

7. IKASGAIA: OREKA KIMIKOA

7.1.- OREKA KIMIKOA ZERTAN DEN

Aurreko ikasgaian erreakzioen abiadura aztertu dugunean, onartu dugu erreakzioak guztiz gertatzen direla, hau da, jarritako erreaktiboak agortu arte. Baina hori ez da beti horrela. 1862an, Berthelot eta St. Gilles zientzialariek zera ikusi zuten azido azetikoaren eta etanolaren arteko erreakzioan: erreakzioak ez du jarraitzen erreaktibo guztiak agortu arte, eta, erreakzioa amaitutakoan, beti gelditzen da erreaktiboetatik zerbait. Adibidez, mol bat azido azetiko eta mol bat etanol jarrita, 0,667 mol etil azetato bakarrik lortzen dira.

Adibide batzuk aztertuko ditugu:

1.- Ontzi itxi batean likido kantitate jakin bat jarritakoan, likidoa lurrundu egingo da, neurri batean, baina, lurrun kantitate jakin bat sortu ondoren, sisteman ez dugu aldaketa gehiago ikusiko. Likidoaren lurruntze-abiadura eta lurrunetik likidora itzultzen diren molekulen abiadura, biak, berdindu egingo dira. Horri esaten zaio likidoaren lurrun-presioa, hau da, sistema orekara heldutakoan likidoaren gainean dagoen lurrunak egiten duen presioa.

2.- Likido batean solutu bat disolbatutakoan, disolbatze-abiadura handituz joango da, baina, aldi berean, disolbatuta dauden molekulak solido egoerara pasatzen hasiko dira. Une jakin batean, bi abiadurak berdindu egingo dira, eta disoluzioa ase dela esango dugu. Disolbatutako orekako kantitate hori solutu horren disolbagarritasuna da, eta substantzia bakoitzaren ezaugarria da.

3.- Iodozko ur-disoluzio bat karbono tetrakloruro kantitate batekin bortizki eraginez gero (ura eta karbono tetrakloruroa ez dira nahaskorrak), iodoa uretatik karbono tetraklorurora pasatzen hasiko da, baina uretara itzuliko da karbono tetraklorurotik ere. Bi abiadura horiek berdindutakoan, kantitate jakin batzuk egongo dira fase bakoitzean, eta hori banaketa-koefizienteak mugatuko du. Substantzia baten banaketa-koefizientea orekako egoera bat da bi likido nahastezinetan.



(a) (b)

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

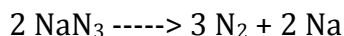
7.1. irudia: Iodoaren banatzea ur eta CCl_4 nahaste batean



4.- Fosforo pentakloruroa berotutakoan, deskonposatu egiten da, eta fosforo trikloruro eta kloro gasak ematen ditu. Ontzi itxi batean 250 °C-an 1 atm-ko presioa egiten duen fosforo pentakloruroa ipiniz gero, presioa asko igotzen da hasieran, eta, geroago, mantsoago, eta, azkenean, 1,7 atm-ko presioa lortzen da. Erreakzioak errektiboa agortu arte jarraituko balu, 2 atm-ra iritsi beharko litzateke ($\text{PCl}_5(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$), erreakzioaren estekiometriak hori agintzen baitu. Oraingoan ere, erreakzioa orekara iristen da.

Lau adibide horiek oreka-egoeraren adibideak dira; lehenengo hirurak (lurren-presioa, disolbagarritasuna, banatze-koefizientea) oreka fisikoaren adibide egokiak dira, eta azkena, berriz, oreka kimikoarena.

Oreka kimikoa azaltzeko, bi gezi jartzen dira erreakzio kimikoetan, erreakzioa itzulgarria dela adieraziz. Batzuetan, gezi bakarra ipintzen da, baina, zehazki esanda, horrek ez du esan nahi erreakzio hori noranzko bakarrean soilik gertatzen denik; aurkako noranzkoan hain gutxi gertatzen denean, erreakzio itzulezin moduan onar daiteke. Adibidez, autoetako airbagetan, honako erreakzio hau gertatzen da: azida sodikoa deskonposatu egiten da (erreakzio horretaz gainera, badira beste batzuk ere, airbag batean):

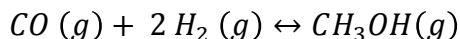


Eta zera ikusi da: azida ia bere osotasunean deskonposatzen da, eta, horregatik, gezi bakarra jartzen da erreakzio kimiko horretan.

Aipatutako oreka guztietan erreakzioa edo aldaketa fisikoa bukatu egin dela ematen badu ere, benetan ez da hori gertatzen. Oreka horiek guztiak oreka dinamikoak dira, hau da, aldaketa fisikoek edo erreakzio kimikoek bi noranzkoetan jarraitzen dute, baina, abiadura berdinez gertatzen direnez, ez dago aldaketa netorik.

7.2.- OREKA-KONSTANTEA

Azter dezagun karbono monoxidoaren eta hidrogenoaren arteko erreakzioa:



Erreakzio hori itzulgarria da; hasieran, karbonoak eta hidrogenoak erreakzionatuko dute, metanola emateko, baina, metanola formatzen hasten denean, alderantzizko erreakzioa gertatzen hasiko da. Bi erreakzioen abiadurak berdindutakoan, sistema orekara helduko da.

Erreakzio hori hiru aldiz errepikatuko dugu, batetik bestera errektibo eta produktuen kantitateak aldatuz:

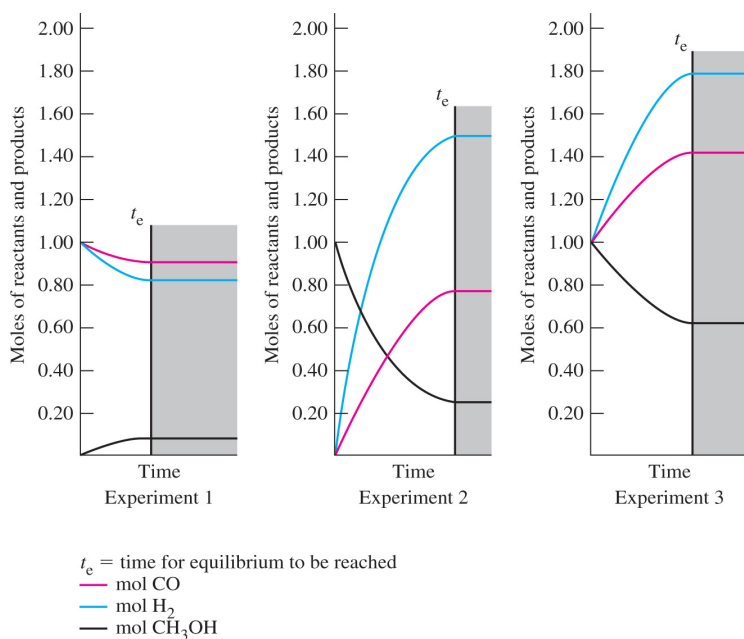
	CO (g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH (g)
1. saiakera			
Has. Molak	1,000	1,000	0,000
Orek. Molak	0,911	0,822	0,0892
Orek. Kontz	0,0911	0,0822	0,00892
2. Saiakera			
Has. Molak	0,000	0,000	1,000
Orek. Molak	0,753	1,506	0,247
Orek. Kontz	0,0753	0,1506	0,247
3. Saiakera			
Has. Molak	1,000	1,000	1,000
Orek. Molak	1,380	1,760	0,620
Orek. Kontz	0,138	0,176	0,062

(Erreakzio guztiak 10 L-ko matraze batean eta 483 K-ean gertatu dira)

7.1. taula: CO-aren, H₂-aren eta metanolaren arteko oreka

Kasu guztietan, orekara heldutakoan, bai errektiboetatik, bai produktuetatik kantitate batzuk gelditzen dira erreakzio-ontzian, baina itxuraz ez dago erlazorik kantitate horien artean.

Irudi honetan, ikus daiteke nola aldatzen den erreakzioan parte hartzen duten substantzien kantitatea denboran zehar:



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

7.2. irudia: Zenbait sustantziaren kontzentrazioaren aldaketa denboraren funtzioan, hiru saiakeratan

Ba al dago erlaziorik orekan dauden kantitate horien artean?

$$\frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]} \quad \frac{[CH_3OH]}{[CO](2x[H_2])} \quad \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}$$

$$\frac{0,00892}{0,0911x0,0822} = 1,19 \quad \frac{0,00892}{0,0911x(2x0,0822)} = 0,596 \quad \frac{0,00892}{0,0911x(0,0822)^2} = 14,5$$

$$\frac{0,00247}{0,0753x0,151} = 2,17 \quad \frac{0,00247}{0,0753x(2x0,151)} = 1,09 \quad \frac{0,00247}{0,0753x(0,151)^2} = 14,4$$

$$\frac{0,00620}{0,138x0,176} = 2,55 \quad \frac{0,00620}{0,138x(2x0,176)} = 1,28 \quad \frac{0,00620}{0,138x(0,176)^2} = 14,5$$

Hirugarren zutabean ikus daitekeen bezala, substantzien arteko zatidura hori beti ateratzen da berdina:

$$K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2} = 14,5$$

Erlazio hori da oreka-konstantearen adierazpena, eta haren balioa (14,5) oreka-konstantea da.

1864an, Guldberg-ek eta Waager-ek oreka-konstantearen erlazioa lortu zuten. Sufre dioxidoaren eta oxigenoaren arteko erreakzioa aztertuz, zenbait saiakera egin zituzten. Kasu bakoitzean, konposizio ezberdineko nahasteak jarri ziren, ontzi itxi batean, 1.000 K-ean, eta, orekara heldutakoan, gas guztien konposizioa neurtu eta sistemaren presio totala neurtu zen. Era horretan (Dalton-en legea kontuan hartuz), gas bakoitzaren presio partziala lortu zuten, eta ikusi zuten konstante mantentzen zela ondoren presioen artean datorren erlazio hori:

p (SO ₂) bar	p (O ₂) bar	p (SO ₃) bar	K
0,660	0,390	0,0840	0,0415
0,0380	0,220	0,0036	0,0409
0,110	0,110	0,0075	0,0423
0,950	0,880	0,180	0,0408
1,44	1,98	0,410	0,0409

7.2. taula: Gasen arteko erreakzio ezauna

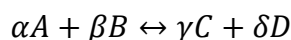
$$K_p = \frac{(p_{SO_3})^2}{(p_{SO_2})^2 (p_{O_2})}$$

Oreka-konstantearen adierazpen horri Masen Akzio Legea deritzo, eta zera dio: orekan den erreakzio itzulgarri batean, tenperatura jakin batean, balio konstante bat dauka erreaktiboaren eta produktuen kontzentrazioen arteko erlazio jakin batek; oreka-konstantea, hain zuzen ere.

Lortutako oreka-konstantearen batez besteko balioa 0,0413 da. Aurreko adibidean, oreka-konstantea K_c idatzi dugu, eta, orain, K_p , kasu batean presioak agertzen direlako eta bestean kontzentrazioak. Aurrerago ikusi dugu zer erlazio dagoen bi konstante horien artean.

7.3.- OREKA ETA TERMODINAMIKA

Guldberg-ek eta Waage-k proposatutako erlazio enpiriko horrek ez zuen arrakasta handirik izan urteetan, ikuspegi termodinamikotik erlazio berbera lortu zitekeela ikusi zen arte.



Gibbs-en energia-aldaketa honela kalkulatu da erreakzio horretan:

$$\Delta G_{p,T} = G_{produktuak} - G_{erreaktiboak}$$

Eta orain baino lehen ikusi dugu produktuen eta erreaktiboaren formaziozko Gibbs-en energia-aldaketak erabiliz kalkulatu daitezkeela Gibbs-en energia-aldaketa erreakzioan:

$$\Delta G_{err}^0 = \gamma \Delta G_{f,C}^0 + \delta \Delta G_{f,D}^0 - \alpha \Delta G_{f,A}^0 - \beta \Delta G_{f,B}^0$$

$\Delta G_{err}^0 < 0$ baldin bada, erreakzioa berezkoa izango da, eskuineranzko noranzkoan.

$\Delta G_{err}^0 > 0$ baldin bada, erreakzioa berezkoa izango da, ezkerreranzko noranzkoan.

Eta, $\Delta G_{err}^0 = 0$ baldin bada, erreakzioa orekan egongo da produktuen eta erreaktiboen kantitate jakin batzuekin.

Gibbs-en energiaren definizioa kontuan izanik, Gibbs-en energiaren aldaketa kalkulatzeko saiaturako gara, eta onartuko dugu p/V motakoa dela gerta daitekeen lan mota bakarra (espantsiozkoa edo konpresiozkoa).

$G = H - TS$ ekuazioaren aldaketa kalkulatzeko, modu diferentzialean idatziko dugu:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Entalpiaren definizioa kontuan hartuz: $H = U + pV$ eta $dH = dU + pdV + Vdp$

Beraz,

$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$, baina, lehen printzipioa gogoratuz: $dU + pdV = dq_{itzulg}$, eta, entropiaren definizioa kontuan hartuz: $dS = \frac{dq_{itzulg}}{T}$

Beraz, $dG = TdS + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT$

Tenperatura konstante mantenduz gero, $dG = Vdp$, eta, hori gas ideal bati aplikatuz gero:

$$dG = Vdp = nRT \frac{dp}{p}$$

Beraz, gas ideal baten espantsio (edo konpresio) isotermiko itzulgarri batean:

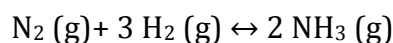
$$G_{buk} - G_{has} = nRT \ln \frac{p_{buk}}{p_{has}}$$

Hasierako egoerarako, gas idealaren erreferentziazko egoera edo egoera estandarra (1 bar) hartuko dugu, eta bukaerako egoera, berriz edozein presio (p):

$$G - G^0 = nRT \ln \frac{p}{1} = nRT \ln p$$

p horrek ez dauka unitaterik; bar-etan adierazitako zenbaki bat besterik ez da, bi presioen arteko zatidurak ez baitu unitaterik.

Orain, amoniakoaren sintesiari aplikatuko diogu lortutako ekuazioa:



Goiko ekuazioa 1 mol gas idealari aplikatuz gero:

$$G_i - G_i^0 = RT \ln p_i$$

Eta amoniakoaren erreakzioan:

$$\begin{aligned} (2G_{NH_3} - G_{N_2} - 3G_{H_2}) - (2G_{NH_3}^0 - G_{N_2}^0 - 3G_{H_2}^0) &= \Delta G - \Delta G^0 \\ &= RT (2 \ln p_{NH_3} - \ln p_{N_2} - \ln p_{H_2}^3) \end{aligned}$$

Eman dezagun erreakzioa ez dela oraindik orekara iritsi; beraz, Gibbs-en energia-aldaketa ez da zero izango:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})(p_{H_2})^3} = \Delta G^0 + RT \ln Q_p$$

Erreaktiboen eta produktuen presioen arteko zatidurari Q_p izena eman diogu, eta ez da oreka-konstantea. Zergatik? Hor agertzen diren balioak ez direlako orekazko presioak.

Zer gertatuko da erreakzio hori orekara iristen denean?

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(p_{NH_3}^{eq})^2}{(p_{N_2}^{eq})(p_{H_2}^{eq})^3} = -RT \ln K_p^0$$

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

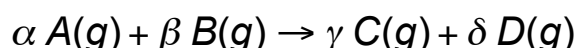
Ekuzio horrek azaltzen du nola erlazionatu erreakzioen magnitude termodinamikoak (Gibbs-en energia-aldaketa estandarra) eta oreka-konstantea.

7.4.- OREKA-KONSTANTEEN ARTEKO ERLAZIOAK

Aurreko ekuzioan, osagai guztien presio partzialen funtzioan idatzita dago oreka-konstantea, baina, askotan, erreakzioak ez dira gasen artekoak, disoluziotan baizik. Horregatik, oreka-konstantea adierazteko beste modu batzuk ere badaude.

Demagun erreakzioa orekara iritsi dela eta analisi kimiko egokia eginez substantzia guztien kantitateak eta sistema osoaren presio totala neurtu dugula. Gas idealen nahaste batean osagai bakoitzaren presio partziala lortzeko, Dalton-en legea daukagu, hau da,

$$p_i = x_i P_{tot}$$



Eta hori erreakzio orokor batean ordezkatzuz:

$$K_p = \frac{(p_C)_{eq}^\gamma (p_D)_{eq}^\delta}{(p_A)_{eq}^\alpha (p_B)_{eq}^\beta} = \frac{(x_C)_{eq}^\gamma (x_D)_{eq}^\delta}{(x_A)_{eq}^\alpha (x_B)_{eq}^\beta} P_{eq}^{\gamma+\delta-\alpha-\beta}$$

Frakzio molarren arteko zatidura hori konstante bat izango da:

$$K_x = \frac{(x_C)_{eq}^\gamma (x_D)_{eq}^\delta}{(x_A)_{eq}^\alpha (x_B)_{eq}^\beta}$$

Eta bi oreka-konstante horien arteko erlazioa hauxe izango da:

$$K_p = K_x P_{eq}^{\gamma+\delta-\alpha-\beta} = K_x P_{eq}^{\Delta \nu}$$

Δv koefiziente estekiometrikoen arteko balantzea izanik.

$pV = nRT$ ekuazioa kontuan izanik, gas baten presio partziala gas horren kontzentrazio molarra (n/V) RT -z biderkatuz lor daiteke:

$$K_p = \frac{(p_C)_{eq}^\gamma (p_D)_{eq}^\delta}{(p_A)_{eq}^\alpha (p_B)_{eq}^\beta} = \frac{(M_C)_{eq}^\gamma (M_D)_{eq}^\delta}{(M_A)_{eq}^\alpha (M_B)_{eq}^\beta} (RT)^{\gamma+\delta-\alpha-\beta}$$

Eta presioen eta kontzentrazioen funtzioan adierazitako oreka-konstanteen arteko erlazioa hauxe izango da:

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

Lortutako oreka-konstantearen adierazpenean, produktu eta errektiboen koefiziente estekiometrikoak agertzen dira berretzaile moduan; beraz, erreakzio bat era batera edo beste batera doitu, oreka-konstantearen balioa ezberdina izango da.

Erreakzio bat aurkako noranzkoan idazten bada, bere oreka-konstantearen balioa alderantzizkoa izango da.

Aldiz, erreakzio bat zenbaki batez biderkatzen baldin bada, oreka-konstantearen balioa zenbaki horretara berretu behar da.

Erreakzio bat zenbaki batez zatituz gero, bere oreka-konstantea dagokion erroa eginez kalkulatu da.

Taula honetan, zenbait erreakzioren oreka-konstantearen balioak agertzen dira:

TABLE 15.3 Equilibrium Constants of Some Common Reactions

Reaction	Equilibrium constant, K_p
$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.4×10^{83} at 298 K
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1.9×10^{-23} at 298 K 1.0 at about 1200 K
$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$	3.4 at 1000 K
$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	1.6×10^{-21} at 298 K 10.0 at about 1100 K

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

7.3. taula: Erreakzio batzuen oreka-konstantearen balioak

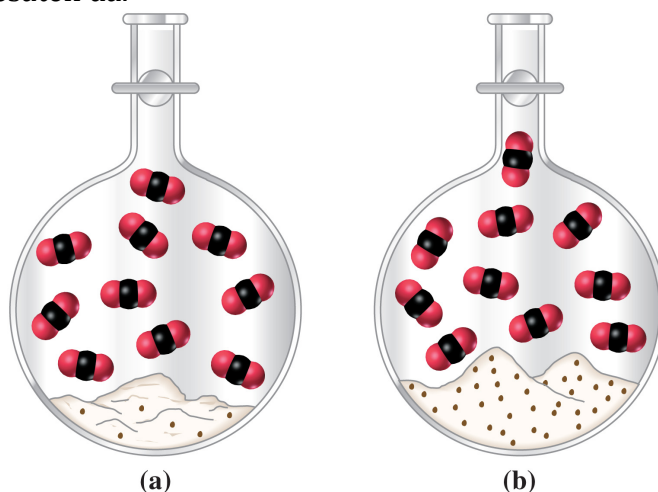
Balio horien aurrean, zera esan behar da: batetik, oreka-konstantearen balioa oso zenbaki handia izateak esan nahi du erreakzioa guztiz lerratuta dagoela eskuinetarantz, hau da, erreakzio itzulezintzat har daiteke. Aldiz, balioa oso txikia denean (kaltzio karbonatoaren deskonposizioan), esan nahi du erreakzioa ez dela ia gertatzen. Tarteko balioetan, orekara iritsitakoan, bai errektiboak, bai produktuak izango ditugu erreakzio-ontzian. Azkenik, oreka-konstantearen balioa tenperaturaren menpekoa da, eta asko alda daiteke tenperatura batetik bestera.

7.5.- OREKA KIMIKOA SISTEMA HETEROGENEOETAN

Demagun kaltzio karbonatoaren deskonposizioa aztertu nahi dugula:



Erreakzio horretan, solidoak eta gasa ditugu, eta, fase ezberdinak daudenez, sistema heterogeneoa dela esaten da.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

7.3. irudia: Erreakzio heterogeneo baten irudia

Erreakzio horri dagokion oreka-konstantean ez da substantzia solido edo likido pururik agertzen, solido eta likido puruen kontzentrazioa konstante mantentzen baita (mol kopurua/bolumena beti izango da berdina); horregatik, oreka-konstantea honelaxe geldituko da:

$$K_c = [\text{CO}_2] \text{ edo } K_c = p_{\text{CO}_2} RT$$

Beraz, erreakzioa gertatzeko, beharrezkoak dira kaltzio karbonatoa eta kaltzio oxidoa, baina euren kontzentrazioak ez dira agertzen oreka-konstantearen balioan.

7.6.- LE CHATELIER-EN PRINTZIPIOA

Oreka-konstantearen balioak mugatuko du zer kantitate lortuko diren orekara iritsitakoan. Baina egin al daiteke zerbait erreakzio horien etekina handitzeko? Bai. Orekan dagoen erreakzio batean aldagairen bat aldatutakoan, oreka puskatu egingo da, eta oreka berri bat berreskuratzera joko du; horretarako, erreaktiboan edo/eta produktuen kantitateak aldatuko dira.

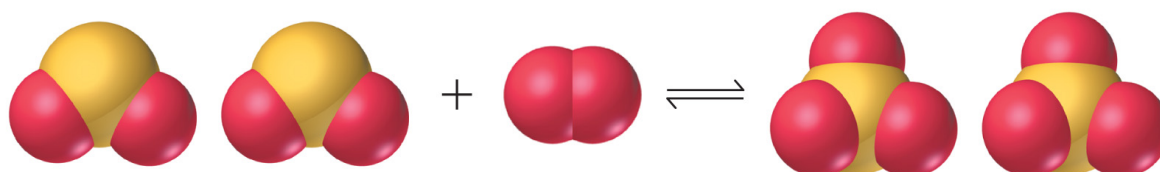
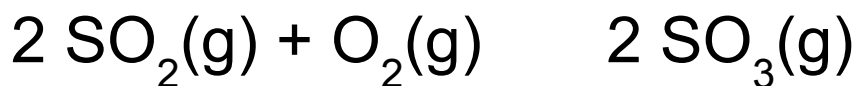
Kimikari frantziar batek proposatu zuen nola aldatzen den oreka kimikoa, bere izena daraman printzipioan: Le Chatelier-en printzipioa. Esan daiteke nagusiki akzio/erreakzio printzipioan oinarrituta dagoela, hau da, orekan zegoen sistema batean aldaketaren bat eginez gero, sistemak aldaketa horren kontra joko du, hasierako oreka-egoera berreskuratu nahian. Oreka apurtzeko, aldaketa hauek egin daitezke:

erreaktiboen eta produktuen kontzentrazioak, sistemaren bolumena, presioa eta tenperatura.

Ikus ditzagun, bada, banan-banan.

7.6.1.- Erreaktiboen edo produktuen kontzentrazioa

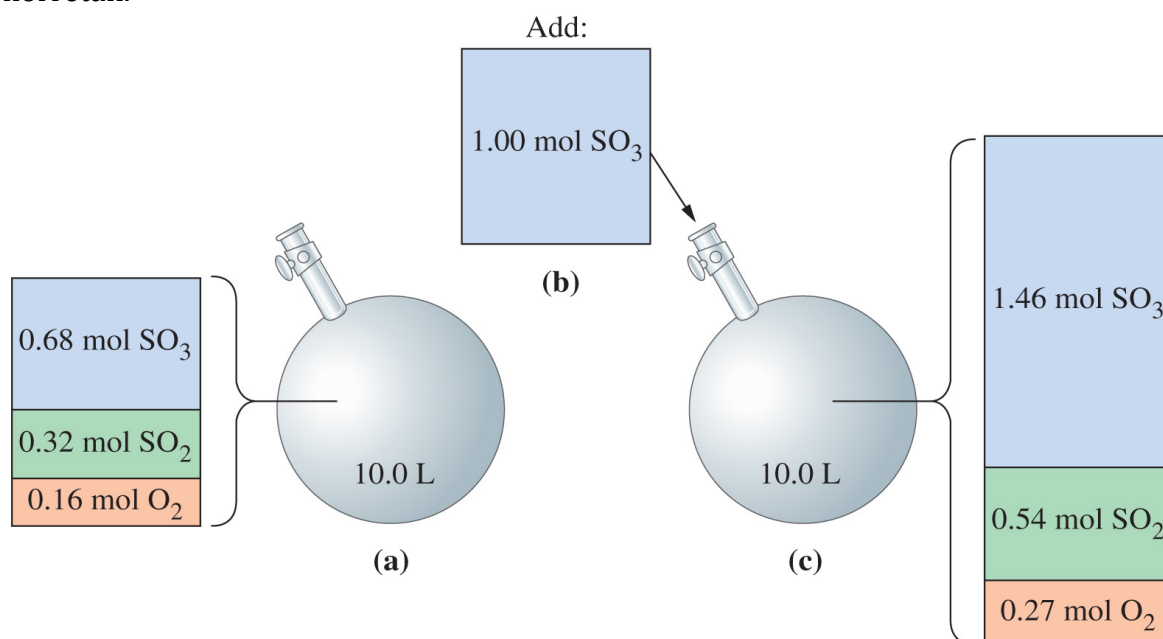
Gasen arteko oreka kimiko ezaguna aztertuko dugu:



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

7.4. irudia: Gasen arteko erreakzio bat

Demagun sistema orekara iritsi dela hasierako egoera jakin batzuetatik abiatuta eta irudian ikusten direnak direla erreaktiboen eta produktuen kontzentrazioak une horretan.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

7.5. irudia: Produktuetako bat gehitutakoan oreka nola aldatzen den

Sistema orekan dagoela (0,68 mol SO₃, 0,32 mol SO₂ eta 0,16 mol O₂ 10 L-ko matrizean), 1 mol SO₃ gehitu dugu. Orain, oreka apurtu egin da, eta kantitate handiegia dago produktuetan. Horregatik, produktu horien kontzentrazioa gutxitzea egingo du sistemak; erreakzioa ezkerretarantz gertatu, eta, azkenean, irudian ikusten diren kantitate berriak lortuko dira.

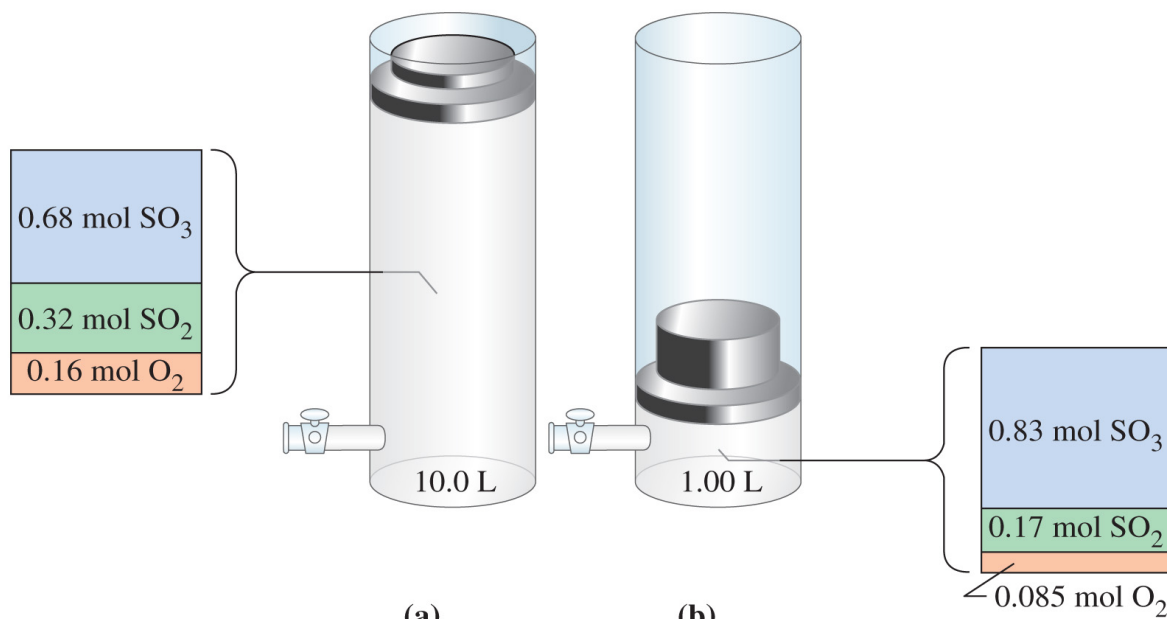
7.6.2.- Presioaren edo bolumenaren aldaketaren eragina

Temperatura konstante mantenduz, badira zenbait modu orekan dagoen sistema baten gaineko presioa aldatzeko:

.- Erreaktibo edo produktu gaseoso bat gehituz edo kenduz. Kasu horretan, orekaren gaineko eragina aurreko adibidean ikusitako berbera izango litzateke, azken finean erreaktibo edo produktu baten kontzentrazioa aldatzen ari garelako.

.- Erreakzio-ontziaren bolumena konstante mantenduz erreakzioan parte hartuko duen gas inerte bat gehituz. Kasu horretan, sistemaren presio totala aldatuko bada ere, erreakzioan parte hartzen duten substantzien presio partzialak ez dira aldatuko, eta, beraz, oreka-konstantearen balioa mantenduko denez, oreka ez da aldatuko.

.- Presioa aldatzeko sistemaren bolumena aldatuz. Presioa aldatzeko, nahikoa da bolumen osoa aldatzea. Aurreko adibide berbera aztertuko dugu:



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

7.6. irudia: Bolumenaren eragina orekan

Orekan dagoen sistemaren bolumena 10 L-tik 1 L-ra jaitsi dugu; oreka apurtu egingo da. Eta nola erantzungo du sistemak? Bolumen-txikiagotze horri erantzunez, hau da, bolumen gutxien betetzen duen aldera eginez. Gure adibidean, 3 mol gaseoso ditugu ezkerrean, eta, eskuinaldean, 2 mol gaseoso; beraz, sistemak SO_3 gehiago sortzera joko du.

Esandakoa erraz frogatu daiteke matematikoki:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{SO}_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{SO}_2}}{V}\right)^2\left(\frac{n_{\text{O}_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{\text{SO}_3})^2}{(n_{\text{SO}_2})^2(n_{\text{O}_2})} \times V$$

K_c -ren balioa konstante mantentzeko bolumena txikiagoa egin baldin badugu, aurretik duen zatidura handiagoa egin beharko da, eta horrek esan nahi du erreakzioak eskuinetara joko duela, hau da, SO_3 gehiago formatze aldera.

7.6.3.- Temperaturaren eragina

Orain baino lehen ikusi dugu, taula batean agertzen ziren oreka-konstantearen balioetan, temperatura aldatutakoan oreka-konstantea bera aldatu egingo dela. Beraz, temperaturaren eragina modu kuantitatiboan aztertuko dugu.

Batetik, eta Le Chatelier-en printzipioaren arabera, orekan dagoen sistema baten temperatura igoz gero, sistemak bero hori askatzera joko du, eta horrek zera esan nahi du: erreakzioa noranzko endotermikoan desplazatuko da, bero hori xahutzeko, eta alderantziz.

Baina, horretaz gainera, eta beste parametroekin gertatu ez den bezala, oraingoan, oreka-konstantearen balioa ere aldatu egingo da.

Ikusi dugu zer erlazio dagoen erreakzioaren Gibbs-en energia-aldaketa estandarren eta oreka-konstantearen artean:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p^0 \rightarrow \ln K_p^0 = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

Ekuazio horrek oreka-konstantearen balioa emango digu 298 K-ean, eta nola kalkulatu beste temperatura batean? Horretarako, ekuazio hori deribatu egingo dugu temperaturarekiko:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^0}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \left[\frac{d(\Delta G^0 / T)}{\partial T} \right]_p$$

Adierazpen horretan, Gibbs-en energiaren definizioa ordezkatu dugu:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

Eta, deribatzerakoan, onartuko dugu entropia-aldaketa ez dela asko aldatzen temperaturarekin:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^0}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\Delta H^0}{RT^2} \right)_p \rightarrow \frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Aurreko ekuazio hori integratu dugu:

$$\ln K_p^0 = \ln (K_p^0)_0 + \frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right]$$

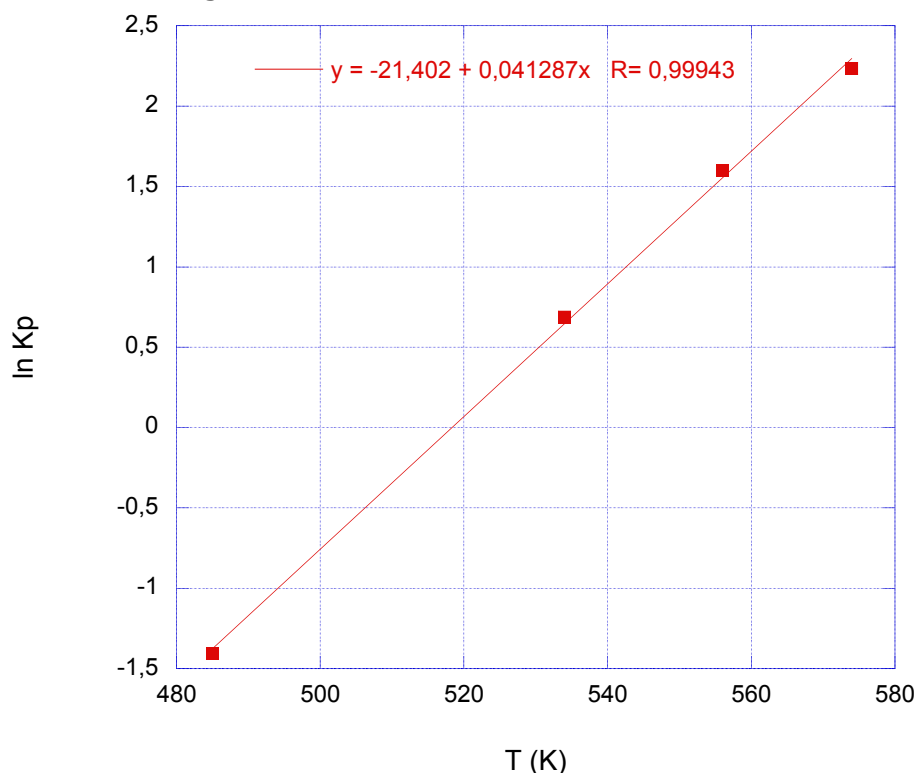
Integral hori egiteko, onartu dugu entalpia-aldaketa ez dela aldatu tenperatura-tarte horretan; bestela, integrazioa luzexegoa izango litzateke.

Beraz, tenperatura jakin batean (adib., 298 K-ean) oreka-konstantearen balioa jakinda, beste tenperatura batean zenbat izango den kalkulatzeko, entalpia-aldaketa jakin behar dugu.

Badago ekuazio hori erabiltzeko beste modurik.

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Demagun oreka-konstantearen balioa zenbait tenperaturatan neurtu dugula orain. Aurreko adierazpen matematikoa kontuan izanik, irudikapen egokia eginez gero, honelako zerbait lortuko genuke:



7.7. irudia: Oreka-konstanteak tenperatura ezberdinetan neurtuz gero lor daitekeen irudikapena

Irudikapen horretako maldak entalpia-aldaketa estandarra kalkulatzeko aukera emango digu; Gibbs-en energiaren eta oreka-konstantearen arteko erlazioa gogoratuz, Gibbs-en energiaren aldaketa kalkulatu genuke tenperatura ezberdinetan, eta, azkenik, tenperatura horietako entropia-aldaketa:

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

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

7.6.4.- Katalizatzailearen eragina

Aurreko ikasgaiari ikusi genuen moduan, erreakzioaren mekanismoa aldatzean datza katalizatzailearen eragina. Baina, orekara iritsitakoan egon beharreko kantitateak berberak izango direnez, katalizatzaileak ez du erreakzioa noranzko batean edo bestean desplazatuko. Hori bai, sistemak azkarrago lortuko du oreka.