

# OREKA KIMIKOA

- 1. OREKA KIMIKOA**
- 2. OREKA-KONSTANTEA**
- 3. OREKA-KONSTANTEAREN PROPIETATEAK**
- 4. OREKA-KONSTANTEAREN INTERPRETAZIOA**
- 5. ERREAKZIOAREN NORABIDEA**
- 6. OREKAREN GAINEKO ERAGINAK**

*Erreferentziarik gabe agertzen diren irudiak eta grafikoak propioak dira*



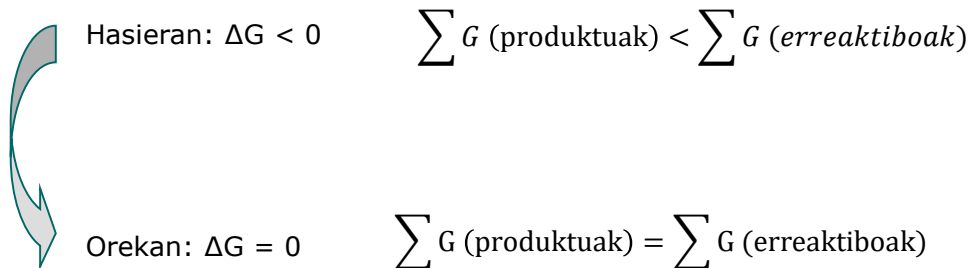
## 1. OREKA KIMIKOA

Behin termodinamika eta bere hiru printzipioak ezagututa, oreka kimikoa aztertuko dugu. Adibidez, nola energia askaren aldaketa erreakzioan parte hartzen duten elementuen menpekota den, eta erreakzioa orekara heltzen denean zein izango den erreakzioaren konposizioa.

$$\Delta G = \sum G (\text{produktuak}) - \sum G (\text{erreaktiboak})$$

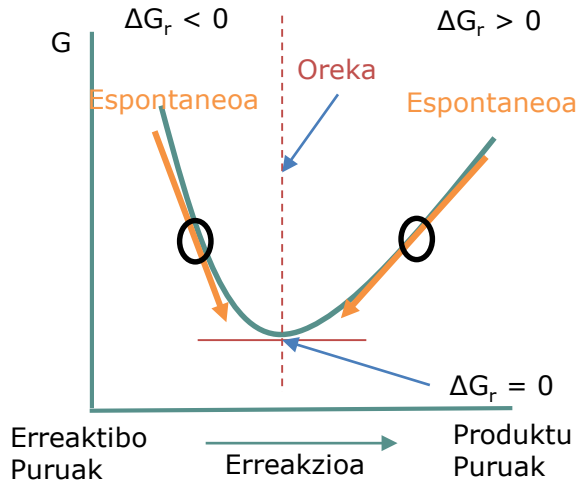
Erreakzio kimiko guztiak orekara iristeko joera dute. Hau da, Gibbs-eko energia askea kontutan izanda, erreakzio kimikoetan, P eta T konstantean, aldaketa espontaneoaren norabidea G-aren gutxipenaren norantza izango dira.

Erreakzio nahasketa batean, nahikoa produktu ekoizten ez direnean erreakzio horren orekara iristeko, erreakzio horren norabidea produktuak sortzerantz izango da.



## 1. OREKA KIMIKOA

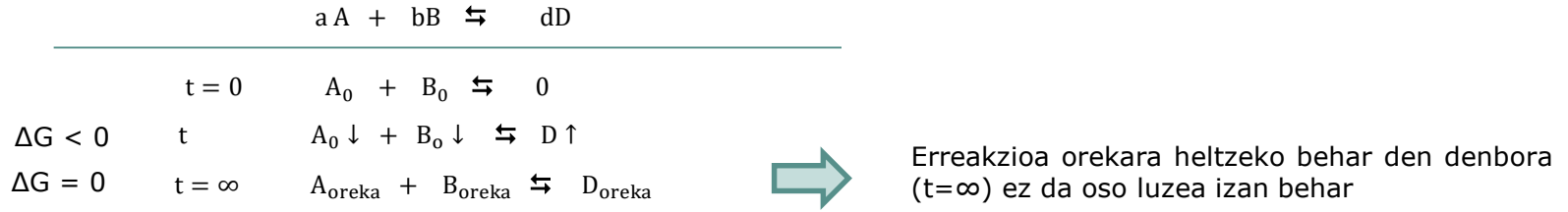
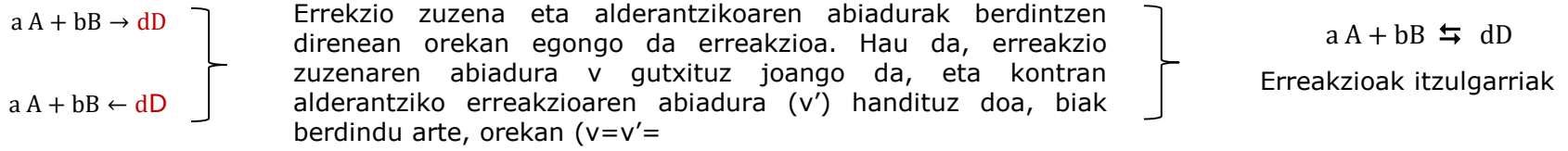
Prozesu espontaneotan,  $\Delta G_r < 0$ , erreakzioaren norantza zuzena izango da (erreaktibotik produkturantz). Orohar, erreakzio nahasketa erreaktibo kontzentrazio handia denean, erreakzioaren norabidea produkturantz izango da, eta kontrari, erreakzio nahasketan produktuen kontzentrazioa oso handia denean ( $\Delta G_r > 0$ , erreakzio zuzenarentzat) ezkererantz joko du erreakzioa (produktutik erreaktiborantz). Erreakzioa orekara irizten denean  $\Delta G_r = 0$



Erreakzio nahasketa bat berez joaten da Gibbs gabeko energia gutxitzearen norabidean. Lerro laranja baten malda (zirkulu beltza) konposizio bakoitzean erreakzioaren entalpia askea adierazten du,  $\Delta G_r$ .

# 1. OREKA KIMIKOA

Erreakzio kimiko orokor bat analizatzen badugu:



Oreka kimikoa espontaneoki lortzen da, dinamikoa da eta egoera egonkorra lortzen da, ezer aldatu barik luze dirau

## 2. OREKA KONSTANTEA

Oreka konstantea aztertu baino lehen baldintza estandarrak definituko ditugu:

$$\begin{aligned} \text{Gas} &\rightarrow P_{\text{gas}} = P^\circ = 1 \text{ bar} \\ \text{Disoluzio} &\rightarrow c_{\text{solutu}} = c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ \text{Likido, solido} &\rightarrow \text{beti egoera estandarrean} \end{aligned}$$

### 2.1. Gas idealen arteko oreka kimikoa

Froga daiteke gas ideal **mol baterako**, T konstantean, Gibbs-eko energia askea:

$$G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

Presioa baldintza estandarrean: 1 bar

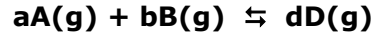
Eta n moletarako:

$$nG = nG^0 + nRT \ln \frac{P}{P^0}$$



## 2.1. Gas idealen arteko oreka kimikoa

Gas egoeran ematen den erreakzio orokor bat aztertzerakoan:



eta Gibbs-en energia askea honela adierazi dezakegunez:

$$\Delta G = \sum G(\text{produktuak}) - \sum G(\text{erreaktiboak})$$

Gas ideal bate Gibbs-en energia askea honela definitu dezakegu

$$G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

$$\Delta G = dG(D) - aG(A) - bG(B)$$

$$dG(D) = dG^0(D) + dRT \ln \frac{P_D}{P^0}$$

$$aG(A) = aG^0(A) + aRT \ln \frac{P_A}{P^0}$$

$$bG(B) = bG^0(B) + bRT \ln \frac{P_B}{P^0}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P_D/P^0)^d}{(P_A/P^0)^a \times (P_B/P^0)^b}$$

Q

Erreakzio bate Gibbs-en energia askea definitu dugu edozein momentuan



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\text{non } Q = \frac{(P_D/P^0)^d}{(P_A/P^0)^a \times (P_B/P^0)^b} \text{ erreakzio zatidura den}$$

Ondorioz, Gibbs-en energia askea

## 2.1. Gas idealen arteko oreka kimikoa

Orain oreka egoera analizatuko dugu, aurreko definizioa kontutan izanda, oreka-konstantea definitu dezakegu oreka termodinamikoa kontutan izanda. Hau da, oreka termodinamikoan egoteko,  $\Delta G = 0$ , gainera hori gertatzen denean,  $Q=K$ , beraz:

Orekan gaudenean  $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$



$$K_p = Q$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left[ \frac{(P_D/P^0)^d}{(P_A/P^0)^a \times (P_B/P^0)^b} \right]_{oreka}$$



$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$



$$K_p = e^{-\Delta G^0/RT}$$

Termodinamikatik ezkutatu dezakegu oreka konstantea, bai esperimentalki orekan gaudenean erreaktibo eta produktuen kontzentrazioak jakinda

$$\text{non } K_p = \left[ \frac{(P_D/P^0)^d}{(P_A/P^0)^a \times (P_B/P^0)^b} \right]_{oreka}$$

oreka - konstantea den



$P^0=1$  bar denez, ekuazioa laburbiltzen da, baina **ez du unitaterik** P horien barruan  $P/P^0$  dagoelako

$$K_p = \left[ \frac{P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} \right]_{oreka}$$

## 2.1. Gas idealen arteko oreka kimikoa

Gas idealean arteko oreka-konstante termodinamikoa, hau da presioen menpe, definitu dugu, baina bai kontzentrazio bai frakzio molarren menpe definitu dezakegu.

- Oreka-konstantea kontzentrazioaren funtzioz:

Gas idealen ekuazioa erabiliz:

$$P_A \cdot V = n_A RT \quad P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT$$

$$K_P = \left[ \frac{([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} \right]_{\text{ore}} = \left[ \frac{[D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_{\text{ore}} (RT)^{d-a-b} \quad \boxed{K_P = K_c (RT)^{\Delta n}}$$

- Oreka-konstantea frakzio molarren funtzioz:

Frakzio molarra erabiliz

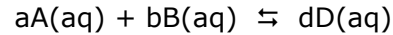
$$P_A = x_A P$$

$$K_P = \left[ \frac{(x_D P)^d}{(x_A P)^a (x_B P)^b} \right]_{\text{ore}} = \left[ \frac{x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{\text{ore}} (P)^{d-a-b} \quad \boxed{K_P = K_x P^{\Delta n}}$$



## 2.2. Oreka kimikoa disoluzioan

Behin oreka kimikoa gas egoeran aztertuta disoluzioan aztertuko dugu. Beraz, disoluzioan ematen den erreakzio orokor bat hartuta:



Gibbs-en energia askea honela definitu dezakegu

$$nG(i) = nG^\circ(i) + nRT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$$



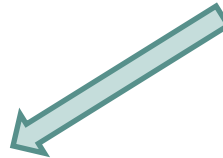
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(c_D/c^\circ)^d}{(c_A/c^\circ)^a \times (c_B/c^\circ)^b}$$

Oreka baldintza kontutan izanda:

$$\Delta G = 0 \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Oreka-konstantea disoluzioan honako hau izango zen:

$$K = \left[ \frac{(c_D/c^\circ)^d}{(c_A/c^\circ)^a \times (c_B/c^\circ)^b} \right]_{\text{oreka}}$$



$$K = \frac{[D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Gogoratu:  $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  denez, aurreko kasuaren moduan laburbiltzen da, baina **ez du unitaterik []** horien barruan  $c/c^\circ$  dagoelako

### 2.3. Oreka kimikoa fase heterogeneoan

Oreakak bai gas egoeran bai disoluzioan aztertu ditugu, baina zer gertatzen da gure erreakzioa fase heterogeneoan badago:

Adibidez, erreakzioa hau bada:  $aA(aq) + bB(s) \rightleftharpoons dD(g) + eE(l)$

Oreka-konstantearen adierazpenean substantzien kantitatea egoera fisikoaren arabera aipatu behar da, kontutan hartuz likido eta solidoak beti egoera estandarretan daudela

Beraz erreakzio honetarako oreka-konstantea hau da:

$$K = \frac{P_D^d}{[A]^a}$$

$$G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad nG(i) = nG^0(i) + nRT \ln \frac{c_i}{c^0}$$

Hau da, **solidoak edo likidoak ez dira agertzen oreka-konstantearen** adierazpenean. Beraien kantitateek ez dute mugatzen oreka-konstantea, **nahikoa baldin bada**.

Adibidea:



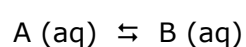
$$K = P(\text{CO}_2)$$



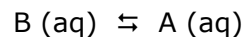
### 3. OREKA-KONSTANTEAREN PROPIETATEAK

Erreakzio kimikoak konbinatu ahal dira beste erreakzio bat lortzeko. Erreakzio berriaren oreka-konstantea konbinatutako erreakzioen oreka-konstanteen menpe adieraz daiteke.

- Erreakzio inbertsoa.

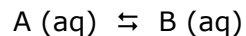


$$K = \frac{[B]}{[A]}$$

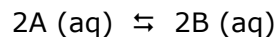


$$K' = \frac{[A]}{[B]} = \frac{1}{K}$$

- Erreakzioa faktore batez biderkatzean.

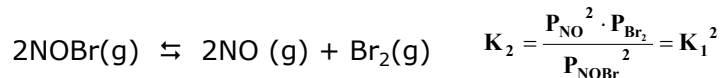
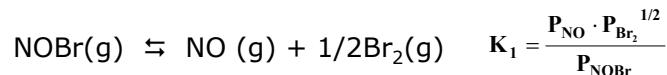


$$K = \frac{[B]}{[A]}$$



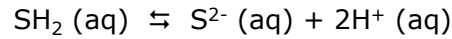
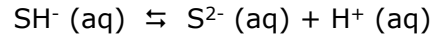
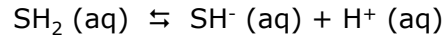
$$K' = \frac{[B]^2}{[A]^2} = K^2$$

Adibidea:



### 3. OREKA-KONSTANTEAREN PROPIETATEAK

- Erreakzioen batuketa



$$K_1 = \frac{[\text{SH}^-][\text{H}^+]}{[\text{SH}_2]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{SH}^-]}$$

$$K = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{SH}_2]}$$

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{SH}^-][\text{H}^+]}{[\text{SH}_2]} \cdot \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{SH}^-]} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{SH}_2]}$$

$$K = K_1 \cdot K_2$$

Beraz, bi erreakzio batzen ditugunean, beraien oreka konstanteak biderkatzen dira, eta parekoa gertatzen da kenketa bat egiten dugunea, orduan oreka konstanteak zatitu egingo dira.

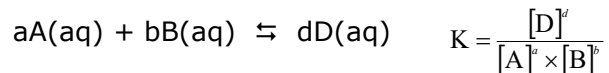
$$K = K_1/K_2$$

#### 4. OREKA-KONSTANTEREN INTERPRETAZIOA

Behin oreka-konstantea definituta, oreka honen balioa analizatuko dugu.

Oreka-konstantearen balioak errektiboen joera produktuak eratzeko adierazten du.

Adibidez, honako erreakzio orokorra erabiliz:



• Erreakzio honen  $\Delta G^\circ \gg 0$  bada,  $K \ll 1$  izango da eta ondorioz  $[D]^d \ll [A]^a \cdot [B]^b$ . Hau da, oreka lortzen da errektibo gutxi erreakzionatzen duenean edo produktu kantitate gutxi lortzen denean. Beste era batean esanda, erreakzioaren etekina oso txikia da.

Adibidea :  $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \quad K=3,4 \cdot 10^{-21}$  800 K-etan. Erreakzio honetatik oso NO gutxi eskuratuko dugu.

• Erreakzio honetarako  $\Delta G^\circ \ll 0$ , orduan  $K \gg 1$  beraz hori esaten digu  $[D]^d \gg [A]^a \cdot [B]^b$ . Erreaktiboak ia guztiz erreakzionatu egin dira. Oreka errektiboen kantitatea oso txikia eta produktuena oso handia denez, erreakzioaren etekina oso altua da. Batzuetan erreakzio osoa moduan hartzen da.

Adibidea :  $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g) \quad K=4,0 \cdot 10^{18}$  500 K-etan. Erreakzio honen etekina oso altua izango da.

## 5. ERREAKZIOAREN NORABIDEA

Erreaktibo eta produktuak nahastean, zein norabidera joko du erreakzioa? Hau da, produktu edo erreaktibo gehiago lortzen da?

Determinatzeko erreakzio-zatidura (Q) eta oreka-konstantea (K) alderatu behar dira.

Gogoratu erreakzio baten Gibbs-en energia askearen adierazpena orekatik kanpo eta orekan hauexek direla:

Ez - orekan

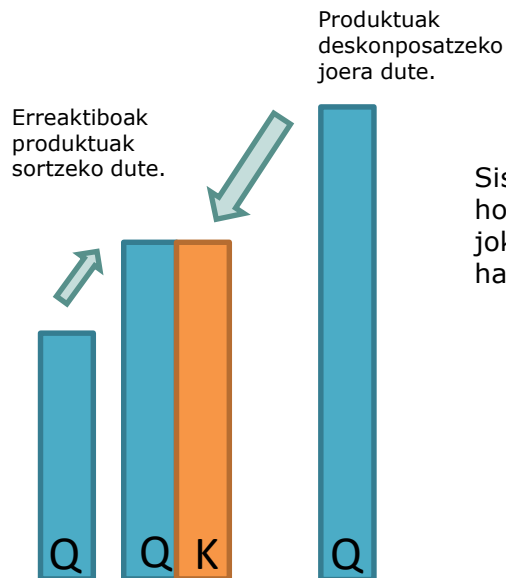
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Q erreakzio - zatidura

Orekan

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

K oreka - konstante



Sistemaren joera oreka lortzea da, eta orekara heltzeko Q eta K berdindu behar dira beraz hori analizaturik norantza jakingo dugu, hau da, Q K baino txikiago denean Q handitzera joko du K berdindu arte, erreaktibotik produkturako norantzan, eta alderantziz, Q K baino handiagoa denean txikituko da, beraz, produktutik erreaktiboetara.

- $Q < K$      $\Delta G < 0$                       er  $\rightarrow$  pr espontanea
- $Q > K$      $\Delta G > 0$                       er  $\rightarrow$  pr ez espontanea  
(pr  $\rightarrow$  er espontanea)
- $Q = K$      $\Delta G = 0$                       Oreka

2. adibidea

## 6. OREKAREN GAINEN ERAGINAK

Orain erreakzioak zenbait kanpo aldaketak pairatzen baditu orekaren gainean emango diren aldaketak aztertuko ditugu. Honako bi puntutan zatituta:

- Orekaren gaineko aldaketak: kontzentrazioa,  $P, V$ , ...
- K-aren gaineko aldaketa:  $T$

Eragina bi eran analizatu ahal da, azterketa kualitatiboarekin edo kuantitatiboarekin:

Azterketa kualitatibo analizatzeko **Le Chatelier-ren Printzipioa erabiltzen da**. Honen arabera

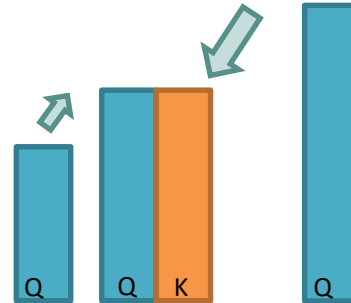
“Orekan dagoen sistema kimiko batean kanpoko faktore bat aldatzen bada, orekak aldaketa horren aurka kimikoki erreakzionatzen du”

Azterketa kuantitatibo ikasteko Termodinamikaren ekuazioak erabiliko dira

- Erreaktiboen edo produktuen kantitatea aldatzea orekaren gainean aldaketak eragiten ditu.

Behin sistema (erreakzioa) orekatuta dagoenean bai erreaktibo bai produktu kontzentrazioa (presioak ) aldatzen badira oreka apurtzen da ( $Q \neq K$ ), beraz berriro ere orekatzeko joera izango du. Adibidez, produktuak gehitzen badira orekatik (K-tik) pasatuko gara,  $Q > K$ , beraz orekara bultatzeko erreaktiboak ekoiztu egingo dira,  $Q$  txikitzen  $Q=K$  izan arte.

- Produktu gehiago botatzean:  $Q > K \Rightarrow$  erreaktibo gehiago lortu
- Erreaktibo gehiago botatzean:  $Q < K \Rightarrow$  produktu gehiago sortu
- Produktu kentzean:  $Q < K \Rightarrow$  produktu gehiago sortu
- Erreaktibo kentzean:  $Q > K \Rightarrow$  erreaktibo gehiago lortu
- Erreaktibo edo produktu solidoa edo likido purua bada, bere kantitatea aldatzeak ez du eraginik orekan, nahikoa izanez gero oreka mantentzeko.



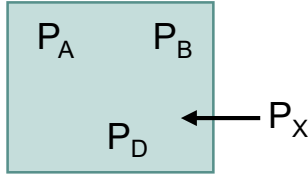


• Presioaren aldaketa, kasu honetan gutxienez erreakzioan gas bat egon behar da. Presioa forma desberdinetan alda daiteke: Erreakzioaren gasen presioa aldatuz (aurreko atala azaldutakoa)

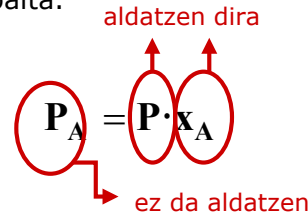
Gas geldo bat sartuz

Bolumena aldatuz

- Gas geldo bat sartuz (erreakzioan parte hatzen ez duen gas bat): ez du eraginik, presio partzialak aldatzen ez direlako. Hau da, sistemaren presio total aldatu egingo da baina erreaktibo eta produktuen frakzioa, baina erreakzionatzen duten erreaktibo eta produktuen presio partziala bera izango da, proportzioa berdina izango baita.

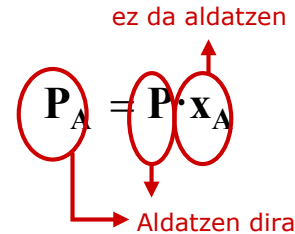


$$K_p = \frac{P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$$



- Bolumena aldatuz: kasu honetan presio partzialak aldatuko dira, presio total aldatze delako, baina erreaktibo eta produktuen frakzio molarrak mantenduko direlako.

$V \uparrow \rightarrow P \downarrow$	{	$\Delta n < 0$	oreka ezkerrera
		$\Delta n = 0$	oreka ez da aldatzen
		$\Delta n > 0$	oreka eskuinera
$V \downarrow \rightarrow P \uparrow$	{	$\Delta n < 0$	oreka eskuinera
		$\Delta n = 0$	oreka ez da aldatzen
		$\Delta n > 0$	oreka ezkerrera



- Katalizatzailearen presentzia

Katalizatzaileak ez du eragina orekaren gainean, erreakzioaren zinetika aldatzen duete aktibazio-energia gutxitzen delako, baina bai erreakzio zuzenean bai alderantzizko erreakzioa aldaketak emango direnez oreka-konstantean ez du eraginik izango. Oreka-egoerak ez du kontutan hartzen lortzeko jarraitutako bidea (hain zuzen katalizatzailearen eragina), hasierako eta bukaerako egoera baizik

- Tenperaturaren aldaketa      T aldatzea → K aldaketa

Gibbs-en energia askearen definizioak kontutan izanda:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^\circ = -RT \ln K \\ \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \end{array} \right\} \ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Van 't Hoff-en ekuazioa}$$

Van't Hoff-en ekuazioa eta erreakzioaren  $\Delta H$  eta  $\Delta S$  kontutan izanda, temperatura aldaketak izango duen eragina aurreikusi dezakegu. Hau da, erreakzio exotermikoetan temperatura igotzeak oreka konstantea jaitsiko du eta kontrari erreakzio endotermikoetan temperatura igotzeak oreka konstantearen igoera eragiten du.

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

Bi puntu ditugunean



Hau da:

- $\Delta H^\circ > 0 \rightarrow T \uparrow \quad K \uparrow$
- $\Delta H^\circ < 0 \rightarrow T \uparrow \quad K \downarrow$
- $\Delta H^\circ = 0 \rightarrow T \uparrow \quad K = \text{cte}$

3. adibidea

4. adibidea

