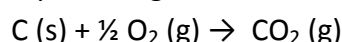


Unitat 3. EQUILIBRI QUÍMIC

Introducció a l'equilibri químic

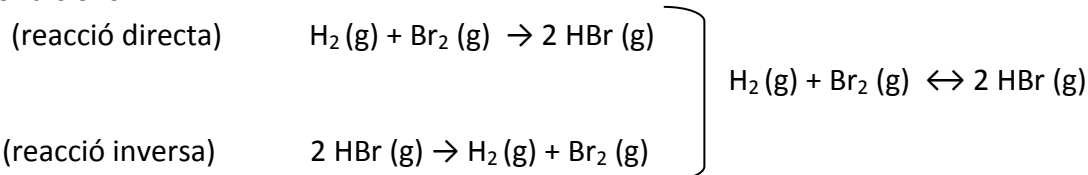
Les reaccions químiques es poden classificar en **irreversibles i reversibles**.

Les reaccions irreversibles o completes són les que es desenvolupen en un sol sentit, és a dir, de reactius cap a productes. La reacció s'atura en el moment en què algun dels reactius (reactiu limitant) s'exhaureix totalment. La transformació dels reactius en productes s'indica mitjançant una fletxa $\rightarrow$. Per exemple, si cremem un tros de carbó, la combustió serà irreversible i s'acabarà quan s'esgoti el carbó, normalment el reactiu limitant:



Les reaccions reversibles o incompletes són reaccions d'equilibri que es desenvolupen en els dos sentits (reacció directa i reacció inversa) i es caracteritzen pel fet que cap dels reactius no s'exhaureix completament. La transformació dels reactius en productes i dels productes en reactius s'indica mitjançant una fletxa $\leftrightarrow$. En aquestes reaccions es compleixen les condicions següents:

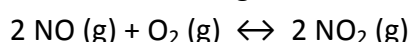
- Les reaccions directa i inversa són termodinàmicament possibles en determinades condicions:



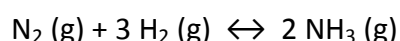
- S'assoleix l'equilibri químic quan la velocitat de la reacció directa i la velocitat de la reacció inversa s'igualen.
- L'estat d'equilibri és dinàmic; això significa que es formen tants reactius com productes es descomponen, i a l'inrevés. Aquest fet és imperceptible macroscòpicament, perquè sembla que res no canviï en el sistema.
- La temperatura a la qual es duu a terme la reacció marca les proporcions entre els components del sistema en equilibri. A més de la temperatura, hi ha altres factors externs que poden modificar aquestes proporcions.

Exemples de reaccions d'equilibri:

- I. Un fenomen contaminant conegut com a *smog fotoquímic*:



- II. L'obtenció industrial de l'amoniac:



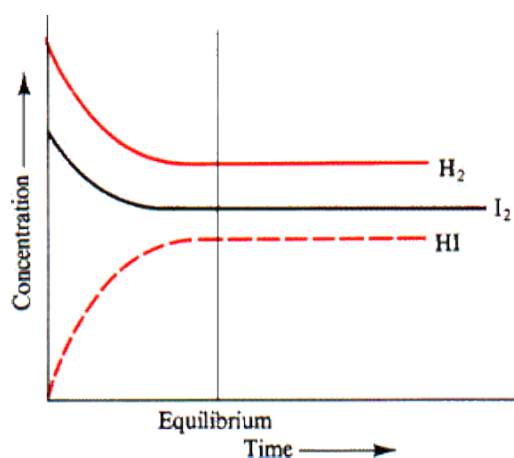
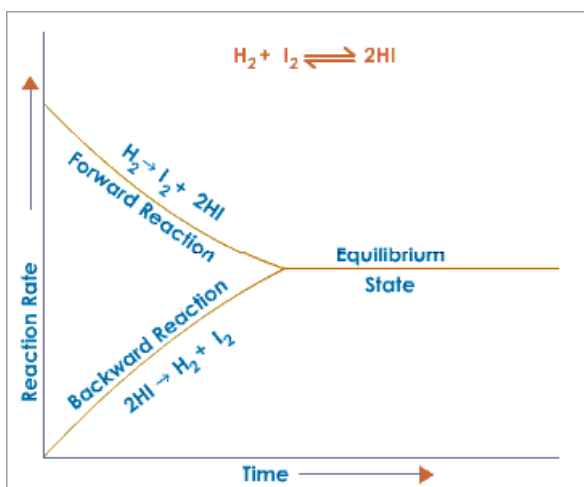
- III. La formació de les estalactites i les estalagmites:



Constant d'equilibri de concentració K_c

Estudiem la següent reacció d'equilibri: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$

Suposem que en un recipient introduïm uns quants mols de H_2 i uns quants mols de I_2 i els fem reaccionar. Al principi la velocitat de la reacció directa $v_d = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$ serà gran i anirà disminuint a mesura que passa el temps ja que les concentracions d'hidrogen i iode cada cop són menors. En canvi, inicialment la velocitat de la reacció inversa $v_i = k' \cdot [\text{HI}]^2$ és nul·la però va augmentant a mesura que passa el temps. Per tant, arribarà un moment en què totes dues velocitats seran iguals $v_d = v_i$; en aquest moment el sistema assoleix l'estat d'equilibri i les concentracions dels reactius i dels productes romanen constants.



Llei d'acció de masses

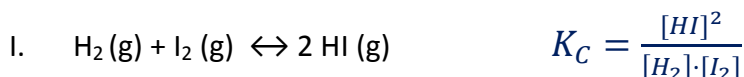
Per a una reacció d'equilibri genèrica: $a \text{A} + b \text{B} \leftrightarrow c \text{C} + d \text{D}$, es defineix com a constant d'equilibri K_c a una temperatura T , l'expressió següent:

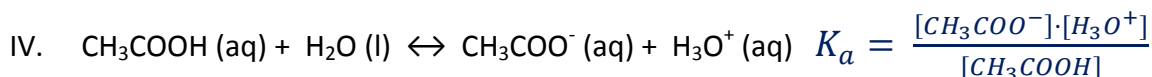
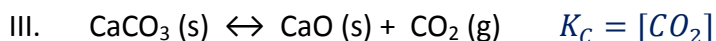
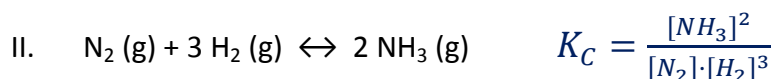
$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

On [...] representa la concentració, en mol/L, de les substàncies que intervenen en la reacció un cop aquesta està ja en equilibri (estat final del sistema).

L'equació anterior 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 elevades als coeficients estequiomètrics respectius, entre reactius i productes, té un valor constant, K_c .

Exemple: escriu l'expressió de la constant d'equilibri K_c d'aquestes reaccions:





*Els exemples I i II són **equilibris homogenis** (una sola fase).*

*En els exemples III i IV es tracta d'**equilibris heterogenis** (més d'una fase). En aquest cas, a l'expressió de la constant d'equilibri no apareixen les concentracions dels sòlids purs ni dels líquids purs, ja que aquestes concentracions són constants i ja estan incloses en el valor de la constant d'equilibri.*

Resolució de problemes d'equilibri químic

Exemple 1: La formació del iodur d'hidrogen a partir dels seus elements és una reacció d'equilibri que es pot escriure així: $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$

Si un recipient tancat de 20 L conté inicialment 0,6 mol d'hidrogen i 0,4 mols de iode a 25 °C i s'hi formen 0,34 mol de iodur d'hidrogen, calcula K_C .

En general per a resoldre problemes d'equilibri plantejarem un esquema com el següent:

	$\text{H}_2 (\text{g})$	+	$\text{I}_2 (\text{g})$	$\leftrightarrow$	$2 \text{HI} (\text{g})$
Mols inicials:	0,6		0,4		0
Mols que intervenen en la reacció:	x		x		2x
Mols a l'equilibri:	0,6-x		0,4-x		2x
Concentració a l'equilibri:	(0,6-x)/20		(0,4-x)/20		2x/20

Com s'han format 0,34 mol de HI, el valor de x és: $2x = 0,34 \rightarrow x = 0,34/2 = 0,17$, i a partir d'aquest valor podem calcular les concentracions de totes les substàncies presents:

$$[\text{H}_2] = \frac{0,6 - 0,17}{20} = 0,0215 \text{ M} ; [\text{I}_2] = \frac{0,4 - 0,17}{20} = 0,0115 \text{ M} ; [\text{HI}] = \frac{0,34}{20} = 0,017 \text{ M}$$

I finalment, calculem el valor de la constant d'equilibri K_C :

$$K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{0,017^2}{0,0215 \cdot 0,0115} = 1,17$$

Les constants d'equilibri s'expressen **sense unitats**.

Exemple 2: A 1000 °C la constant d'equilibri de la reacció entre el monòxid de carboni i l'aigua gasosa per formar diòxid de carboni i hidrogen és $K_C = 0,62$. Un recipient tancat conté inicialment 0,2 mol de CO i 0,5 mol de H₂O a la temperatura de 1000 °C. Calcula la quantitat de cada espècie química present en l'equilibri.

La reacció química és: $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \leftrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$ i $K_C = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 0,62$

	CO	+	H ₂ O	$\leftrightarrow$	CO ₂	+	H ₂
Mols inicials:	0,2		0,5		0		0
Mols que intervenen en la reacció:	x		x		x		x
Mols a l'equilibri:	0,2-x		0,5-x		x		x
Concentració a l'equilibri:	(0,2-x)/V		(0,5-x)/V		x/V		x/V

Per trobar el valor de "x" plantejarem l'equació següent:

$$K_C = \frac{\left(\frac{x}{V}\right) \cdot \left(\frac{x}{V}\right)}{\left(\frac{0,2-x}{V}\right) \cdot \left(\frac{0,5-x}{V}\right)} = 0,62 \rightarrow x^2 = 0,62 \cdot (0,2 - x) \cdot (0,5 - x) \rightarrow 0,38x^2 + 0,434x - 0,062 = 0$$

Les solucions de l'equació de 2n grau són: $x_1 = 0,13$ mol i $x_2 = -1,27$ mol. La única solució vàlida, des del punt de vista químic, és **$x = 0,13$ mol**.

La quantitat de cada espècie química a l'equilibri és:

$$n(\text{CO}) = 0,2 - x = 0,2 - 0,13 = 0,07 \text{ mol ; } n(\text{H}_2\text{O}) = 0,5 - x = 0,5 - 0,13 = 0,37 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2) = x = 0,13 \text{ mol}$$

Exercicis

- En un matràs de 5,0 L s'introdueixen 1 mol de nitrogen i 0,5 mol d'hidrogen. S'escalfa el matràs a 300 °C, i s'estableix l'equilibri següent: $\text{N}_2 \text{ (g)} + 3 \text{ H}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow 2 \text{ NH}_3 \text{ (g)}$. Quan s'assoleix l'equilibri químic les concentracions d'hidrogen i amoníac són iguals.
 - Trobeu el valor de K_C a la temperatura de la reacció.
 - Calculeu la pressió total del sistema quan s'ha assolit l'equilibri químic.
- Per a la reacció: $\text{PCl}_3 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{PCl}_5 \text{ (g)}$, $K_C = 25$ a 500 K. Un recipient de 5,0 dm³ conté inicialment 0,20 mols de triclorur de fòsfor i 0,20 mols de clor. Es tanca el recipient i s'escalfa a 500 K. Calculeu la concentració de cada gas al final de la reacció (estat d'equilibri químic).
- En un matràs de 10 L s'introdueixen 27,6 g de N₂O₄ a 298 K, establint-se l'equilibri:

$$\text{N}_2\text{O}_4 \text{ (g)} \leftrightarrow 2 \text{ NO}_2 \text{ (g)}$$
 Un cop assolit l'equilibri la pressió total de la mescla gasosa és d'1,22 atm. Calculeu el valor de la constant d'equilibri K_C d'aquesta reacció a 298 K.

Quocient de reacció Q_c

Està el sistema en equilibri o no? Si no ho està, cap a on està evolucionant la reacció? Per respondre aquestes preguntes s'introdueix el concepte de **quocient de reacció Q_c** .

Si volem saber en una reacció concreta, $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$, 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. Aquesta relació de les concentracions s'anomena **quocient de reacció, Q_c** :

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

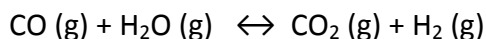
Les concentracions que figuren a l'expressió del quocient de reacció, Q_c , **no són les d'equilibri**, mentre que les que figuren a la K_c sí que són les d'equilibri.

Per determinar quina direcció seguirà la reacció per arribar a l'equilibri, es comparen els valors de Q_c i K_c . Ens podem trobar davant de tres situacions diferents:

- Si $Q_c = K_c$, estem en situació d'equilibri.
- Si $Q_c \neq K_c$, el sistema no està en equilibri:
 - Si $Q_c < K_c$, la reacció segueix en el sentit directe fins a assolir l'equilibri (és a dir, cap a la formació de productes o, el que és el mateix, cap a la dreta).
 - Si $Q_c > K_c$, significa que la concentració de productes inicial excedeix la concentració d'equilibri; per tant, l'evolució de la reacció serà en el sentit oposat, és a dir, cap a la formació de reactius (cap a l'esquerra).

Cal recordar que a una temperatura determinada, Q_c no és constant, sinó que varia acostant-se a K_c , que sí que és una constant.

Exemple: Un dels problemes més greus que pateix la nostra societat és la pol·lució, i una de les substàncies contaminants que la provoca és el monòxid de carboni, un gas molt tòxic que emeten els tubs d'escapament dels automòbils i totes les combustions amb deficiència d'oxigen. Per eliminar aquest gas, a temperatures elevades, el monòxid de carboni es pot transformar en diòxid de carboni segons la reacció d'equilibri següent:



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 1073 K. Indica:

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

En primer lloc calculem les concentracions molars inicials de cada substància:

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

Ara podem calcular el valor de Q_c i comparar-lo amb $K_c = 5$:

$$Q_c = \frac{[\text{CO}_2]_o \cdot [\text{H}_2]_o}{[\text{CO}]_o \cdot [\text{H}_2\text{O}]_o} = \frac{(1,5 \text{ M}) \cdot (2,5 \text{ M})}{(0,5 \text{ M}) \cdot (0,3 \text{ M})} = 25$$

Com que $Q_c \neq K_c$, el sistema no està en equilibri. A més, $Q_c > K_c$, i això significa que en la barreja que tenim la concentració dels productes està per sobre de la concentració que tindran en l'equilibri. Per tant, **el sentit de la reacció és cap a la formació de reactius (cap a l'esquerra).**

Per calcular les concentracions en l'equilibri utilitzem l'esquema habitual, però hem de vigilar el sentit de la reacció que hem determinat en l'apartat anterior:

	CO	+	H ₂ O	↔	CO ₂	+	H ₂
Mols inicials:	1		0,6		3		5
Mols que intervenen en la reacció:	x		x		x		x
Mols a l'equilibri:	1+x		0,6+x		3-x		5-x
Concentració a l'equilibri:	(1+x)/2		(0,6+x)/2		(3-x)/2		(5-x)/2

Per trobar el valor de "x" plantejarem l'equació següent:

$$K_c = \frac{\left(\frac{3-x}{2}\right) \cdot \left(\frac{5-x}{2}\right)}{\left(\frac{1+x}{2}\right) \cdot \left(\frac{0,6+x}{2}\right)} = 5 \rightarrow (3-x)(5-x) = 5(1+x)(0,6+x) \rightarrow x^2 + 4x - 3 = 0$$

Les solucions de l'equació de 2n grau són: $x_1 = 0,65 \text{ mol}$ i $x_2 = -4,65 \text{ mol}$. La única solució vàlida, des del punt de vista químic, és **$x=0,65 \text{ mol}$** .

La concentració de cada espècie química a l'equilibri és:

$$[\text{CO}] = \frac{(1 + 0,65) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \mathbf{0,825 \text{ M}}$$

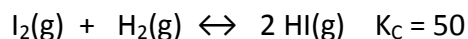
$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{(0,6 + 0,65) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \mathbf{0,625 \text{ M}}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{(3 - 0,65) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \mathbf{1,18 \text{ M}}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{(5 - 0,65) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \mathbf{2,18 \text{ M}}$$

Exercicis

1. La formació del iodur d'hidrogen gasós es produeix, a 448 °C, segons la reacció:



Un recipient tancat d'un litre conté inicialment una barreja amb 0,50 mols de iode, 0,50 mols d'hidrogen i 1,00 mol de iodur d'hidrogen, a la temperatura de 448 °C.

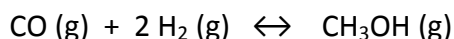
- Justifiqueu, fent els càlculs necessaris, que la reacció no està en equilibri i indiqueu en quin sentit es desplaçarà la reacció.
- Calculeu el nombre de mols de iode, hidrogen i iodur d'hidrogen que hi haurà en el recipient quan s'arribi a l'equilibri.

2. Per a la reacció: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_5(\text{g})$, $K_c = 25$ a 500 K.

Un recipient de 5,0 dm³ conté inicialment 0,20 mols de triclorur de fòsfor, 0,20 mols de clor i 0,50 mols de pentaclorur de fòsfor. Es tanca el recipient i s'escalfa a 500 K.

- Justifiqueu en quin sentit progressarà la reacció per tal d'arribar a l'equilibri.
- Calculeu la concentració de cada gas en l'estat d'equilibri químic.

3. En un matràs de 5 L s'introdueix 1 mol de monòxid de carboni i 1 mol d'hidrogen. S'escalfa la mescla fins a 225 °C i s'assoleix l'equilibri següent:



A l'equilibri el sistema conté 0,15 mol de metanol.

- Trobeu la concentració de cada substància a l'equilibri.
- Calculeu el valor de K_c a 225 °C.

4. La reacció de síntesi de l'amoníac és: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$

A 300 °C, es disposen 10 mol de nitrogen i 30 mol d'hidrogen dins d'un reactor. Quan s'arriba a l'equilibri queden 4,4 mol de nitrogen sense reaccionar.

- Calcula el nombre de mols de NH_3 i de H_2 en l'equilibri.
- Sabent que la pressió total dels gasos en l'equilibri és 50 atm, calcula la pressió parcial de cada gas i el valor de K_c .

Constant d'equilibri en funció de la pressió K_p

Suposem una reacció en què totes les espècies estan en fase gasosa segons l'equació següent: $a A (g) + b B (g) \leftrightarrow c C (g) + d D (g)$.

Segons la llei de Dalton, la pressió parcial, P_i , d'un gas és proporcional a la concentració d'aquest gas en la mescla; per tant, la constant d'equilibri de reactius i productes en les **reaccions amb gasos** es pot expressar en funció de les pressions parcials dels reactius i dels productes.

La constant d'equilibri d'una reacció de reactius i productes en **estat gasós** es pot expressar en funció de les pressions parcials i s'anomena **constant d'equilibri de pressió K_p** :

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

Recorda: Com es calcula la pressió parcial d'un gas A, P_A ?

- Llei de Dalton: la pressió parcial del gas A (P_A) és proporcional a la seva concentració:

$$P_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T \rightarrow P_A = \frac{n_A \cdot R \cdot T}{V} \rightarrow P_A = [A] \cdot R \cdot T \quad (1)$$

on $[A] = n_A/V$, és la concentració molar del gas A.

- La llei dels gasos ideals ens permet relacionar la pressió parcial del gas A (P_A) i la pressió total (P):

$$\text{Pressió parcial, } P_A = \frac{n_A \cdot R \cdot T}{V} \quad (2) \quad \text{i pressió total, } P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \quad (3)$$

Si dividim l'expressió (2) per l'expressió (3):

$$\frac{P_A}{P} = \frac{n_A \cdot R \cdot T / V}{n \cdot R \cdot T / V} \rightarrow \frac{P_A}{P} = \frac{n_A}{n} \rightarrow \frac{P_A}{P} = X_A \rightarrow P_A = X_A \cdot P$$

on $X_A = n_A/n$, és la fracció molar del gas A.

Relació entre les constants d'equilibri K_C i K_p

Per a l'equació general: $a A (g) + b B (g) \leftrightarrow c C (g) + d D (g)$

Definim: $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \text{i} \quad K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

Si substituïm el valor de la pressió parcial de cada espècie (1) en l'expressió de la constant d'equilibri de pressions obtenim:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{([C]RT)^c \cdot ([D]RT)^d}{([A]RT)^a \cdot ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

La relació entre K_P i K_C és:

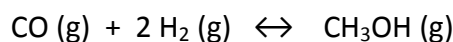
$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n},$$

on $\Delta n = n - n_0$, correspon a la variació del nombre de mols de gas entre els productes i els reactius segons els coeficients estequiomètrics de l'equació química.

Segons aquesta relació, quan el nombre de mols de gas no varia (és a dir, el nombre de mols dels reactius és igual al nombre de mols dels productes), els valors de K_P i de K_C coincideixen.

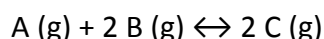
Exercicis

1. En la indústria química, se sintetitza metanol a partir de monòxid de carboni i hidrogen segons l'equació següent:



En un recipient tancat i a 673 K, els gasos de la reacció estan en equilibri i tenen unes pressions parcials de 0,27 atm per al monòxid de carboni i de 0,20 atm per al metanol. Si sabem que la pressió total és d'1 atm, troba el valor de K_P .

2. En un recipient de 10 L reaccionen 2 mol de substància A amb 3 mol de substància B i obtenim un compost C segons l'equació següent:

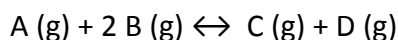


Quan s'assoleix l'equilibri, la temperatura és de 340 °C i la pressió total, de 21 atm. Calcula la K_P del procés.

3. El brom es dissocia segons la reacció: $\text{Br}_2 \text{(g)} \leftrightarrow 2 \text{Br (g)}$.

A una temperatura determinada, les pressions parcials del Br_2 i del Br són, respectivament, 0,08 atm i 0,05 atm. Troba el valor de K_P .

4. En una recerca es fan diferents proves amb l'esquema de reacció següent:



En un recipient de 30 L es posen 2 mol de A i 2 mol de B. Quan s'assoleix l'equilibri, la temperatura és de 30 °C i la pressió total, de 3 atm. Calcula la K_P i la K_C del procés.

5. Per a l'equilibri heterogeni, $\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $K_p = 0,22 \text{ atm}$ a 1273 K.
En un recipient de 10 litres s'introdueix 1 mol de carbonat de calci, es tanca, es fa el buit i s'escalfa fins a aconseguir la temperatura de 1273 K. Calculeu:
- El valor de K_c i la pressió total a 1273 K.
 - La massa de carbonat de calci que ha quedat sense reaccionar.
6. Per a la reacció $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \leftrightarrow 2 \text{CO}(\text{g})$, el valor de K_p a 800 °C és 10 atm. Quan s'assoleix l'equilibri, la pressió total en el reactor és de 2 atm. Calcula:
- Les pressions parcials del CO_2 i del CO a 800 °C.
 - El nombre de mols de CO_2 i de CO , si el volum del reactor és de 3 dm³.
 - El valor de la constant K_c a 800 °C.
7. Una mostra de NH_4Cl sòlid es posa en un matràs del qual s'ha extret prèviament l'aire. S'escalfa a certa temperatura i la sal es descompon parcialment en els gasos amoníac i clorur d'hidrogen: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$.
Quan la pressió del recipient arriba a 0,235 atm es manté constant i es considera que el sistema és en equilibri. Determina:
- La pressió parcial de cada gas i el valor de la constant d'equilibri, K_p .
 - La fracció molar de cada gas.
8. Una mostra de tetraòxid de dinitrogen gasós, en un recipient tancat a 298 K, es dissocia en diòxid de nitrogen segons l'equilibri següent:
- $$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) \quad K_p = 0,14 \text{ atm}$$
- Calcula la pressió parcial de cada gas si a l'equilibri la pressió total és de 2,0 atm.
9. A 423 K, l'oxidació del clorur d'hidrogen es produeix segons la reacció següent:
- $$4 \text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
- En un recipient de 2 L de capacitat, introduïm 3,6 mol de HCl i 2,0 mol de O_2 . Sabent que el nombre de mols de O_2 en l'equilibri és 1,4, calculeu:
- El nombre de mols de la resta de gasos en equilibri.
 - El valor de K_c .
 - El valor de K_p .
 - La pressió total a l'interior del recipient un cop assolit l'equilibri.
10. L'òxid de mercuri(II) contingut en un recipient tancat es descompon a 380 °C segons la reacció següent:
- $$2 \text{HgO}(\text{s}) \leftrightarrow 2 \text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$$

Si sabem que a aquesta temperatura $K_p = 0,186 \text{ atm}^3$, calculeu la pressió parcial de l'oxigen, la pressió parcial del mercuri i la pressió total del sistema en l'equilibri.

Grau de dissociació α

El rendiment d'una reacció química és la proporció de producte que s'obté a partir dels reactius inicials. Evidentment, com més desplaçat cap als productes està l'equilibri més gran és el rendiment de la reacció. El grau de dissociació α indica el rendiment d'una reacció.

Per a una reacció de dissociació, $A \leftrightarrow B + C$, definim el **grau de dissociació (α)** de la substància A com el tant per u de mols dissociats o mols que han reaccionat.

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

Sovint s'expressa en tant per cent (%), que és el grau de dissociació multiplicat per 100.

El grau de dissociació proporciona una idea clara de l'evolució de la reacció: un grau de dissociació de 0,20 indica que reaccionen 0,2 mols de cada mol inicial. Si ho expressem com a percentatge és el 20%, i això indica que només reaccionen o es dissocien 20 mols de cada 100 mols inicials del reactiu. És a dir, a l'equilibri hi ha 80 mols del reactiu sense reaccionar.

Com podem relacionar el grau de dissociació α amb la constant d'equilibri K_C ?

Imaginem la següent reacció de dissociació: $A(g) \leftrightarrow B(g) + C(g)$

Plantejarem l'esquema habitual:

	A (g)	$\leftrightarrow$	B (g)	+	C (g)
Mols inicials:	n		0		0
Mols que intervenen en la reacció:	x		x		x
Mols a l'equilibri:	n-x		x		x
Concentració a l'equilibri:	(n-x)/V		x/V		x/V

- Podem introduir a l'esquema anterior el grau de dissociació: $\alpha = \frac{x}{n} \rightarrow x = n\alpha$
- Els mols a l'equilibri són: $n(A) = n - x = n - n\alpha = n(1-\alpha)$; $n(B) = n(C) = x = n\alpha$
i el nombre total de mols és: $n = n(A) + n(B) + n(C) = n(1-\alpha) + n\alpha + n\alpha = n + n\alpha = n(1+\alpha)$.
- Si representem la concentració inicial per $C = n/V$, l'esquema queda així:

	A (g)	$\leftrightarrow$	B (g)	+	C (g)
Mols inicials:	n		0		0
Mols que intervenen en la reacció:	$n\alpha$		$n\alpha$		$n\alpha$
Mols a l'equilibri:	$n(1-\alpha)$		$n\alpha$		$n\alpha$
Concentració a l'equilibri:	$C(1-\alpha)$		$C\alpha$		$C\alpha$

Ara ja podem trobar la relació entre α i K_C per a aquesta reacció:

$$K_C = \frac{[B] \cdot [C]}{[A]} = \frac{C \alpha \cdot C \alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C \alpha^2}{1-\alpha}$$

I també podríem relacionar α i K_P :

- Les pressions parcials de cada gas es poden expressar així:

$$P_A = X_A \cdot P = \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} \cdot P = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P$$

$$P_B = P_C = X_B \cdot P = \frac{n \alpha}{n(1+\alpha)} \cdot P = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P$$

La relació entre α i K_P per a aquesta reacció de dissociació és:

$$K_P = \frac{P_B \cdot P_C}{P_A} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P\right) \cdot \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P\right)}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P\right)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P$$

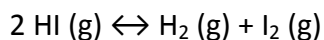
Exercicis

1. Les molècules de la majoria dels elements gasosos que no són gasos nobles estan formades per la unió de dos àtoms. En unes condicions determinades, la molècula es dissocia. El grau de dissociació del clor gasós és del 30% :



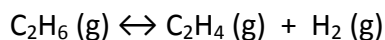
Calcula el valor de K_C sabent que la concentració inicial és 2 M.

2. En un matràs d'1 L de capacitat introduïm 1 mol de iodur d'hidrogen, l'escalfem fins a 700 °C i el deixem reaccionar fins a assolir l'equilibri segons l'equació:



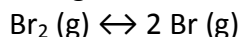
A aquesta temperatura, $K_C = 0,179$. Determina el percentatge de dissociació del HI.

3. Un dels processos per obtenir l'etè (etilè) es basa en la deshidrogenació de l'età segons l'equació:



Si sabem que la pressió és d'1 atm i a 727 °C el grau de dissociació és de 0,485, determina la constant d'equilibri K_P a la temperatura indicada.

4. Les molècules de brom es dissocien seguint la reacció d'equilibri següent:



El brom està dissociat un 27% a 1400 K. Si la pressió total és 0,1 atm, troba K_P i K_C .

5. El N_2O_4 es dissocia segons l'equilibri: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$
 Si inicialment tenim 42 g de N_2O_4 i en l'equilibri tenim 18,35 L a 50 °C i a una pressió de 710 mm de Hg, calcula:
 a) El grau de dissociació del N_2O_4 .
 b) La constant d'equilibri K_p .
6. El grau de dissociació de la reacció de descomposició del pentaclorur de fòsfor en triclorur de fòsfor i clor és 0,5 a 473 K. Quina és la constant d'equilibri si la concentració inicial de PCl_5 és $0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

Factors que modifiquen l'equilibri. Llei de Le Châtelier

Si en algun procés industrial intervé una reacció d'equilibri, interessa que la transformació es produeixi amb un rendiment acceptable (desplaçament de l'equilibri cap a productes) perquè el procés sigui viable. Per contra, de vegades no interessa que es produeixi, com és en el cas de reaccions que contaminen o en el deteriorament dels aliments.

Experimentalment, es poden controlar una sèrie de variables, com la pressió, la temperatura o les concentracions de les substàncies, que modifiquen l'equilibri i el desplacen cap al sentit que volem fins a assolir un nou estat d'equilibri.

La **Llei de Le Châtelier** és la generalització de tots els factors que modifiquen l'equilibri:

Si un sistema químic està en equilibri i rep una pertorbació des de l'exterior que modifica qualsevol dels factors que determinen l'equilibri, de manera que se'n modifiquen les condicions, el sistema evoluciona contrarestant l'efecte de la pertorbació; és a dir, desplaçant-se cap al sentit en què la modificació es veu compensada.

- **Efecte de les concentracions.**

Quan en un sistema en equilibri s'augmenta la concentració d'una substància, el sistema evoluciona cap a un nou equilibri en el sentit en què en disminueix la concentració. I a l'inrevés, si la concentració disminueix, l'equilibri es desplaça en el sentit que augmenti la concentració.

Exemple: Reactius $\leftrightarrow$ Productes

Si $[\text{R}] \uparrow$ desplaçament de l'equilibri: $\rightarrow$

Si $[\text{R}] \downarrow$ desplaçament de l'equilibri: $\leftarrow$

Si $[\text{P}] \uparrow$ desplaçament de l'equilibri: $\leftarrow$

Si $[\text{P}] \downarrow$ desplaçament de l'equilibri: $\rightarrow$

- **Efecte de la pressió i del volum.**

Els efectes dels canvis de pressió i de volum són oposats. Cal considerar, que a T constant, un augment de la pressió implica una disminució del volum i a l'inrevés.

A més, s'ha de tenir en compte que la pressió que exerceixen els gasos sobre el recipient que els conté depèn del nombre de xocs de les partícules de gas contra les parets del recipient. Com més molècules hi ha en el medi de reacció, més xocs suporten les parets.

Si s'augmenta la pressió ($P \uparrow$) o es disminueix el volum ($V \downarrow$) del sistema, l'equilibri es desplaça cap al sentit en què es redueix el nombre total de mols de gasos.

Exemple: $4 \text{HCl (g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \leftrightarrow 2 \text{Cl}_2 \text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O (g)}$; **si $P \uparrow$ l'equilibri es desplaça $\rightarrow$**

Si es disminueix la pressió ($P \downarrow$) o s'augmenta el volum ($V \uparrow$) del sistema, l'equilibri es desplaça cap al sentit en què s'augmenta el nombre total de mols de gasos.

Exemple: $\text{N}_2 \text{(g)} + 3 \text{H}_2 \text{(g)} \leftrightarrow 2 \text{NH}_3 \text{(g)}$; **si $P \downarrow$ l'equilibri es desplaça $\leftarrow$**

Per a les reaccions en les quals no canvia el nombre de mols de gasos, el canvi de pressió (o de volum) no modifica l'estat d'equilibri.

Exemple: $2 \text{HI (g)} \leftrightarrow \text{H}_2 \text{(g)} + \text{I}_2 \text{(g)}$; **si $P \uparrow$ l'equilibri no es modifica**

- **Efecte de la temperatura.**

Quan varia la temperatura, també varia el valor de les constants d'equilibri, K_C i K_P . En concret, el valor de les constant d'equilibri augmenta quan l'equilibri es desplaça cap a productes i disminueix quan l'equilibri es desplaça cap a reactius.

Si s'augmenta la temperatura ($T \uparrow$) del sistema, l'equilibri es desplaça cap al sentit endotèrmic. Si es disminueix la temperatura ($T \downarrow$) del sistema, l'equilibri es desplaça cap al sentit exotèrmic.

Exemple: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \text{(g)} + \text{H}_2\text{O (l)} \leftrightarrow 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (l)}$ $\Delta H^\circ < 0$

La reacció de formació de l'etanol és exotèrmica i la reacció inversa és, evidentment, endotèrmica. Si s'augmenta la temperatura ($T \uparrow$) l'equilibri es desplaça cap al sentit endotèrmic, és a dir, cap a l'esquerra, formant més reactius. A més, podem observar els valors de K_C a diferents temperatures: $K_C = 23,1$ a 25°C i $K_C = 0,213$ a 127°C .

- **Efecte dels catalitzadors.**

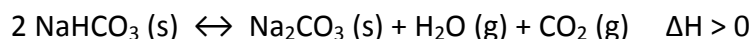
Els catalitzadors són substàncies que augmenten la velocitat d'una reacció perquè redueixen l'energia d'activació. Però disminueixen l'energia d'activació de la reacció directa i de la reacció inversa en la mateixa magnitud. Per això, no modifiquen el valor de les constant d'equilibri ni desplacen l'estat d'equilibri d'un sistema.

Els catalitzadors aconseguen que s'arribi més aviat a l'equilibri, però no el modifiquen.

Exercicis

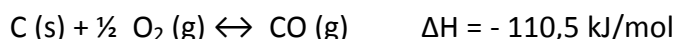
1. Donada l'equació d'equilibri següent: $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g}) \quad \Delta H < 0$
Indica si el rendiment de la reacció d'obtenció de NH_3 augmenta, disminueix o no varia quan:
- Disminueix la pressió.
 - Augmenta la temperatura.
 - Disminueix el volum del recipient.
 - S'hi afegeix un catalitzador.

2. Si s'escalfa hidrogencarbonat de sodi (bicarbonat de sodi) en un recipient tancat, es descompon segons l'equació següent:



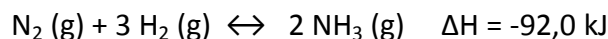
- Prediu en quin sentit es desplaçarà la reacció si tripliquem la pressió.
 - Prediu en quin sentit evolucionarà si augmentem la temperatura.
3. Quin efecte produeix un augment de pressió sobre el rendiment de les reaccions següents?
- $\text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$
 - $\text{CO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$
 - $\text{MgCO}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{MgO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
 - $2 \text{SO}_3 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

4. El CO és un gas tòxic que es pot formar en cremar carbó en presència d'una quantitat restringida d'oxigen, segons l'equació química següent:



En quin dels casos següents disminuirà la formació de CO?

- Afegim un catalitzador.
 - Disminuïm la temperatura.
 - Eliminem el CO que es forma.
 - Augmentem la pressió.
5. La síntesi de l'amoníac pel procés de Haber i Bosch ve expressada per la reacció següent:



En un recipient de 2 L i a 400 K es troben en equilibri 0,80 mol d'amoníac, 0,40 mol de nitrogen i 0,50 mol d'hidrogen.

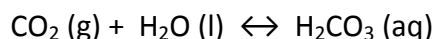
- Calculeu la constant d'equilibri K_c a 400 K.
- Calculeu els mols de nitrogen que caldria introduir en el sistema, sense variar la temperatura i el volum, per assolir un nou equilibri amb 1 mol d'amoníac.
- Indiqueu dues possibles maneres d'augmentar el rendiment de la reacció de formació d'amoníac.

6. Els òxids de nitrogen formen part de la pol·lució de les grans ciutats a causa de la combustió en els motors d'explosió. El $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ és incolor i el $\text{NO}_2(\text{g})$ és marró i més tòxic. En una experiència de laboratori s'introdueixen 184,0 g de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ en un recipient de 4,00 L, i s'escalfen fins a 300 K per a provocar la dissociació del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ en $\text{NO}_2(\text{g})$. Passat un cert temps, quan la mescla ha assolit l'equilibri, s'analitza el contingut del recipient i es troba que la quantitat de $\text{NO}_2(\text{g})$ és 36,8 g.
- Determineu la constant d'equilibri en concentracions (K_c) de la reacció de dissociació del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ a 300 K.
 - Si l'aire de les grans ciutats a l'estiu, i en dies sense vent, és més marró que a l'hivern, justifiqueu si la reacció de dissociació del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ és endotèrmica o exotèrmica.
7. Una de les etapes en el procés d'obtenció de l'àcid sulfúric és la reacció d'oxidació del diòxid de sofre a triòxid de sofre. A partir de les dades de la taula següent, responeu a les qüestions i justifiqueu les respostes:

	Variació de la constant d'equilibri amb la temperatura		
Reacció	$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$		
Temperatura (K)	500	700	1100
Constant d'equilibri en pressions (K_p)	$2,5 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{-1}$

- Per aconseguir que la reacció tingui un rendiment alt, convé treballar a temperatures altes o baixes?
 - En quines condicions de pressió podem millorar el rendiment de la reacció?
8. A 2000 °C i 1 atm de pressió total, el diòxid de carboni es descompon en un 60 % segons l'equació següent:
- $$2 \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$$
- Calcula la constant d'equilibri K_p a 2273 K.
 - Explica quin efecte tindria sobre l'equilibri un augment de temperatura.
 - Quin seria l'efecte d'una disminució de pressió.

9. Dins d'una ampolla de cava es produeix la reacció d'equilibri següent:



Com explicaries el que succeeix en obrir l'ampolla?

10. A 323 K i una pressió de 10^5 Pa, el tetraòxid de dinitrogen està dissociat en un 40 % en diòxid de nitrogen. Calcula la K_p de l'equilibri de dissociació. Si la variació d'entalpia es positiva, discuteix l'efecte sobre la constant d'equilibri i sobre el rendiment de la reacció en augmentar la temperatura i la pressió total.