

TEMA 54

Equilibri Químic

Constant d'Equilibri

Modificacions externes dels equilibris heterogenis

54.1 Característiques bàsiques de l'equilibri

54.2 La constant d'equilibri

54.2.1 Expressió de la constant d'equilibri K_c

54.2.2 La constant d'equilibri en termes de les pressions parcials

54.2.3 Equilibri homogeni i equilibri heterogeni

54.3 Aplicacions de la constant d'equilibri

54.3.1 Predicció del sentit de la reacció

54.3.2 Càlcul de les concentracions d'equilibri

54.4 Efectes externs sobre l'equilibri

54.4.1 Principi de LeChâtelier

54.4.2 Canvis de temperatura

54.4.3 Efectes de la concentració

54.4.4 Efectes dels canvis de volum i pressió

54.4.5 Presència d'un catalitzador

54.5 Equilibris en situacions no ideals

54.6 Síntesi de l'amoníac

54***Equilibri Químic. Constant d'Equilibri. Modificacions externes dels equilibris heterogenis***

54.1 Característiques bàsiques de l'equilibri

1. Les reaccions químiques, igual que els canvis de fase, poden ser reversibles. Com a conseqüència hi ha condicions de concentració i temperatura sota les quals els reaccionants i els productes coexisteixen en equilibri.
2. Els sistemes van espontaniament cap a l'equilibri; un sistema pot ser allunyat d'un estat d'equilibri només per alguna influència externa. Quan la influència externa desapareix, el sistema retorna a l'equilibri. Espontaniament vol dir que la reacció va a velocitat finita sense l'acció d'influències exteriors tals com canvis de temperatura o de pressió.
3. Un sistema evoluciona cap a un estat d'equilibri perquè la velocitat de la reacció directa excedeix la velocitat de la reacció inversa. Quan les dues velocitats arriben a ser iguals, la reacció neta s'atura i la concentració de tots els reactius es manté constant. Així doncs els sistemes van cap a l'equilibri a causa d'un desequilibri de les velocitats de reacció i no hi ha manera de que un sistema no pertorbat pugui apartar-se de l'equilibri.
4. La naturalesa i les propietats de l'estat d'equilibri són les mateixes, sense importar quina sigui la direcció des de la que s'hi arriba.
5. L'estat d'equilibri representa una transacció entre dues tendències oposades: l'exigència de les molècules a assumir l'estat d'energia mínima i la tendència cap a un estat de caos molecular o entropia màxima.

54.2 La constant d'equilibri

54.2.1 Expressió de la constant d'equilibri K_c

L'any 1864, Cato Maximilian Guldberg i Peter Waage postulen la "lleï d'acció de masses", que expressa la relació entre les concentracions dels reactius i dels productes a l'estat d'equilibri de qualsevol reacció química. Si tenim una reacció general:



aleshores a l'estat d'equilibri es verifica:

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

on la constant K_c s'anomena constant d'equilibri. El subíndex c indica que K_c és el valor numèric que s'obté quan es substitueixen les concentracions molars dels reactius i productes.

El valor de la constant d'equilibri a una temperatura determinada no depèn de les concentracions inicials de reactius i productes ni de la concentració d'altres substàncies que puguin estar presents i que no intervinguin en la reacció. El valor de la constant d'equilibri, depèn, però, de la temperatura.

Si $K_c \gg 1$ això indica que l'equilibri està molt desplaçat cap a la banda dels productes. Si $K_c \ll 1$ això indica que l'equilibri està molt desplaçat cap a la banda dels reactius.

La definició de la constant d'equilibri depèn de quins components es consideren com a reactius o com a productes i dels coeficients estequiomètrics. Si una reacció química l'escrivim a la inversa:



aleshores, la constant d'equilibri d'aquesta reacció s'escriu com:

$$K'_c = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} = \frac{1}{K_c}$$

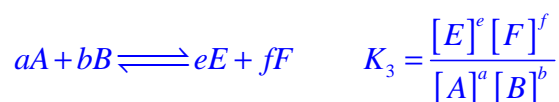
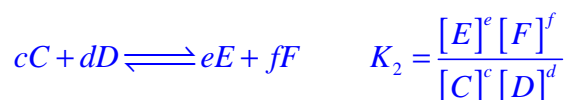
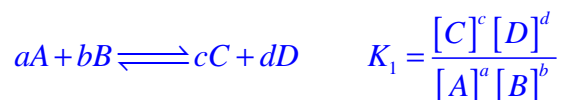
Si a la reacció li canviem els coeficients estequiomètrics multiplicant per un nombre x :



aleshores la constant d'equilibri d'aquesta reacció s'escriurà com:

$$K'_c = \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right)^x = (K_c)^x$$

Freqüentment, és necessari sumar dues reaccions per aconseguir una tercera reacció:



La constant d'equilibri de la tercera reacció s'escriurà aleshores com:

$$K_3 = K_1 K_2$$

54.2.2 La constant d'equilibri en termes de les pressions parcials

Quan els reactius i els productes de la reacció són gasos, és convenient escriure una constant d'equilibri K_p en termes de les pressions parcials dels reactius i dels productes. Per als gasos ideals $PV=nRT$, o sigui, $M=P/RT$. Per tant:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \cdot (RT)^{-(c+d-a-b)} = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$$

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

on Δn és la variació en el nombre de mols de gas.

54.2.3 Equilibri homogeni i equilibri heterogeni

Es parla d'equilibri homogeni quan els reactius i els productes es troben tots en la mateixa fase. Anomenem equilibris heterogenis aquells en els que hi ha presents substàncies en més d'una fase.

Suposem per exemple:



D'entrada, la constant d'equilibri per aquesta reacció s'hauria d'escriure com:

$$K'_c = \frac{[Na_2CO_3(s)][CO_2(g)][H_2O(g)]}{[NaHCO_3(s)]^2}$$

Ara bé, en general, les substàncies sòlides pures, tenen una quantitat de mols per unitat de volum constant. Si prenen valors constants es poden incorporar al valor de la pròpia constant d'equilibri:

$$K_c = K'_c \cdot \frac{[NaHCO_3(s)]^2}{[Na_2CO_3(s)]} = [CO_2(g)][H_2O(g)]$$

Per tant en les reaccions heterogènies, l'expressió de la constant d'equilibri no inclou les concentracions dels sòlids purs.

Podem generalitzar aquesta situació a d'altres situacions en les que també puguin aparèixer líquids purs. Si un sòlid pur o un líquid pur forma part d'un equilibri heterogeni, la seva concentració no s'inclou en l'expressió de la constant d'equilibri.

Un exemple important on apareixen concentracions de líquids és a les reaccions iòniques en dissolució aquosa: ionització de l'àcid acètic en aigua:



La constant d'equilibri per aquesta reacció s'hauria d'escriure:

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-(aq)][H_3O^+(aq)]}{[CH_3COOH(aq)][H_2O(l)]}$$

però com que $[H_2O]$ roman pràcticament constant, s'acostuma a treballar amb la constant d'acidesa K_a :

$$K_a = K_c [H_2O(l)] = \frac{[CH_3COO^-(aq)][H_3O^+(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]}$$

54.3 Aplicacions de la constant d'equilibri

54.3.1 Predicció del sentit de la reacció

El coneixement de la constant d'equilibri permet determinar el sentit d'una reacció a partir de les concentracions inicials dels reactius i dels productes. Per a aquest motiu es calcula el que s'anomena "quocient de la reacció". El quocient de la reacció Q s'obté substituint a l'expressió de la constant d'equilibri les concentracions molars dels reactius i dels productes en algun moment determinat de la reacció. Aleshores:

Si $Q > K$ aleshores hi ha un excés de productes i la reacció evoluciona de tal manera que s'incrementi la quantitat de reactius i disminueixi la de productes. La reacció es desplaça cap a l'esquerra.

Si $Q < K$, aleshores és a l'inversa, la reacció evoluciona de tal manera que la quantitat de productes s'incrementi i que disminueixi la quantitat de reactius. La reacció es desplaça cap a la dreta.

Si $Q = K$ és que ja s'arribat a l'equilibri.

54.3.2 Càlcul de les concentracions d'equilibri

Suposem una reacció general:



amb constant d'equilibri K_c i siguin C_{A0}, C_{B0}, C_{C0} i C_{D0} les concentracions inicials dels reactius i dels productes. Quan s'arribi a l'equilibri les concentracions hauran variat respectant les relacions estequiomètriques reflectides a l'equació química. Sigui x la variació de la concentració de A necessària per arribar a l'equilibri. La variació en la concentració de la resta de reactius i productes haurà de ser:

$$C_A = C_{A0} + x \quad C_B = C_{B0} + \frac{b}{a}x \quad C_C = C_{C0} + \frac{c}{a}x \quad C_D = C_{D0} + \frac{d}{a}x$$

Per trobar x cal substituir les concentracions a l'expressió de la constant d'equilibri:

$$C_A = C_{A0} + x \quad C_B = C_{B0} + \frac{b}{a}x \quad C_C = C_{C0} + \frac{c}{a}x \quad C_D = C_{D0} + \frac{d}{a}x$$

$$K_c = \frac{\left[C_{C0} + \frac{c}{a}x \right]^c \left[C_{D0} + \frac{d}{a}x \right]^d}{\left[C_{A0} + x \right]^a \left[C_{B0} + \frac{b}{a}x \right]^b}$$

D'entre totes les x solució, només n'hi ha una amb significat compatible amb les condicions del problema a resoldre. Una vegada hem trobat x la determinació de les concentracions a l'equilibri és immediata.

54.4 Efectes externs sobre l'equilibri

54.4.1 Principi de LeChâtelier

Henri-Louis LeChâtelier un químic industrial francès va postular el següent principi que descriu els efectes externs sobre l'equilibri:

"Si un sistema en equilibri és pertorbat per un canvi de temperatura, pressió o concentració d'un dels components, el sistema desplaçarà la seva posició d'equilibri de manera que es contraresti l'efecte de la pertorbació."

54.4.2 Canvis de temperatura

La constant d'equilibri i l'entalpia lliure verifiquen l'equació:

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

Si les combinem, s'obté:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Si suposem que ΔH° i ΔS° no varien amb la temperatura (la qual cosa equival a dir que la diferència entre les capacitats calorífiques dels reactius i dels productes és molt petita), aleshores l'equació anterior ens diu:

1. Per a una reacció exotèrmica, $\Delta H^\circ < 0$, i si la temperatura augmenta aleshores K disminueix, és a dir, la reacció es desplaça cap als reactius.
2. Per a una reacció endotèrmica, $\Delta H^\circ > 0$, i si la temperatura augmenta aleshores K augmenta, és a dir, la reacció es desplaça cap als productes.

Els punts 1 i 2 coincideixen amb el que podríem deduir amb el principi de LeChâtelier. Si intentem augmentar la temperatura, la reacció es desplaçarà en el sentit en què sigui endotèrmica, intentant contrarestar els efectes exteriors.

Suposem ara una reacció en equilibri en dos experiments diferents a temperatures T_1 i T_2 . Les constants d'equilibri de cada reacció, K_1 i K_2 hauran de verificar:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Si restem les dues equacions:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Aquesta equació permet calcular ΔH° si coneixem la constant d'equilibri a dues temperatures diferents, o permet calcular qualsevol constant d'equilibri coneguts K i ΔH° a una determinada temperatura.

54.4.3 Efectes de la concentració

Suposem una determinada reacció química a l'estat d'equilibri. Si des de l'exterior afegim o treiem una certa quantitat d'alguns dels reactius o dels productes el sistema surt fora de l'equilibri. El cocient de la reacció no es correspon amb la constant d'equilibri. Si el cocient de reacció augmenta (be sigui, perquè hem afegit productes o hem tret reactius) el sistema es desplaça cap a la banda dels reactius. I a l'inversa, si el cocient de reacció és inferior a la constant d'equilibri, augmenta (be sigui, perquè hem tret productes o hem afegit reactius) la reacció es desplaça cap a la banda dels productes. El mateix és aplicable si tenim una reacció amb gasos i tenim expressada la constant d'equilibri en termes de les pressions parcials dels reactius i dels productes.

Això està en consonància amb el principi de LeChâtelier, que ens diu que el sistema tendirà a contrarestar els canvis de concentracions que intentem dur a terme des de l'exterior.

54.4.4 Efectes dels canvis de volum i pressió

Si un sistema està en equilibri i el seu volum disminueix, les pressions parcials canviaran i el sistema sortirà fora de l'equilibri. Fixem-nos en la constant d'equilibri:

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

1. Si $c+d > a+b$, és a dir, els reactius donen lloc a un major nombre de molècules, al disminuir el volum, el cocient de reacció $Q > K$. Per tant la reacció es desplaçarà cap als reactius per tal de recuperar l'equilibri.
2. Si $c+d < a+b$, és a dir, els reactius donen lloc a un menor nombre de molècules, al disminuir el volum, el cocient de reacció $Q < K$. Per tant la reacció es desplaçarà cap als productes per tal de recuperar l'equilibri.

Per tant fixem-nos que un cop més el sistema es desplaçarà intentant contrarestar l'efecte extern. Si augmentem la pressió, el sistema es desplaça en la direcció en què disminueixi el nombre de molècules, aconseguint-se d'aquesta manera una disminució de la pressió.

54.4.5 Presència d'un catalitzador

Si s'afegeix un catalitzador a una reacció que està en equilibri, el catalitzador disminueix l'energia d'activació tant de la reacció directa com de la reacció inversa. El catalitzador augmenta la velocitat de la reacció directa i de la reacció inversa pel mateix factor. Per tant un catalitzador incrementa la velocitat a la que s'arriba a l'equilibri, però no afecta a la composició del sistema en l'equilibri.

54.5 Equilibris en situacions no ideals

L'expressió corresponent a la constant d'equilibri:

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

només és vàlida en situacions on tots els reactius i productes es comporten com a gasos ideals, o són components d'una solució ideal.

En les situacions en què els gasos no puguin ser considerats ideals o en les que tenim solucions no ideals, la constant d'equilibri expressada en funció de les pressions o de les concentracions no és una constant. Per analitzar situacions no ideals es recorre al concepte d'activitat. L'activitat d'una substància és, a grosso modo, la seva concentració efectiva. Aleshores la constant d'equilibri s'escriu en termes de les activitats dels reactius i productes:

$$K = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b}$$

on $\{A\}$ representa l'activitat d'A. Per tant en termes de les activitats la constant d'equilibri sempre té una expressió senzilla.

En el cas particular dels electròlits en solució aquosa amb una concentració 0,1M l'activitat i la concentració poden diferir entre un 10% i un 50%, depenent de la concentració electrolítica i la càrrega dels ions. Per determinar l'activitat d'aquestes solucions es mesura la temperatura de congelació. Si la solució fos ideal:

$$\Delta T = K_f m$$

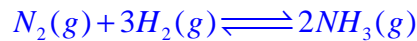
on m és la molalitat de la dissolució. Comparant aquesta expressió amb el resultat experimental es calcula directament l'activitat del solut.

En el cas dels gasos, si es treballa a temperatures corrents i amb pressions que no superin una atmosfera, la precisió dels càlculs fets treballant amb pressions enlloc d'activitats es veurà afectada en un 1% aproximadament. En general, quan hi intervenen soluts, si s'ignoren les activitats i es treballa en concentracions, l'error majoritàriament estarà al voltant del 5%.

54.6 Síntesi de l'amoníac

La síntesi de l'amoníac és un exemple d'importància industrial on s'apliquen la major part de conceptes relacionats amb l'equilibri químic. L'amoníac és fonamental per a l'obtenció de fertilitzants. L'any 1912 el químic alemany Fritz Haber va desenvolupar el procés per a sintetitzar amoníac directament a partir de nitrogen i hidrogen.

L'amoníac s'obté a partir del nitrogen atmosfèric i hidrogen en la següent reacció:



Aquesta reacció és exotèrmica, $\Delta H_f^\circ = -46.19\text{kJ}$. Fixem-nos, però en què $\Delta S < 0$, doncs passem de tenir 4 molècules a tenir-ne només dues. Això ens indica que tindrem un equilibri entre reactius i productes. La constant d'equilibri per aquesta reacció es pot escriure com:

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}}$$

$K_p = 1.45 \times 10^{-5}$ a 500°C . Per tant la reacció està bastant desplaçada cap els reactius. Anem a pensar ara que podem fer per obtenir el màxim d'amoníac possible:

5. Canvis de concentració

En el procés d'obtenció de l'amoníac, es retira contínuament el NH_3 conforme es va formant. Per a retirar-lo, es liqua l'amoníac. Això és possible per què dels tres gasos l'amoníac és el que té el punt de líquefacció més alt (-33°C). D'aquesta manera, la pressió d'amoníac disminueix i la reacció es desplaça cap a la dreta contínuament, obtenint-se un rendiment molt elevat.

6. Canvis de Pressió

En la reacció de formació de l'amoníac, 4 molècules de gas es converteixen en només dues. Per tant, com més alta sigui la pressió, més desplaçada estarà la reacció cap a la dreta. Per aquest motiu es treballa amb pressions molt elevades, d'entre 400 a 600 atmosferes. D'aquesta manera el percentatge d'amoníac a l'equilibri pot arribar a ser del 60%.

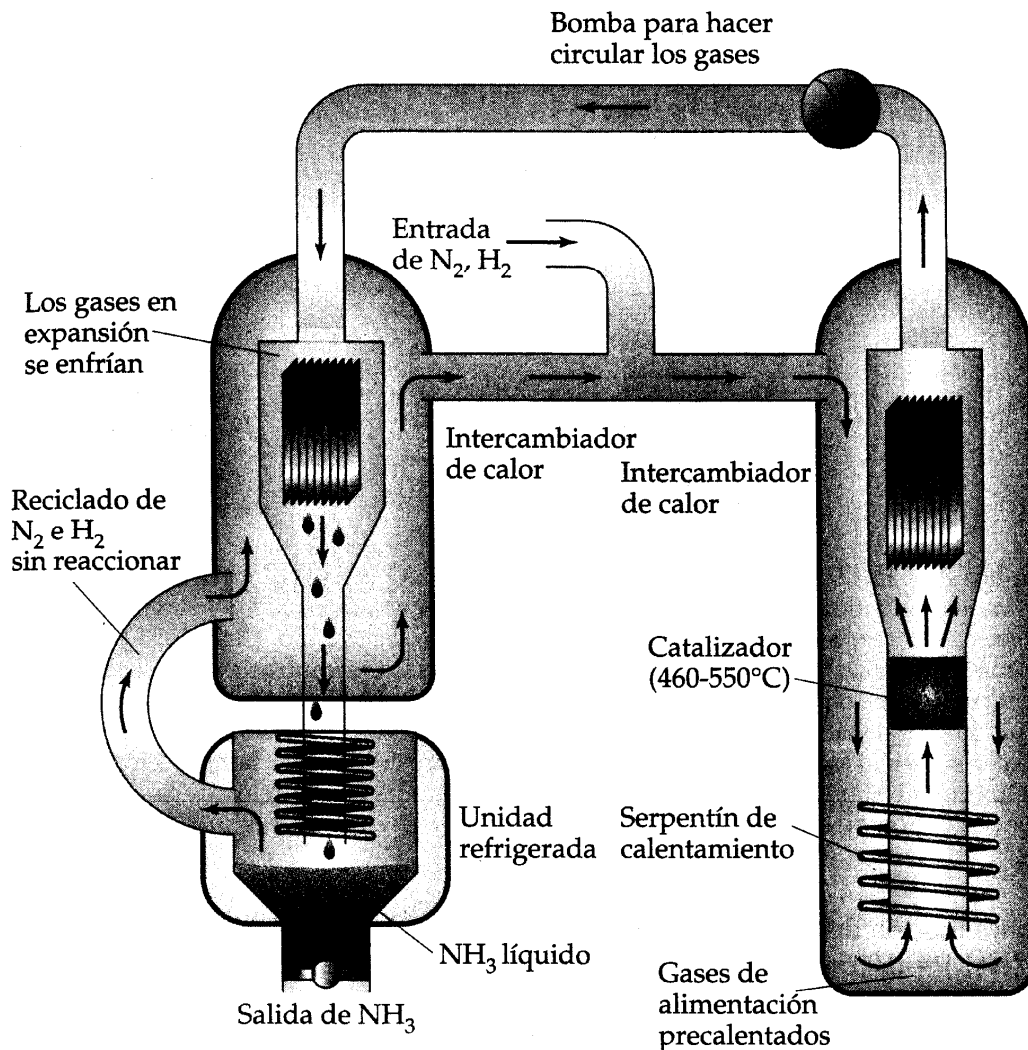
7. Canvis de temperatura.

La reacció de formació de l'amoníac és exotèrmica, la qual cosa implica que la reacció estarà més desplaçada cap a la dreta com més baixa sigui la temperatura. Però a baixes temperatures la velocitat de reacció és molt lenta. Per tant, per obtenir amoníac a una velocitat raonable és preferible treballar a temperatures altes (que desplacen la reacció cap a l'esquerra). Per aquest motiu es treballa a pressions molt elevades, que ens desplacen la reacció cap a la dreta.

8. Ús de catalitzadors

Per a l'obtenció d'una velocitat de reacció suficient és fa necessari l'ús d'un catalitzador, fet d'una barreja de ferro amb d'altres òxids metàl·lics. Aquest catalitzador augmenta la velocitat de reacció a temperatures elevades. A temperatures baixes la velocitat de reacció no és suficient.

El procés industrial es pot esquematitzar en el següent dibuix:



El nitrogen i l'hidrogen que entren a la reacció s'escalfen a uns 500°C i es fan passar sobre un catalitzador. La barreja de gasos resultant s'expandeix i es refreda. D'aquesta manera l'amoniac liqua. El nitrogen i l'hidrogen que queden sense reaccionar es reciclen.