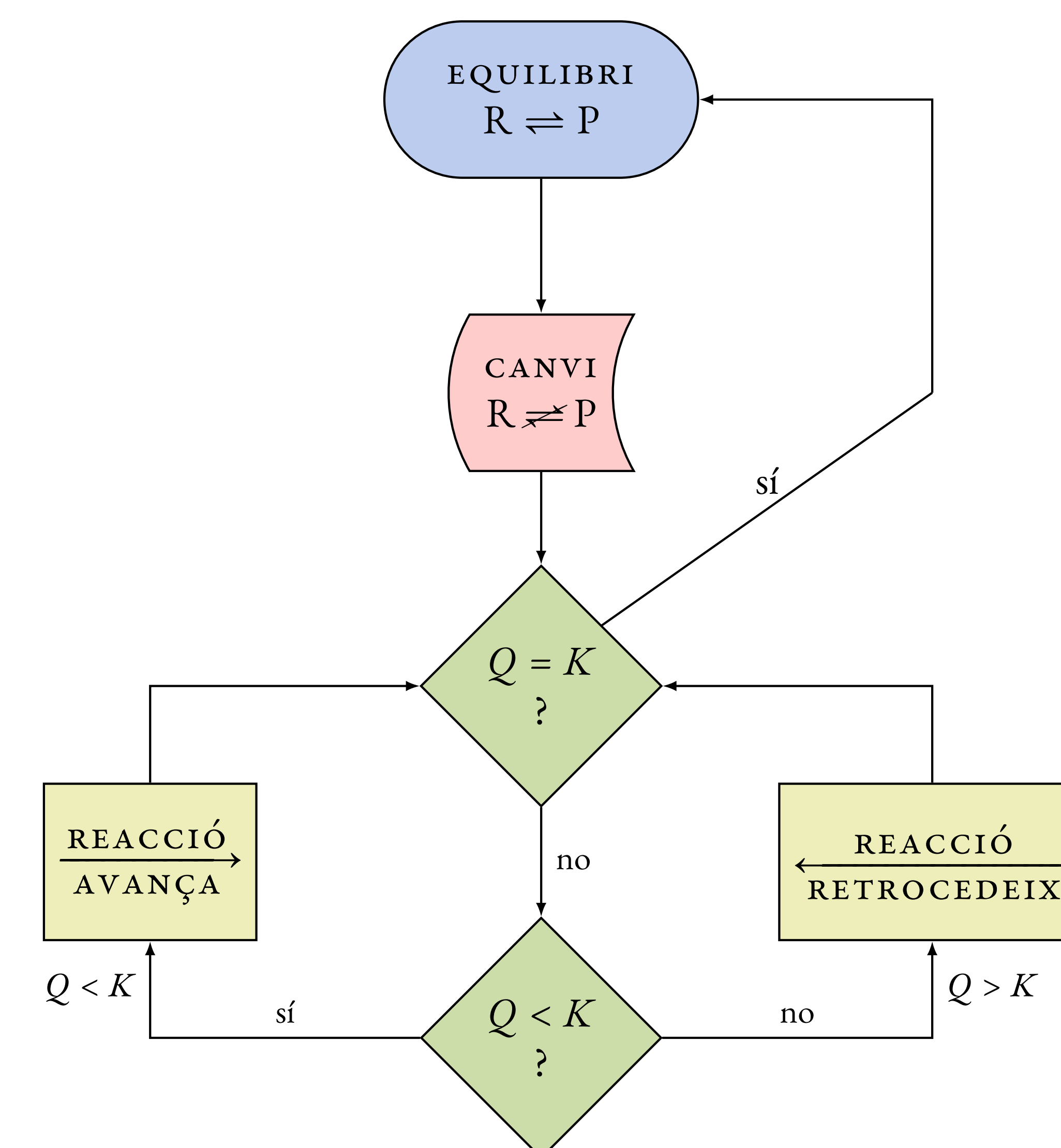
Reacció endotèrmica En una reacció endotèrmica (absorbeix calor) l'augment de la temperatura desplaça la reacció cap a productes i una disminució de la temperatura la desplaça cap a reactius.

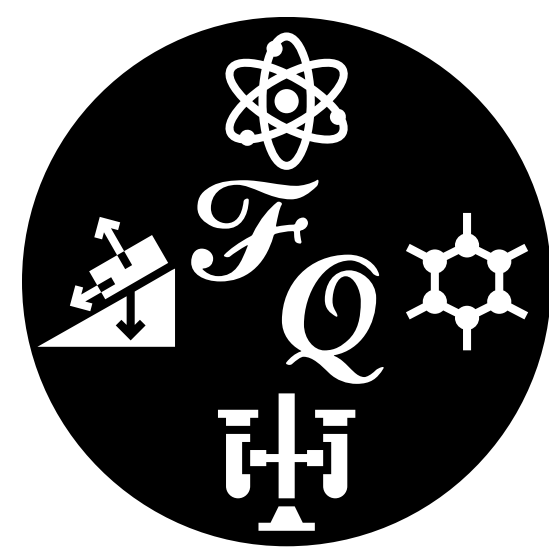
Pressió o volum

Seguint la **LLEI DE BOYLE-MARIOTTE**, la pressió i el volum són inversament proporcionals: a major pressió menor volum i viceversa $\rightarrow pV = \text{constant}$.

En augmentar la pressió (disminuir el volum) El sistema es desplaçarà de manera que la pressió disminueixi, és a dir, cap a on hi hagi menys mols de gas.

En disminuir la pressió (augmentar el volum) El sistema es desplaçarà de manera que la pressió augmenti, és a dir, cap a on hi hagi més mols de gas.





EQUILIBRI QUÍMIC

Química 2n Batx

Rodrigo Alcaraz de la Osa. Traducció: Òscar Colomar (@ocolomar) i Eduard Cremades (@eduardcremades)



Obtenció industrial de l'amoníac

L'amoníac, NH₃, es produeix industrialment a partir de nitrogen i hidrogen gasosos mitjançant el **procés de Haber-Bosch**, un procés de fixació artificial de nitrogen.

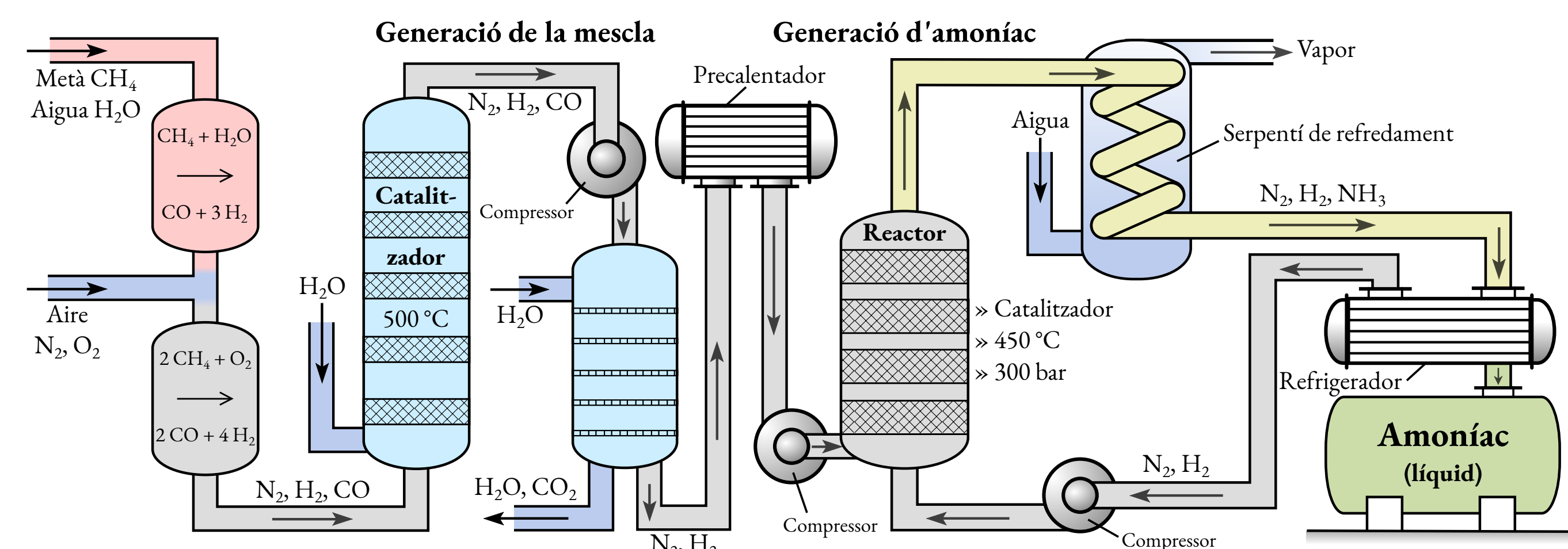


Diagrama del **procés de Haber-Bosch**. Adaptada de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Haber-Bosch-es.svg>.

Equilibri exotèrmic

En el procés es fa reaccionar nitrogen atmosfèric, N₂(g), amb hidrogen, H₂(g), obtingut a partir de metà (gas natural), establint-se un **EQUILIBRI EXOTÈRMIC** donat per l'equació:



la **CONSTANT D'EQUILIBRI** de la qual ve donada per:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2}(p_{\text{H}_2})^3}$$

on p representa la **PRESSIÓ PARCIAL** de cadascuna de les substàncies.

Catalitzador La reacció natural és molt lenta degut sobretot a l'estabilitat dels enllaços triples del nitrogen, per tant s'utilitza un catalitzador de ferro (Fe³⁺) per a accelerar-la. Cal fer notar que l'addició d'aquest catalitzador no afecta l'equilibri ni a la quantitat d'amoníac que es produeix.

Temperatura En ser exotèrmica, segons el principi de Le Châtelier, les baixes temperatures afavoreixen la formació d'amoníac, però a la vegada alenteixen la reacció, per tant s'arriba a un compromís utilitzant temperatures entre 400° i 450°.

Pressió En haver-hi menys mols gasosos en els productes (2, enfront de 4 en els reactius), segons el principi de Le Châtelier, un augment de pressió desplaçarà l'equilibri cap als productes, afavorint la producció d'amoníac. Per altra banda, utilitzar altes pressions té un cost molt elevat, per tant de nou s'arriba a un compromís, en aquest cas d'unes 200 atm.

CANVI	[N ₂]	[H ₂]	[NH ₃]
Augment de la temperatura	augmenta	augmenta	disminueix
Augment de la pressió	disminueix	disminueix	augmenta
Addició de N ₂	augmenta	disminueix	augmenta
Addició de H ₂ O	constant	constant	constant
Addició de catalitzador	constant	constant	constant

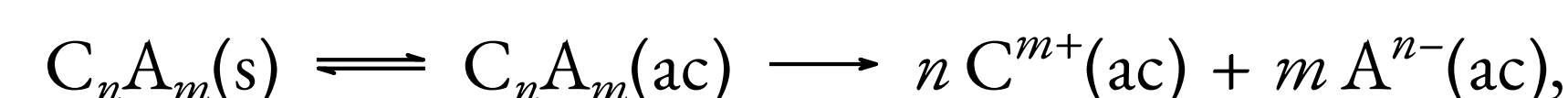
Equilibris heterogenis

Reaccions de precipitació

Són reaccions en les quals es forma un **PRODUCTE INSOLUBLE** (que no es dissol). Això típicament passa amb **SUBSTÀNCIES IÒNIQUES** els ions de les quals tendeixen a romandre units en estar en dissolució, formant un **PRECIPITAT**.

Solubilitat i producte de solubilitat

Quan un compost químic coexisteix en estat sòlid i dissolt, s'estableix un **EQUILIBRI DE SOLUBILITAT** entre ell i els seus ions:



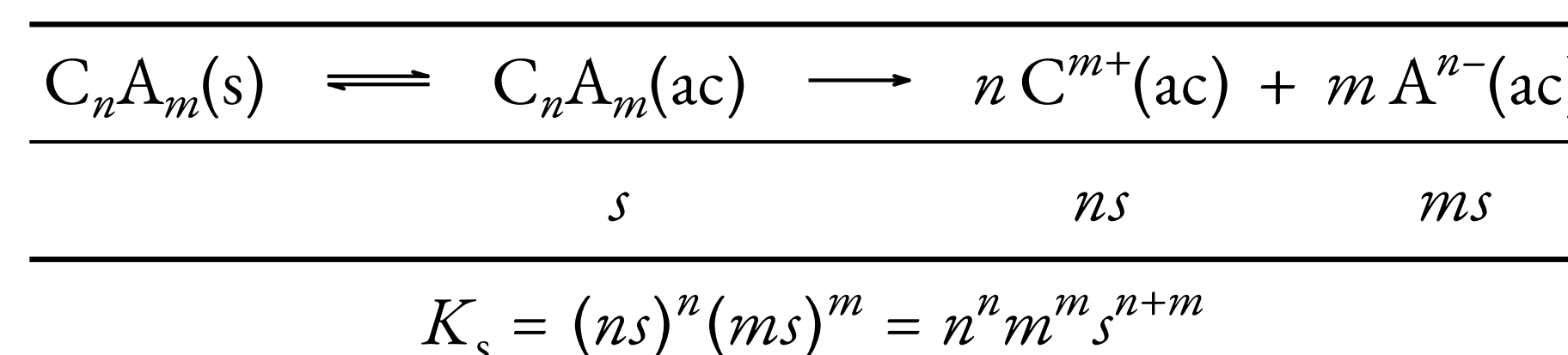
on C representa un catió, A un anió i n i m els seus respectius índexs estequiòmètrics.

Solubilitat Anomenem **SOLUBILITAT**, s , a la màxima quantitat de solut que es pot dissoldre a una temperatura donada en un dissolvent. Se sol expressar en grams de solut per cada 100 mL de dissolvent.

Producte de solubilitat Un equilibri de solubilitat es caracteritza per un **PRODUCTE DE SOLUBILITAT**, K_s , que fa de **CONSTANT D'EQUILIBRI**:

$$K_s = [C^{m+}]^n [A^{n-}]^m,$$

on [] representa concentracions molars a no ser que s'indiqui el contrari. A partir de l'estequiometria, és possible establir la relació entre K_s i s :

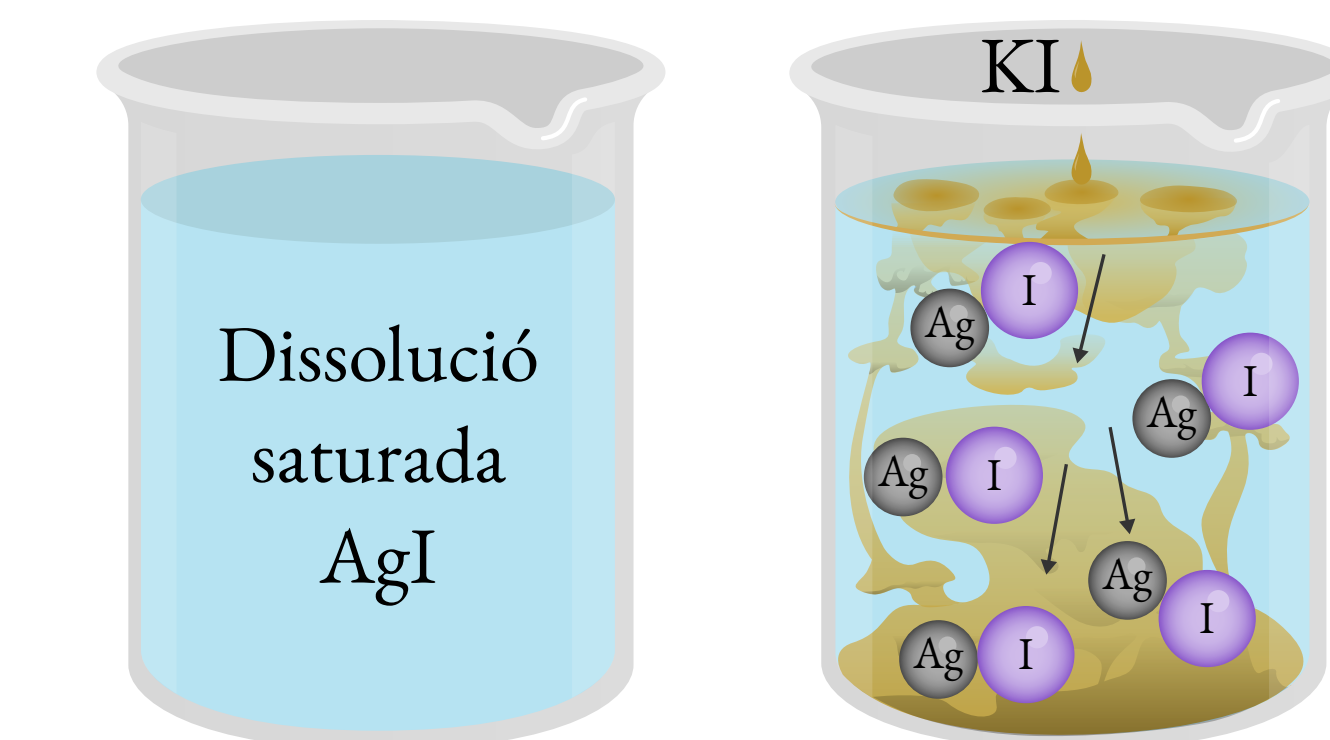


Com en els equilibris homogenis, podem comparar el quocient (*producte*) de reacció amb el producte de solubilitat per a determinar si es formarà precipitat:

$$\begin{cases} Q_s < K_s & \text{dissolució insaturada} \rightarrow \text{no hi ha precipitat} \\ Q_s = K_s & \text{dissolució saturada} \rightarrow \text{equilibri de solubilitat} \\ Q_s > K_s & \text{dissolució sobresaturada} \rightarrow \text{es forma precipitat} \end{cases}$$

Efecte de l'ió comú

L'EFFECTE DE L'ÍO COMÚ és una conseqüència del principi de Le Châtelier i consisteix en la **DISMINUCIÓ DE LA SOLUBILITAT** d'un precipitat iònic per l'addició a la dissolució d'un compost soluble amb un ió en comú amb el precipitat, augmentant la seva concentració i desplaçant l'equilibri cap a l'esquerra.



Es forma precipitat de AgI en presència de KI. <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/shifting-the-solubility-equilibrium/>

Solubilitat i temperatura

Sòlids en aigua La **SOLUBILITAT** de moltes sals (sòlides) dissoltes en aigua **AUGMENTA** amb la temperatura. Algunes, com el Ce₂(SO₄)₃, es tornen menys solubles en augmentar la temperatura, ja que la seva dissolució en aigua és exotèrmica.

Gasos en aigua La **SOLUBILITAT** sol **DISMINUIR** en augmentar la temperatura.

Gasos en dissolvents orgànics La **SOLUBILITAT** sol **AUGMENTAR** amb la temperatura.

Exemple

El SO₃(g) es dissocia a 127°C mitjançant un procés endotèrmic, en SO₂(g) i O₂(g), establint-se un equilibri. En un recipient de 20 L a 127°C s'introdueixen 4.0 mol de SO₃ produint-se una dissociació del 30%.

- Calcula les concentracions molars de cada gas a l'equilibri.
- Calcula la pressió total i parcial de cada gas.
- Calcula el valor de les constants K_c i K_p a 127°C.
- Si estan la mescla en equilibri es redueix el volum del sistema (sense que resulti afectada la temperatura), s'afavorirà la dissociació del SO₃?

Solució

- Escrivim l'**EQUILIBRI** de dissociació ajustat en funció del nombre de mols inicials i del grau de dissociació α :

	$2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$		
Inicial	n	0	0
Reaccionen	$-n\alpha$	$n\alpha$	$1/2 n\alpha$
Equilibri	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$1/2 n\alpha$

on $n = 4$ mol i $\alpha = 0.3$. Calculem les concentracions de cada gas:

$$[\text{SO}_3] = \frac{4 \text{ mol} \cdot (1 - 0.3)}{20 \text{ L}} = 0.14 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_2] = \frac{4 \text{ mol} \cdot 0.3}{20 \text{ L}} = 0.06 \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{1/2 \cdot 4 \text{ mol} \cdot 0.3}{20 \text{ L}} = 0.03 \text{ M}$$

- A partir de l'**EQUACIÓ DELS GASOS IDEALS**, $p = cRT$:

$$p_{\text{SO}_3} = 0.14 \text{ mol/L} \cdot 0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (127 + 273.15) \text{ K} = 4.6 \text{ atm}$$

$$p_{\text{SO}_2} = 0.06 \text{ mol/L} \cdot 0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (127 + 273.15) \text{ K} = 2.0 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = 0.03 \text{ mol/L} \cdot 0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (127 + 273.15) \text{ K} = 1.0 \text{ atm}$$

D'acord amb la llei de les pressions parcials de Dalton, la **PRESSIÓ TOTAL** és:

$$p_t = p_{\text{SO}_3} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2} = 4.6 + 2.0 + 1.0 = 7.6 \text{ atm}$$

- L'expressió de la constant K_c és:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2}$$

Substituint els valors:

$$K_c = \frac{(0.06)^2 \cdot 0.03}{(0.14)^2} = 5.5 \times 10^{-3}$$

L'expressió de la constant K_p és:

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

Substituint els valors:

$$K_p = \frac{(2.0)^2 \cdot 1.0}{(4.6)^2} = 0.19,$$

complint-se que $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_{\text{gasosos}}}$.

- D'acord amb la llei de Boyle-Mariotte, en reduir el volum fins a un terç del seu valor inicial, la pressió es triplica. D'acord amb el principi de Le Châtelier, el sistema es desplaçarà cap a on hi hagi menys mols gasosos, és a dir, cap a l'esquerra, formant més SO₃ i desfavorint per tant la seva dissociació.