

QUÍMICA 2 BATXILLERAT

Unitat 4 EQUILIBRI QUÍMIC



Equilibri químic.

Constant d'equilibri de concentració K_c

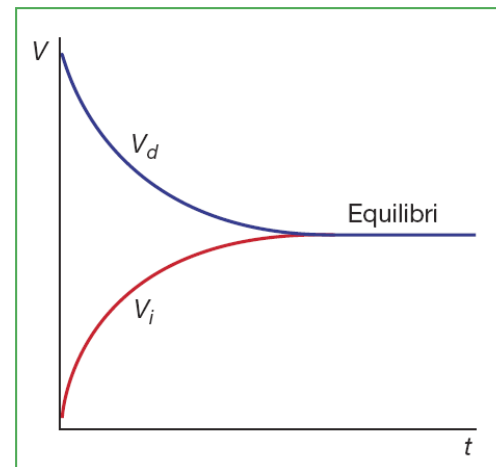
L'**EQUILIBRI** en una reacció reversible (aquella en la qual els reactius no es transformen completament en productes, ja que els productes tornen a formar reactius) és un estat del sistema en el qual les velocitats de reacció directa i inversa són iguals i les concentracions de totes les substàncies que intervenen romanen constants. Per tant, l'equilibri és una **situació dinàmica**, ja que les reaccions se segueixen produint.

Les reaccions químiques reversibles s'escriuen, en general, de la manera següent:



Tipus d'equilibri:

- Homogeni: quan totes les espècies químiques presents estan en la mateixa fase.
- Heterogeni: las espècies químiques presents estan en diferent fase.



Gràfic de les velocitats directa i inversa respecte al temps.

Es defineix com a **CONSTANT D'EQUILIBRI K_c** l'expressió següent:

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

Aquesta equació és l'expressió matemàtica de la llei d'acció de masses (LAM). Aquesta llei estableix que per a una reacció reversible en equilibri a una temperatura constant la relació de concentracions entre reactius i productes, elevades als coeficients estequiomètrics respectius, té un valor constant que es representa per K_c .

Resolució de problemes d'equilibri químic.

Per resoldre els exercicis d'equilibri de les reaccions que es porten a terme en un recipient tancat és convenient seguir un mètode general:

Inicialment:

- Identifiquem les dades del problema.
- Identifiquem les incògnites.

Passos

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

	aA	+	bB	●	cC	+	dD
Concentracions inicials	c1		c2		c3		c4
Variació de les concentracions en la reacció	ax		bx		cx		dx
Concentracions en l'equilibri	c1-ax		c2-bx		c3+cx		c4+dx

- On x és la variació de la concentració d'una espècie que tingui el coeficient estequiomètric unitat.
4. Aïllem la incògnita mitjançant la llei d'acció de masses.

Finalment

Arribem a una conclusió i expressem el resultat final en les unitats corresponents.

Interpretació de K_c

SIGNIFICAT DE K_c

Si K_c és molt elevada ($K_c \gg 1$). El numerador és molt més gran que el denominador. Per tant, la quantitat de productes en l'equilibri és molt més gran que la de reactius. L'equilibri està desplaçat cap a la **dreta**.

Si K_c és molt petita ($K_c \ll 1$). El denominador és molt més gran que el numerador. Per tant, la quantitat de productes en l'equilibri és molt petita en comparació de la de reactius. L'equilibri està desplaçat cap a l'**esquerra**.

Si volem saber en una reacció concreta la situació en la qual ens trobem, només hem de determinar la relació entre la concentració de productes i la concentració de reactius en un moment determinat que anomenem **QUOCIENT DE REACCIÓ (Q_c)** i la comparem amb K_c :

- $Q < K_c$: El sistema no està en equilibri. El numerador de l'expressió és menor que el que correspondria en l'equilibri. Per a arribar a l'equilibri el sistema evolucionarà reaccionant cap a la **dreta** amb més intensitat que cap a l'esquerra.
- $Q = K_c$ El sistema està en **equilibri**.
- $Q > K_c$ El sistema no està en equilibri. El numerador de l'expressió és major que el que correspondria en l'equilibri. El sistema evolucionarà reaccionant cap a l'**esquerra** amb més intensitat que cap a la dreta.

Relació entre K_c i la reacció ajustada

Si la reacció s'ajusta multiplicant tots els coeficients estequiomètrics per un nombre n , la nova constant d'equilibri serà $K'_c = K_c^n$

Si la reacció s'escriu de manera inversa, la nova constant d'equilibri serà $K'_c = \frac{1}{K_c}$

Exercici exemple

En un moment determinat, un recipient de 2 L conté una mescla formada per 3 mol de diòxid de carboni, 5 mol d'hidrogen, 0,6 mol d'aigua i 1 mol de monòxid de carboni. Sabem que la constant d'equilibri és $K_c = 5$ a una temperatura de 1 073 K. Indica:

- En quin sentit es produirà la reacció?
- Quines seran les concentracions de cada espècie en l'equilibri?

Resolució

a) Calculem les concentracions molars: 3 mol

$[\text{CO}_2] = 3 \text{ mol} / 2 \text{ L} = 1,5 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 5 \text{ mol} / 2 \text{ L} = 2,5 \text{ M}$; $[\text{CO}] = 1 \text{ mol} / 2 \text{ L} = 0,5 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,6 \text{ mol} / 2 \text{ L} = 0,3 \text{ M}$

$$Q_c = \frac{1,5\text{M} \cdot 2,5\text{M}}{0,5\text{M} \cdot 0,3\text{M}} = 25$$

$Q_c > K_c$, per tant, la reacció és cap a la formació de reactius (l'esquerre)

b) A l'hora de calcular les concentracions en l'equilibri cal tenir en compte el sentit de la reacció:

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	●	$\text{H}_2_{(g)}$	+	$\text{CO}_{2(g)}$
Concentracions inicials	0,5		0,3		2,5		1,5
Variacions de les concentracions	x		x		x		x
Concentracions en l'equilibri	0,5+x		0,3+x		2,5-x		1,5-x

$$K_c = \frac{(2,5 - x) \cdot (1,5 - x)}{(0,5 + x) \cdot (0,3 + x)} = 5 \rightarrow x = 0,32\text{M}$$

Per tant, les concentracions en l'equilibri són:

$[\text{CO}_2] = 1,18 \text{ M}$

$[\text{H}_2] = 2,18 \text{ M}$

$[\text{CO}] = 0,82 \text{ M}$

$[\text{H}_2\text{O}] = 0,62 \text{ M}$

K_p

Per un equilibri homogeni entre **gasos** $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$, l'expressió de la **CONSTANT D'EQUILIBRI K_p** és:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad \text{on } p_a, p_b, p_c \text{ i } p_d \text{ són les pressions parcials d'A, B, C i D}$$

La constant d'equilibri K_p és característica de cada reacció. No depèn de les quantitats inicials de productes i reactius. El seu valor varia amb la temperatura. K_p s'expressa de forma adimensional. Es recomana calcular K_p a partir de les pressions parcials expressades en atm, encara que seria totalment correcte fer-ho amb altres unitats.

La **relació** entre les constants d'equilibri **K_c** i **K_p** és: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ on $n = (c+d) - (a+b)$

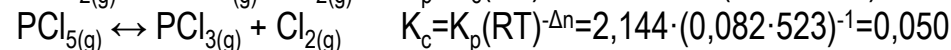
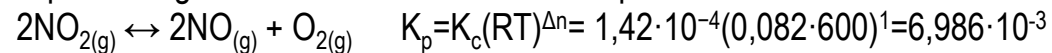
Si el nombre de mols al passar de reactius a productes no canvia, aleshores: $n = 0$ i $K_p = K_c$.

Exemple:

Iguala les següents reaccions i completa la taula:

Reacció	K _c	K _p	Temp. (°C)
$NO_2(g) \leftrightarrow NO(g) + O_2(g)$	$1,42 \cdot 10^{-4}$		327 °C
$PCl_5(g) \leftrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$		2,144	250 °C

Equacions igualades i càlcul de la constant que manca:



Grau de dissociació

El **GRAU DE DISSOCIACIÓ** (α) és un altra manera de mesurar el grau de transformació dels reactius en productes. Es defineix com el tant per u de mols dissociats o mols que reaccionen respecte dels mols inicials:

$$\alpha = \frac{\text{mols dissociats (que reaccionen)}}{\text{mols inicials}}$$

Sovint s'expressa en tant per cent (%), que correspon al grau de dissociació multiplicat per cent.

Càlcul de K_c en exercicis amb el grau de dissociació:

Tenim la reacció química $AB \rightleftharpoons A + B$

Inicialment, AB té una concentració molar c però en arribar a l'equilibri, té un grau de dissociació α .

La concentració que reacciona de cadascuna de les tres espècies (AB, A i B) s'expressa com per $c\alpha$.

•Per tant, la concentració de AB en l'equilibri és: $c - c\alpha = c(1 - \alpha)$.

•L'expressió de la constant d'equilibri es pot calcular a partir de l'esquema següent:

	AB	●	A	+	B
Concentracions inicials	c		–		–
Variació de les concentracions	$c\alpha$		$c\alpha$		$c\alpha$
Concentracions en l'equilibri	$c(1-\alpha)$		$c\alpha$		$c\alpha$

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

Si $\alpha < 10^{-2}$, el terme $(1 - \alpha)$ es pot aproximar a 1, perquè el valor α es pot considerar negligible respecte a 1.

Modificacions de l'equilibri. Principi de Le Chatelier

PRINCIPI DE LE CHATELIER: quan es produeix una pertorbació en alguna de les variables que intervenen en l'estat d'equilibri d'un sistema (temperatura, pressió, volum o concentracions), el sistema evoluciona de manera que contraresta l'efecte d'aquesta pertorbació i s'estableix un nou estat d'equilibri. L'única pertorbació que modifica el valor de K és la variació de temperatura. (<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/lechv17.swf>)

Factors que modifiquen l'equilibri:

Canvis en les concentracions

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

Canvis en la pressió i en el volum

- Si augmenta la pressió, es produeix una disminució del volum i, per tant, augmenta la concentració dels gasos. El sistema es desplaça en el sentit que hi ha menor nombre de mols de gasos.
- Si disminueix la pressió, es produeix un augment del volum i, per tant, disminueix la concentració dels gasos. El sistema es desplaça en el sentit que hi ha major nombre de mols de gasos.
- Si en la reacció hi ha el mateix nombre de moles de gasos en els reactius i en els productes, $\Delta n = 0$, una variació de la pressió o del volum no afecta a l'equilibri.

Canvis en la temperatura

- Si augmenta la temperatura, el sistema es desplaça en el sentit de la reacció endotèrmica.
- Si disminueix la temperatura, el sistema es desplaça en el sentit de la reacció exotèrmica.

Addició d'un catalitzador

- **No afecta** a l'estat d'equilibri i si a la velocitat. Si s'afegeix des de l'inici de la reacció, s'arriba abans a l'equilibri.

Energia lliure i constant d'equilibri

En qualsevol procés químic, es compleix que:

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

on Q és el quocient de reacció i $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Si el sistema està en equilibri, es compleix que $\Delta G = 0$ i que $Q = K$. Aleshores l'expressió anterior es converteix en

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

on K és K_p o K_c segons si el sistema és gasós o està en dissolució.

Relació entre ΔG° i K:

$\Delta G^\circ < 0$; $K > 1$: Com més petit sigui el valor d' ΔG° , l'equilibri tendeix més a desplaçar-se cap els productes ($K \gg 1$).

$\Delta G^\circ > 0$; $K < 1$: Com més gran sigui el valor d' ΔG° , l'equilibri tendeix més a desplaçar-se cap els reactius ($K \ll 1$)