EQUILIBRI MATERIAL

1. EQUILIBRI QUÍMIC

és l'estat en què tant les activitats químiques dels reactius com les dels productes no tenen cap canvi net.

$$\partial_{T,p} G = \sum_{\alpha=1}^{f} \sum_{i=1}^{c} \mu_i^{(\alpha)} \cdot dn_i^{(\alpha)} \leq 0$$

espontaneitat

equilibri

Donada una reacció amb 4 components, cadascun en una única fase: $aA + bB \rightleftharpoons pP + qQ$

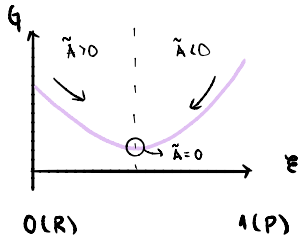
ν_i = coeficient estequiomètric de "i" → ⊕ productes, ⊖ reactius

ξ = grau d'avenç de la reacció $= n_i - n_0 / \nu_i$

$$\boxed{\left(\frac{\delta G}{\delta \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i \leq 0}$$

← $\partial_{T,p} G = \partial \xi \sum \nu_i \cdot \mu_i$ ← $\partial n_i = \nu_i \cdot \partial \xi$

→ afinitat electroquímica $\tilde{A} = -\sum_{i=1}^{c} \nu_i \cdot \mu_i = -(\delta G / \delta \xi)_{T,p}$



○ CONDICIO D'EQUILIBRI QUÍMIC

$\sum \nu_i \cdot \mu_{i,eq} = 0$ → $\mu_i^0(T) + RT \cdot \ln a_{i,eq}$

$= \sum \nu_i \cdot \mu_i^0(T) + \sum \nu_i \cdot RT \cdot \ln a_{i,eq}$

$\sum \nu_i \cdot \mu_i^0(T)$ → $\Delta_r G^0$

$\sum \nu_i \cdot RT \cdot \ln a_{i,eq}$ → $R \cdot T \cdot \sum \ln (a_{i,eq})^{\nu_i}$

$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln (\prod a_{i,eq})^{\nu_i}$ → K^0

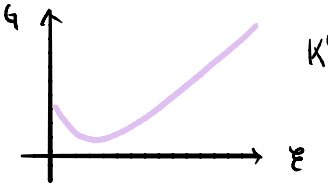
isoterma de Van't Hoff

$$\boxed{K^0 = e^{-\Delta_r G^0 / RT} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}}$$

(!) K^0 depèn només de la TEMPERATURA

$$K^0 = \frac{\prod a_{productes}^{\nu_i}(eq)}{\prod a_{reactius}^{\nu_i}(eq)}$$

→ constant d'equilibri = adimensional, sempre positiva i només depèn de la Temperatura.



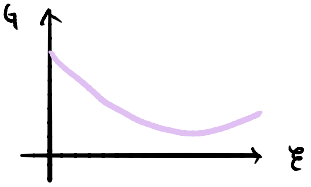
$K^0 \ll 1 \Rightarrow \prod a_r(eq)^{\nu_i} \gg \prod a_p(eq)^{\nu_i}$

$\Delta_r G^0 \gg 0$ → equilibri decantat cap als REACTIUS

$K^0 \gg 1 \Rightarrow \prod a_p(eq)^{\nu_i} \gg \prod a_r(eq)^{\nu_i}$

← $\Delta_r G^0 \ll 0$

equilibri decantat cap a PRODUCTES



> K^0 i $\Delta_r G^0$ no són un criteri d'espontaneitat, proporcionen informació sobre l'estat final de l'equilibri (si està decantat cap a reactius o no)
> ↳ $\Delta_r G^0 < 0$ implica que a l'equilibri la reacció té més productes que reactius.

¿Com operar amb K^0?

1) suma de reaccions = producte de constants $R1 + R2 \Leftrightarrow K^0_1 \cdot K^0_2$
2) multiplicar reaccions = elevar constants $2 \cdot R1 \Leftrightarrow K^0_1{}^2$

$-1 \cdot R1 = (K^0_1)^{-1}$

$$Q = \frac{\prod a^{\nu_i}\ \text{productes}}{\prod a^{\nu_i}\ \text{reactius}} \longrightarrow \begin{array}{lll} Q > K^0 & \prod a^{\nu_i}_{p} > \prod a^{\nu_i}_{p(eq)} \Rightarrow & R \leftarrow P \quad \Delta_r G < 0 \\ Q = K^0 & \prod a^{\nu_i}_{p,r} = \prod a^{\nu_i}_{p,r(eq)} \Rightarrow & R \rightleftharpoons P \quad \Delta_r G = 0 \\ Q < K^0 & \prod a^{\nu_i}_{r} > \prod a^{\nu_i}_{r(eq)} \Rightarrow & R \rightarrow P \quad \Delta_r G < 0 \end{array}$$

○ PRINCIPI DE LE CHATELIER

" L'equilibri d'una reacció química es desplaça per contrarestar el canvi de les condicions del sistema. "

1) CANVIS DE TEMPERATURA

$$\boxed{\frac{\partial \ln K^0(T)}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}}$$ Equació de Van't Hoff

☑ $K_1(T_1)$ ☐ $K_2(T_2)$

$$\int_{K_1}^{K_2} \partial \ln K^0(T) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r H^0(T) / RT^2 \ \partial T$$

Depèn de la temperatura ⇒ si T_1 i T_2 son properes podem considerar-la constant.

$$\ln\left(K^0(T_2)/K^0(T_1)\right) = \Delta_r H^0/R \cdot \left(1/T_1 - 1/T_2\right)$$

○ Reacció endotèrmica ($\Delta_r H > 0$) $\partial \ln K / \partial T > 0$ quan $\Delta T > 0$

augment de T ⇒ Desplaça la reacció cap al sentit endotèrmic per absorbir energia per contrarestar el canvi de T: $R \rightleftharpoons P$

○ Reacció exotèrmica ($\Delta_r H < 0$) $\partial \ln K / \partial T < 0$ quan $\Delta T > 0$

augment de T ⇒ Desplaça la reacció cap al sentit endotèrmic per absorbir energia per contrarestar el canvi de T: $R \rightleftharpoons P$

2) CANVIS DE PRESSIÓ

- la constant d'equilibri no canvia amb els canvis de p, canvia la situació d'equilibri i les activitats dels reactius i productes.

* $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ $\quad K^0 = a_{PCl_3(eq)} \cdot a_{PCl_2(eq)} / a_{PCl_5(eq)} \Rightarrow$ sistema ideal ↓ $p_{PCl_3,eq} \cdot p_{Cl_2,eq} / p_{PCl_5,eq}$

$K^0 = p_T \cdot x_{PCl_3(eq)} \cdot x_{Cl_2(eq)} / x_{PCl_5(eq)} \Rightarrow \Delta p > 0$ $\quad x$ productes ↓ x reactius ↑ ⇒ $R \rightleftharpoons P$

per sistemes no ideals: $K^0 = \gamma_{PCl_3} \cdot p_{PCl_3(eq)} \cdot \gamma_{Cl_2} \cdot p_{Cl_2(eq)} / \gamma_{PCl_5} \cdot p_{PCl_5(eq)}$

* $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ $\quad K^0 = (a_{NH_3(eq)})^2 / a_{N_2(eq)} \cdot (a_{H_2(eq)})^3 \Rightarrow$ ideal ↓ $K^0 = p_{NH_3(eq)}^2 / p_{N_2(eq)} \cdot p_{H_2(eq)}^3$

$K^0 = x_{NH_3(eq)}^2 / x_{N_2(eq)} \cdot x_{H_2(eq)}^3 \cdot p_T^2 \Rightarrow \Delta p > 0$ $\quad x$ productes ↑ i x reactius ↓ ⇒ $R \rightleftharpoons P$

* Si en una reacció no intervenen gasos o $\Delta n(gas) = 0$, els canvis en la pressió no tenen cap efecte.

○ REACCIONS EN FASE GAS

$a_i(g) = \gamma_i \cdot p_i / p^0$ $\quad \gamma_i = 1$ quan i és un gas ideal.

$CH_3-CH_3(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$

$$K^0 = \frac{\gamma_{C_2H_4} \cdot a_{C_2H_4} \cdot \gamma_{H_2} \cdot a_{H_2}}{\gamma_{C_2H_6} \cdot a_{C_2H_6}} \Rightarrow (\gamma = 1) = \frac{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2}}{p_{C_2H_6}} \cdot \frac{p_T}{p^0}$$

$$= \frac{x_{C_2H_4}(g) \cdot x_{H_2}(g)}{x_{C_2H_6}(g)} \cdot \frac{p_T}{p^0}$$

→ augment p_T ⇒ Desplacament reacció cap a reactius

→ + n gas inert o n gas R o P ⇒ canvi en les $x_i(g)$ ⇒ n totals canvia !

* Reaccions en fase (g) → $\Delta p > 0$ desplacament reacció cap a on hi hagi menys mols de gas

REACCIONS SÒLID–GAS

$FeO(s) \rightleftharpoons Fe(s) + 1/2\ O_2(g)$

$$K^0 = \frac{a_{Fe(s)}\sqrt{a_{O_2(g)}}}{a_{FeO(s)}} \Rightarrow a_{i(s)} \simeq 1 \rightarrow K^0 = \sqrt{a_{O_2(g)}} = \sqrt{(p_{O_2}/p^0)}$$

per $K^0 = 1.5818 \cdot 10^{-6}$ (R ⇄ P) $p_{O_2}(eq) = 2.5 \cdot 10^{-12}$ atm

p atmosfèrica ⇒ $p_{O_2} = 0.2$ atm $Q >>> K^0$ → si tenim Fe(s) l'oxidarem, sinó la reacció no es donarà.

(R ⇄ P)

REACCIONS SÒLID–LÍQUID

→ equilibris de solubilitat : $A_{\nu+}B_{\nu-}(s) \rightleftharpoons \nu_+ A^{z+}(aq) + \nu_- B^{z-}(aq)$

$$K^0 = \frac{a_{A^{z+}}^{\nu+} \cdot a_{B^{z-}}^{\nu-}}{a_{A_\nu B_\nu(s)}} \simeq a_{A^{z+}}^{\nu+} \cdot a_{B^{z-}}^{\nu-} = (C_{A^{z+}} \cdot \gamma_{A^{z+}})^{\nu+} \cdot (C_{B^{z-}} \cdot \gamma_{B^{z-}})^{\nu-}$$

$\gamma_{\pm,AB}^2$

$a_{A_\nu B_\nu(s)} \sim \simeq 1$

estequiometria 1:1 $C_{A^{z+}}^1 \cdot C_{B^{z-}}^1 = S^2$

estequiometria 2:1 $C_{A^{z+}}^2 \cdot C_{B^{z-}} = 4S^3$ perquè $C_{A^{z+}} = 2C_{B^{z-}}$

producte de solubilitat per estequiometria 1:1 → $\boxed{K^0 = \gamma_{\pm,AB}^2 \cdot S^2}$ → solubilitat : quantitat màxima del solut que es pot dissoldre sense que precipiti.

$\boxed{K^0 = \gamma_{\pm,AB}^2 \cdot 4S^3}$ → estequiometria 2:1

↓ concentració ió menys abundant.

? Kps ✓ s si coneixem s però no Kps podem trobar $\gamma_\pm$ amb la llei de Debye - Hückle i utilitzar la fórmula de Kps pertinent en funció de l'estequiometria.

✓ Kps ? s $K_{ps} = \gamma_\pm^2 \cdot S^2$ (1:1) $\log_{10}\gamma_\pm = \dfrac{-0.509 \cdot |z^+ \cdot z^-| \cdot \sqrt{S}}{1+\sqrt{S}}$

↓ → és impossible aïllar S

PROCÉS ITERATIU :
1) Donar un valor inicial raonable a $\gamma_\pm$ d'acord amb la Kps i idealitat
2) Trobar un valor de S amb la llei de Debye - Hückle
3) Trobar un 2n valor de $\gamma_\pm$ amb el producte de solubilitat
4) Repetir els passos 2 i 3 fins obtenir 4 xifres conceres aprox.

REACCIONS HOMOGÈNIES EN FASE CONDENSADA

Reaccions àcid - base.

$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$ $K_a = \dfrac{\gamma_{A^-} \cdot C_{A^-} \cdot \gamma_{H^+} \cdot C_{H^+}}{\gamma_{HA} \cdot C_{HA}}$ $\gamma_{\pm,HA}^2$ si HA no és ideal (no idealitat ions)

proper a la idealitat ← soluts no conjugat ← 1 ≃

$$\boxed{K_a = \frac{\gamma_{\pm,HA}^2 \cdot C_{A^+} \cdot C_{H^-}}{C_{HA}}} = \frac{\gamma_{\pm \cdot HA}^2 \cdot C_0^2 \cdot \alpha^2}{C_0 - \alpha}$$

depèn de I → si hi ha més ions dissolts variarà i, com a conseqüència, α també no farà.