

EQUILIBRI QUÍMIC

Hi ha un tipus de reaccions químiques conegudes amb el nom de reaccions d'equilibri que es caracteritzen pel fet que cap dels reactius s'acaba completament. En tota **reacció d'equilibri** s'acompleixen les condicions següents:

- Les reaccions directa i inversa són possibles. És a dir, és tant possible que, en unes determinades condicions de pressió i temperatura, es donin res reaccions $A \rightarrow B$ i $B \rightarrow A$. És aquesta la raó per la qual una reacció en equilibri s'expressa de la forma $A \rightleftharpoons B$.
- Assoleixen l'equilibri quan les velocitats de les reaccions directa i inversa s'igualen, és a dir, quan s'arriba al punt en que es formen tants productes com reactius es descomponen i a l'inrevés. Aquesta és, a més, la raó per la qual diem que d'equilibri és dinàmic.
- La temperatura a la que esdevé una reacció marca les proporcions entre reactius i productes en el punt d'equilibri.

Una d'aquestes reaccions químiques es pot escriure, per regla general, de la forma següent:

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, on a, b, c i d són coeficients estequiòmètrics i A, B, C i D són reactius i productes.

Podem, ara, expressar matemàticament la **lleï d'acció de masses**, la qual estableix que per a una reacció reversible en equilibri a una temperatura constant la relació de concentració entre productes i reactius, elevades als coeficients estequiòmètrics respectius, té un valor constant (K_c) que depèn de les constants de velocitat directa i inversa i de la naturalesa de reactius i productes:

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

El valor d'aquesta constant ens dóna informació sobre el costat cap al qual la reacció es veu afavorida:

- Si $K_c < 1$, la reacció inversa es veu afavorida. La concentració de reactius en l'equilibri, doncs, serà major a la concentració de productes.
- Si $K_c > 1$, la reacció directa es veurà afavorida. La concentració de productes en l'equilibri serà major que la de reactius.

El tipus de problemes que ens poden fer plantejar i resoldre aconsegueix unes característiques que fan que es pugui determinar el **mètode de resolució general** que descrivim tot seguit.

1. Identifiquem les dades del problema.
2. Identifiquem allò que se'ns està demanant i escrivim les possibles fórmules mitjançant les qual podem arribar-hi.
3. Determinem aquelles dades que malgrat ser necessàries per trobar allò que estem buscant no se'ns donen a l'enunciat del problema i cerquem mètodes per esbrinar-les.
4. Quan una d'aquestes incògnites sigui la concentració de reactius o productes farem servir l'esquema següent:

	a A	+	b B	\rightleftharpoons	c C	+	d D
CONCENTRACIONS INICIALS	C_1		C_2		C_3		C_4
VARIACIÓ DE LES CONCENTRACIONS A LA REACCIÓ	$a \cdot X$		$b \cdot X$		$c \cdot X$		$d \cdot X$
CONCENTRACIONS EN L'EQUILIBRI	$C_1 - a \cdot X$		$C_2 - b \cdot X$		$C_3 + c \cdot X$		$C_4 + d \cdot X$

* X és la variació de concentració d'una substància que no tingui cap element estequiomètric al davant.

5. Aillem la incògnita mitjançant la lleï d'acció de masses:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{[C_3 - c \cdot X]^c \cdot [C_4 - d \cdot X]^d}{[C_1 - a \cdot X]^a \cdot [C_2 - b \cdot X]^b}$$

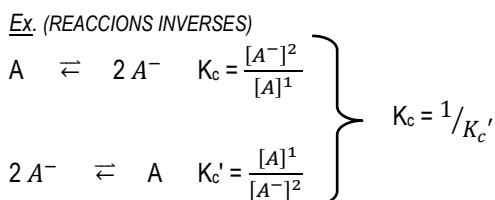
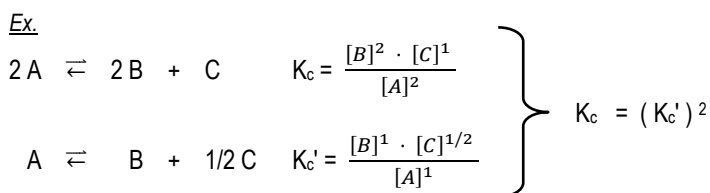
Si, donada una reacció química, el que volem saber és la situació en la qual es troben els reactius i productes conseqüents en un moment concret anterior a la situació d'equilibri, hem de cercar el quocient de reacció (Q_c):

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

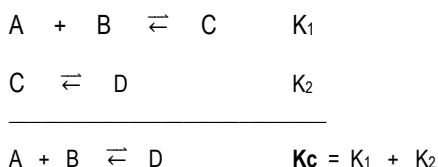
Tenint aquesta informació podem determinar, comparant-la amb el valor de K_c , la direcció a la que anirà la reacció per arribar a l'equilibri:

- Si $Q_c < K_c$, la reacció va dirigida cap a la formació de productes (cap a →).
- Si $Q_c = K_c$, la reacció química està en situació d'equilibri.
- Si $Q_c > K_c$, la reacció afavoreix la formació de reactius (cap a ←).

Podem trobar el **valor de la constant d'equilibri a partir de constants d'equilibri d'altres reaccions** en les que reactius i productes siguin iguals però amb diferents elements estequiomètrics.

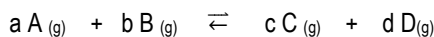


Quan una reacció es pot obtenir sumant dos o més equacions diferents, la K_c de la nostra reacció serà la suma de les K_c de les reaccions a partir de les quals l'haguem obtingut. És a dir:



GASOS

En el cas de les reaccions en les quals productes i reactius es trobin en estat gasos, a més de K_c tenim una constant alternativa que anomenem **constant d'equilibri de pressió** (K_p), la qual és l'expressió K_c en funció de les pressions parcials (p_i) dels gasos que hi reaccionen:



$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (p_A, p_B, p_C \text{ i } p_D \text{ són les pressions parcials})$$

La llei de Dalton ens diu que la **pressió parcial** (p_i) d'un gas és proporcional a la concentració d'aquest gas en la mescla de gasos a la qual es trobi:

$$p_i = X_i \cdot p_{\text{Total}} = \frac{n_{\text{Substància}}}{n_{\text{Totals}}} \cdot p_{\text{Total}}$$

És aquesta una fórmula mitjançant la qual podem completar les incògnites de l'equació anterior.

I donada la reacció d'abans ($a A_{(g)} + b B_{(g)} \rightleftharpoons c C_{(g)} + d D_{(g)}$) i la nova magnitud que acabem d'obtenir, podem obtenir una equació que ens mostri la relació entre K_p i K_c :

$$K_p = K_c (R \cdot T)^{\Delta n}, \text{ on } \rightarrow \Delta n = (c + d) - (a + b)$$

$$\rightarrow R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Si $\Delta n = 0$, $K_c = K_p$

Parlem, ara, del **grau de dissociació (α)**, que és un terme que indica el grau de transformació dels reactius en productes i es defineix com el tant per 1 de mols dissociats o mols que reaccionen:

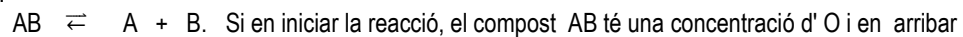
$$\alpha = \frac{\text{Mols dissociats (que reaccionen)}}{\text{Mols inicials}} \quad \text{tot i que moltes vegades s'expressa en \% (es multiplica per 100 el resultat$$

obtingut a la fracció anterior). El valor del grau de dissociació ens dóna una idea de l'evolució de la reacció:

- Un valor baix significa que la reacció està desplaçada cap a l'esquerra (cap a la formació de reactius).
- Un valor alt significa que la reacció està desplaçada cap a la dreta (cap a la formació de productes).

A l'hora de **resoldre els problemes relacionats amb aquest terme**, haurem de fer una taula semblant a la que hem explicat anteriorment. Vegem un exemple que ens serveixi per entendre la dinàmica del que haurem de fer en el cas que se'ns demani quelcom relacionat:

Imaginem que una substància AB es descompon en els seus components (A i B) de manera que tenim una reacció de descomposició:



	AB	\rightleftharpoons	A	+	B
CONCENTRACIONS INICIALS	0		---		---
VARIACIÓ DE LES CONCENTRACIONS A LA REACCIÓ	$0 \cdot \alpha$		$0 \cdot \alpha$		$0 \cdot \alpha$
CONCENTRACIONS EN L'EQUILIBRI	$0 - 0 \cdot \alpha =$ $= 0 (1 - \alpha)$		$0 \cdot \alpha$		$0 \cdot \alpha$

I llavors: $K_c = \frac{[A]^1 \cdot [B]^1}{[AB]^1} = \frac{[0 \cdot \alpha]^1 \cdot [0 \cdot \alpha]^1}{[0 (1 - \alpha)]^1} = \frac{0 \cdot \alpha \cdot 0 \cdot \alpha}{0 (1 - \alpha)} = \frac{(0 \cdot \alpha)^2}{0 (1 - \alpha)} = \frac{0^2 \cdot \alpha^2}{0 (1 - \alpha)} = \frac{0 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$

* Si $\alpha < 10^{-2}$ (molt poca dissociació), llavors $1 - \alpha \cong 1$. Així doncs:

$$K_c = \frac{[A]^1 \cdot [B]^1}{[AB]^1} = \frac{[0 \cdot \alpha]^1 \cdot [0 \cdot \alpha]^1}{[0 (1 - \alpha)]^1} = \frac{0 \cdot \alpha \cdot 0 \cdot \alpha}{0 (1 - \alpha)} = \frac{(0 \cdot \alpha)^2}{0 (1 - \alpha)} = \frac{0^2 \cdot \alpha^2}{0 (1 - \alpha)} = \frac{0 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} = \frac{0 \cdot \alpha^2}{1} = 0 \cdot \alpha^2$$

No podem acabar el tema sense parlar abans dels **factors que modifiquen l'equilibri de les reaccions químiques de les quals hem parlat fins ara**. Tal i com Châtelier especifica en la seva llei, si un sistema químic està en equilibri i rep una perturbació modificant les condicions, el sistema evoluciona contrastant l'efecte de la perturbació, desplaçant-se cap al sentit en que la modificació es veu compensada. Aquestes perturbacions poden estar relacionades amb:

1. Les concentracions

- Si augmenta una substància, el sistema es desplaça en el sentit en que es consumeix aquesta substància.
- Si disminueix la concentració d'una substància, el sistema es desplaça en el sentit en que es pugui produir aquesta substància.

Reactius ↔ Productes

$[R] \uparrow \rightarrow$ $[P] \uparrow \leftarrow$

$[R] \downarrow \rightarrow$ $[P] \downarrow \leftarrow$

2. De la Pressió i el Volum (Només en gasos)

- Si augmenta la pressió i, per tant, disminueix el volum, augmenta la concentració de gasos i el sistema es desplaça en el sentit en que hi ha menor nombre de mols de gasos.
- Si disminueix pressió i, per tant, augmenta el volum, el sistema es desplaça cap al sentit on hi hagi un major nombre de mols de gasos.
- Si en la reacció hi ha el mateix nombre de mols de gasos en els reactius i productes ($\Delta n = 0$), els canvis en el volum i la pressió no afecten l'equilibri.

3. Canvis de temperatura (Fa variar el valor de K)

- Si augmenta la temperatura, el sistema es desplaça cap el sentit de la reacció endotèrmica (absorbeix calor) $\Delta H > 0$
- Si la temperatura disminueix, el sistema es desplaça cap el sentit de la reacció exotèrmica (desprèn calor) $\Delta H < 0$

Reacció endotèrmica

$\Delta t \uparrow$ $A \leftrightarrow B$ $\Delta H > 0$

$\Delta t \downarrow$ $A \leftrightarrow B$ $\Delta H < 0$

Reacció exotèrmica

$\Delta t \uparrow$ $B \leftrightarrow A$ $\Delta H < 0$

$\Delta t \downarrow$ $B \leftrightarrow A$ $\Delta H > 0$

4. Adició de catalitzadors

Els catalitzadors no afecten a l'equilibri però si fan que s'arribi més aviat ($\uparrow V$, $\downarrow E_a$).

I no podem tancar el tema sense establir una **relació entre la constant d'equilibri i ΔG**

- ✓ Si $\Delta G < 0 \rightarrow K > 1$ i llavors l'equilibri tendeix a desplaçar-se cap els productes (REACCIÓ ESPONTÀNIA).
- ✓ Si $\Delta G > 0 \rightarrow K < 1$ i llavors l'equilibri tendeix a desplaçar-se cap els reactius (REACCIÓ NO ESPONTÀNIA)