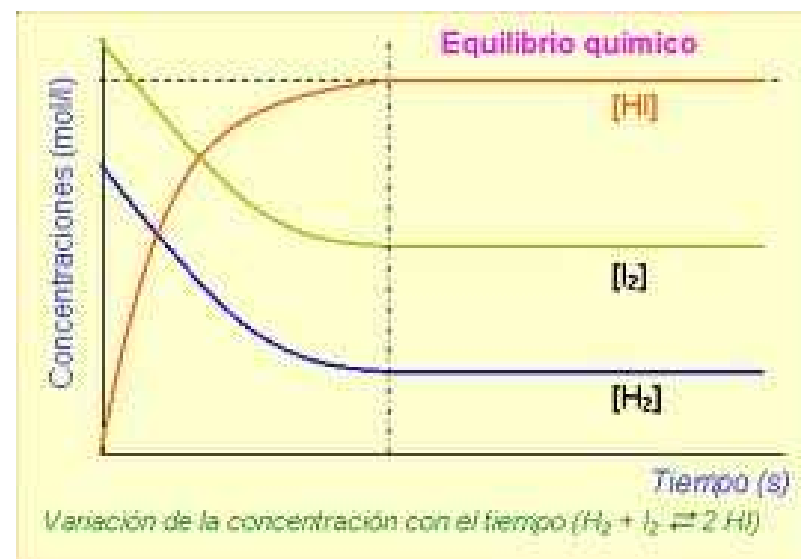
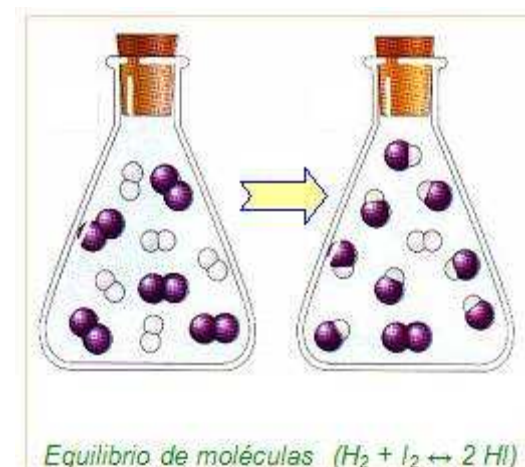
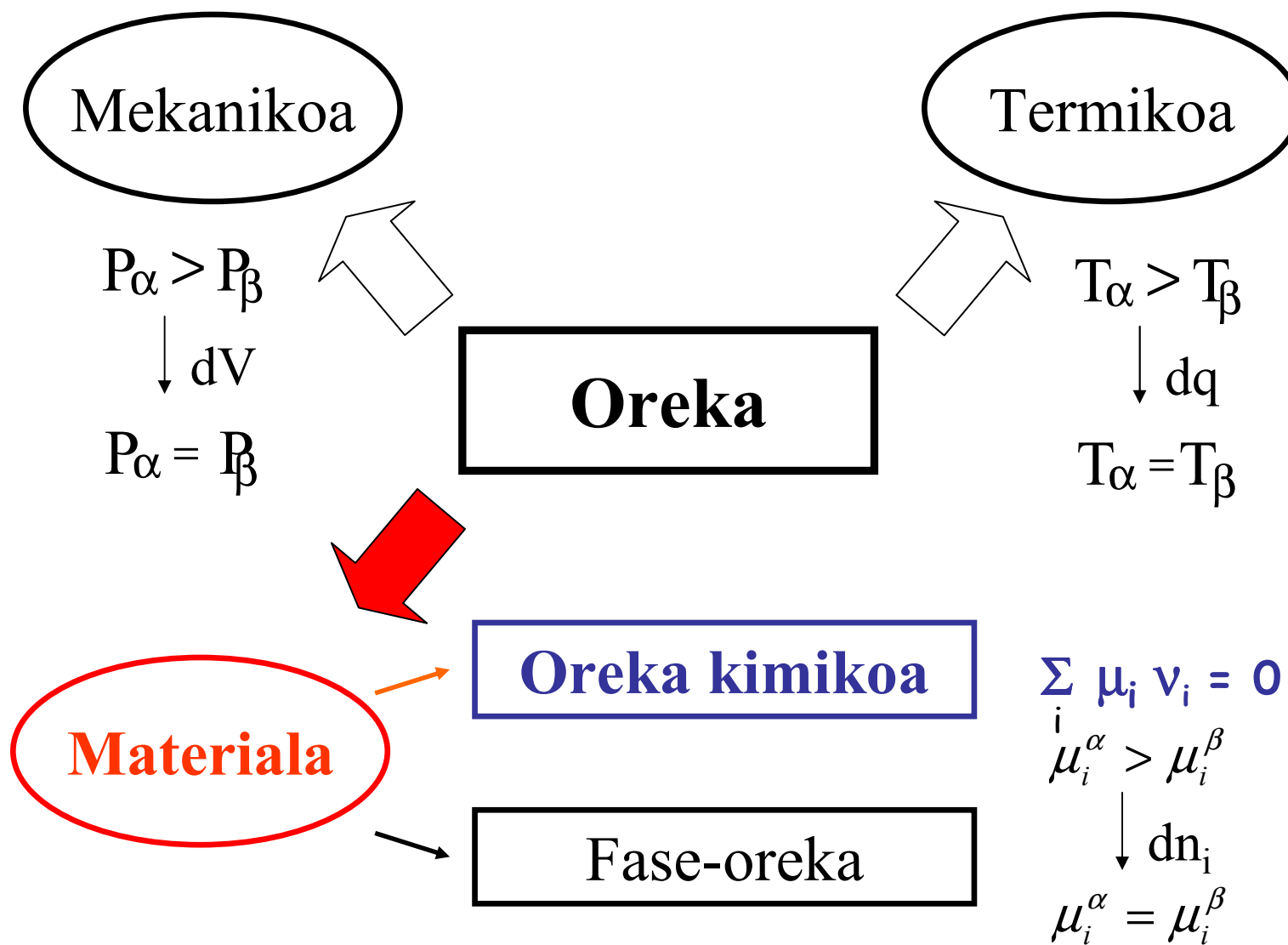


4. OREKA KIMIKOA

Gas errearen arteko erreakzioaren aurrerapena, energi askea eta oreka kimikoak. Oreka Konstanteak. Oreka heterogeneoak. Disoluzio ez-ionikoen orekak.

- Oreka Baldintza.
- Oreka-Konstantea
- Oreka Gas egoeran
- Oreka Disoluzioan
- Tenperaturaren Eragina
- Oreka-egoeraren Aldaketa.
 - Presio-Bolumen aldaketa
 - Konposizio aldaketa urripena

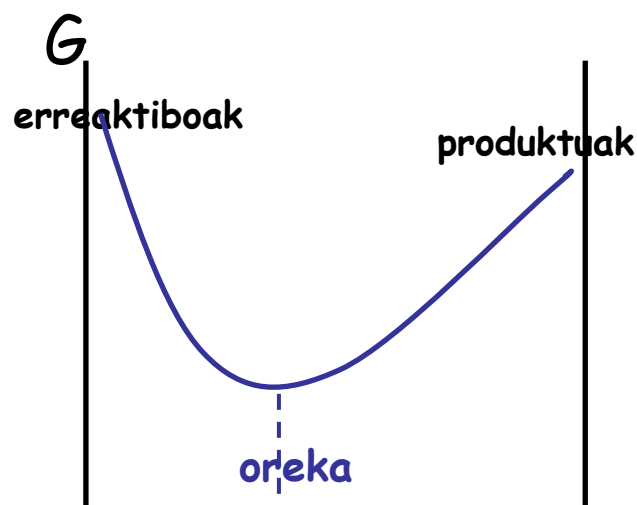




➤ Oreka Baldintza

Erreakzio kimiko gehienak sistema itxietan, **oreka termikoan eta mekanikoan**

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \xrightarrow{T, P = \text{cte}} dG = \sum_i \mu_i dn_i$$



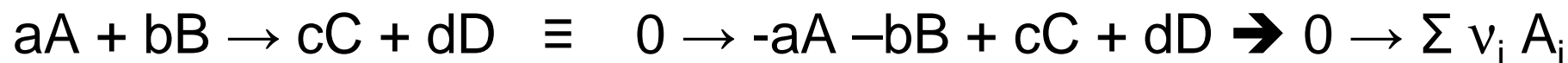
erreakzioaren aurrerapena

Hasieran: $\Delta G < 0$ $\sum_{\text{produktu}} G(\text{produktu}) < \sum_{\text{erreak}} G(\text{erreak})$

Oreka: $\Delta G = 0$ $\sum_{\text{produktu}} G(\text{produktu}) = \sum_{\text{erreak}} G(\text{erreak})$

G minimoa orekan

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$



$$n_i = n_{i,0} + v_i \xi$$

$$\Delta n_i = n_i - n_{i,0} = v_i \xi \quad \longrightarrow \quad dn_i = v_i d\xi$$

ξ – erreakzio hedapena

> 0 – norabidea \rightarrow

< 0 – norabidea \leftarrow

v_i – koefiziente estekiometrikoak

$< 0 \rightarrow$ erreaktiboak

$> 0 \rightarrow$ produktuak

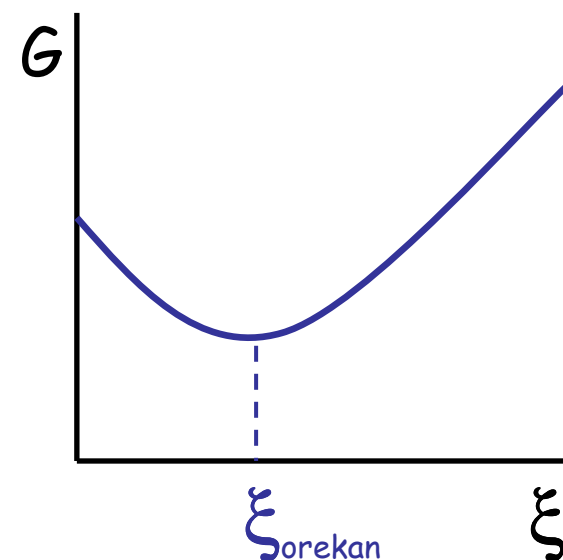
$$dG = \sum_i \mu_i v_i d\xi_i$$

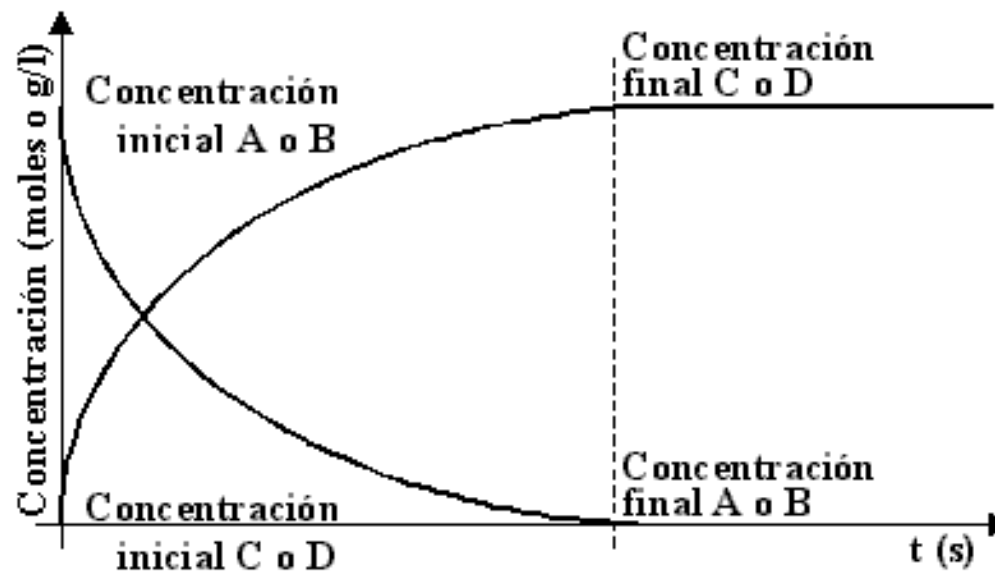
$$\Delta G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right)_{T,P} = \sum_i v_i \mu_i$$

Orekan, $\frac{dG}{d\xi} = 0$ eta G minimoa da ($\Delta G_r = 0$).

$$\sum_i \mu_i v_i = 0$$

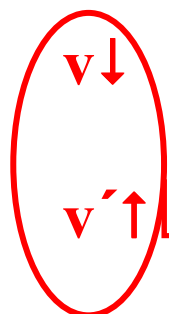
Erreakzio kimikoaren oreka baldintza sistema itxi batean



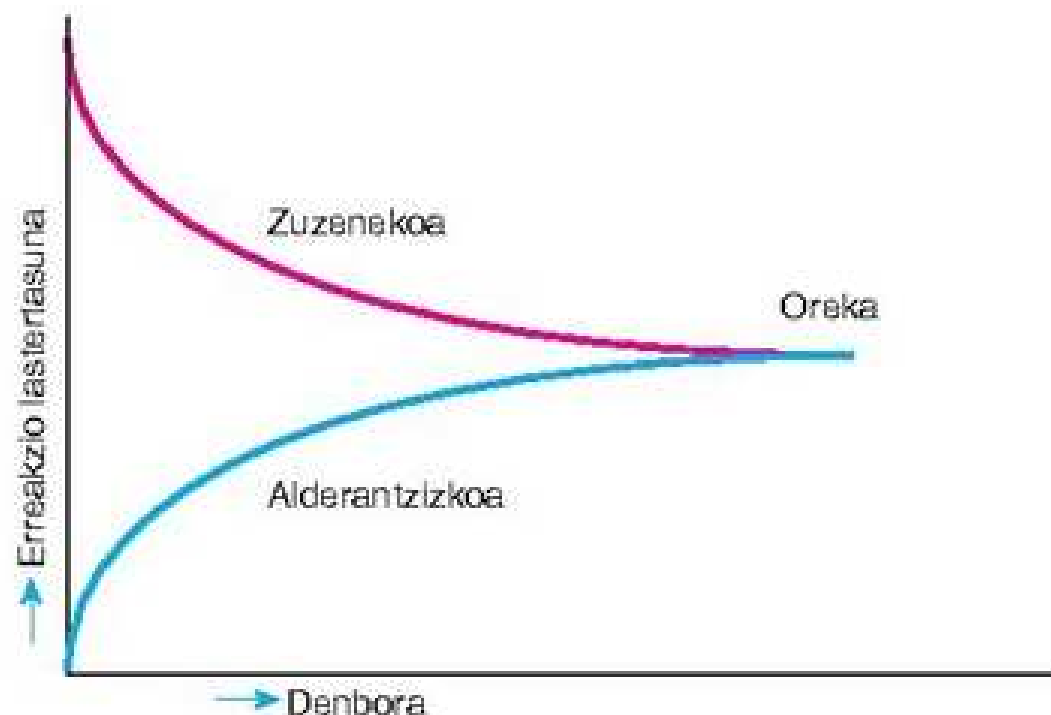


ez da izan behar oso handia

Oreka Kimikoa prozesu espontaneo da, dinamikoa eta egoera egonkorra lortzen da, ezer aldatu barik luze dirau.



$v = v'$ oreka

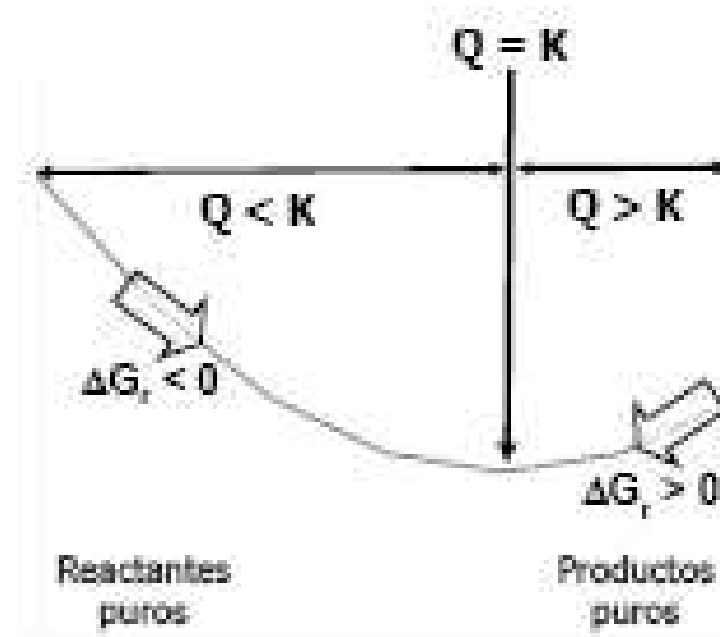


Orekan, prozesu zuzenaren eta inbertsoaren abiadurak berdintzen dira, ez aldaketa netorik

Erreakzio mugitzen da G murrizteko, minimoa lortu arte, beraz:

- $\mu(\text{erreaktiboak}) > \mu(\text{produktuak}) \Rightarrow$ espontaneoki erreaktibo \rightarrow produktu
- $\mu(\text{erreaktiboak}) < \mu(\text{produktuak}) \Rightarrow$ espontaneoki produktuak \rightarrow erreaktiboak

- ✓ $\Delta G_r < 0 \Rightarrow$ exergonikoa (espontaneoa eta lana sortu)
- ✓ $\Delta G_r = 0 \Rightarrow$ oreka
- ✓ $\Delta G_r > 0 \Rightarrow$ endergonikoa (ez-espontaneoa eta lana behar da)

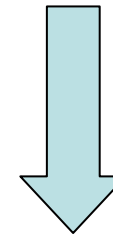


Erreakzio kimikoak gertatzen dira potentzial kimikoa murrizteko.

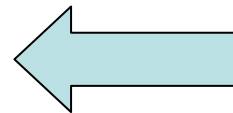
Orekan, erreaktiboaren eta produktuaren potentzial kimikoak konpentsatuta daude.

➤ Oreka-Konstantea

$$\left. \begin{aligned} \mu_{i,orekan} &= \mu_{i,0} + RT \ln a_i \\ \Delta G_r &= \sum_i v_i \mu_i \\ \Delta G_r &= 0 \quad (\text{orekan}) \end{aligned} \right\} \sum_i v_i \mu_i^0 = -RT \ln \prod_i a_{i,orekan}^{v_i}$$



$$K = \prod_i a_{i,orekan}^{v_i}$$

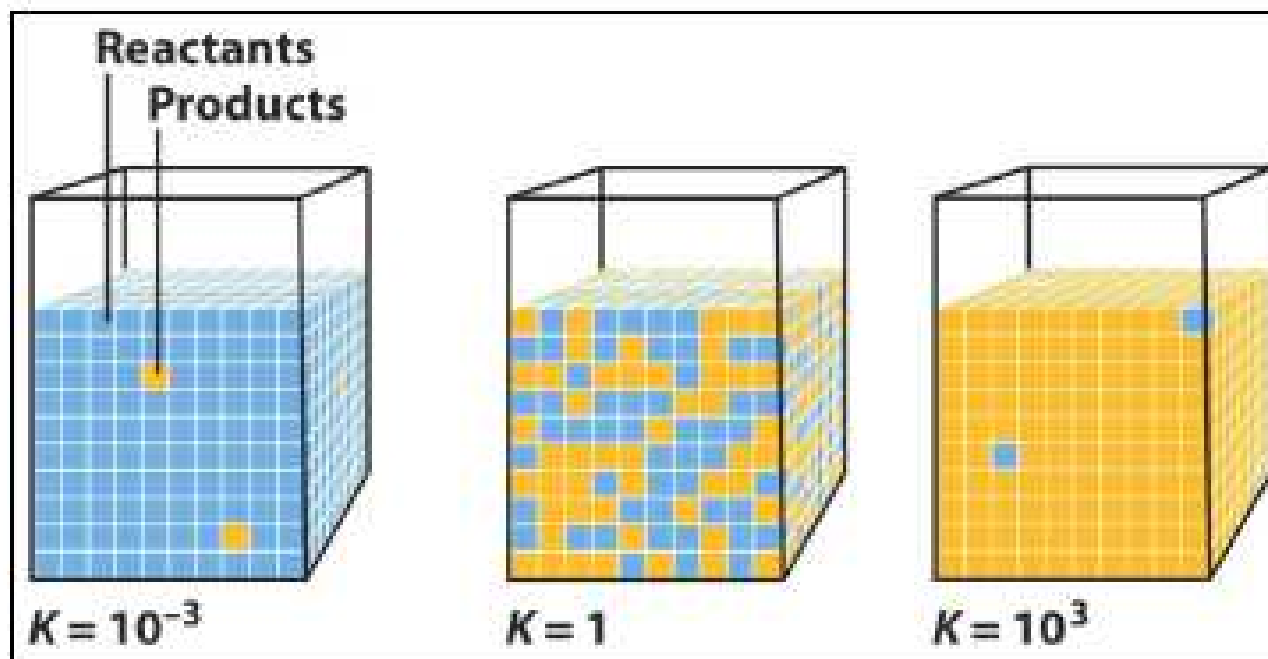


$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

$$K = \frac{(a_c)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

Oreka Konstantea (K)

Dimentsiogabea eta T-ren arabekoa
Ekuazio doituta ezagutu behar da



- ✓ $\Delta G_r^0 \ll 0 \rightarrow K \gg 1 \Rightarrow$ oreka lortzeko produktu asko sortzen da erreaktibo asko gastatuz (etekina altua)
- ✓ $\Delta G_r^0 \gg 0 \rightarrow K \ll 1 \Rightarrow$ oreka lortzen da produktu gutxi sortuz eta erreaktibo gutxik erreakzionatzen duenean (etekina baxua)

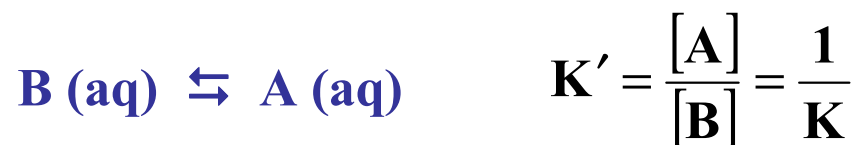
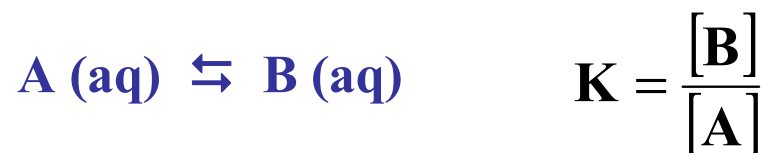
K-ren Determinazioa

1) Orekako kantitateak determinatuz

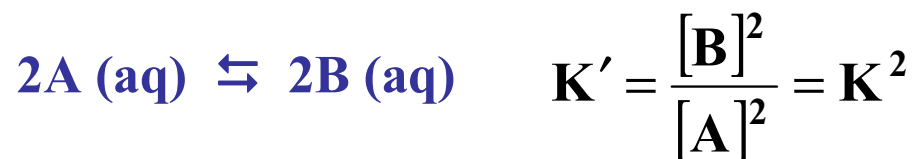
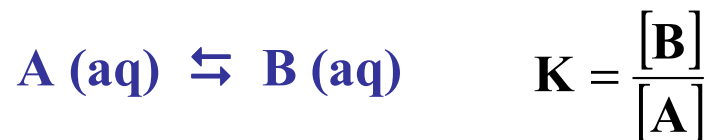
2) Datu termodinamikoen bidez baldintza estandarretan (ΔG_f , ΔH_f edo S) $\Delta G^0 = -RT \ln K$

3) Termokimikako legeak aplikatuz K-ri (Hess)

inbertsoa.



faktore batez biderkatzean.



• *Erreakzioen batuketa.*



$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{SH}^-][\text{H}^+]}{[\text{SH}_2]} \\ K_2 &= \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{SH}^-]} \\ K &= \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{SH}_2]} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} K_1 \cdot K_2 &= \frac{[\text{SH}^-][\text{H}^+]}{[\text{SH}_2]} \cdot \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{SH}^-]} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{SH}_2]} \\ K &= K_1 \cdot K_2 \end{aligned}$$

• *Erreakzioen kenketa.*

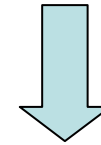
Batuketa bezala

$$K = K_1/K_2$$

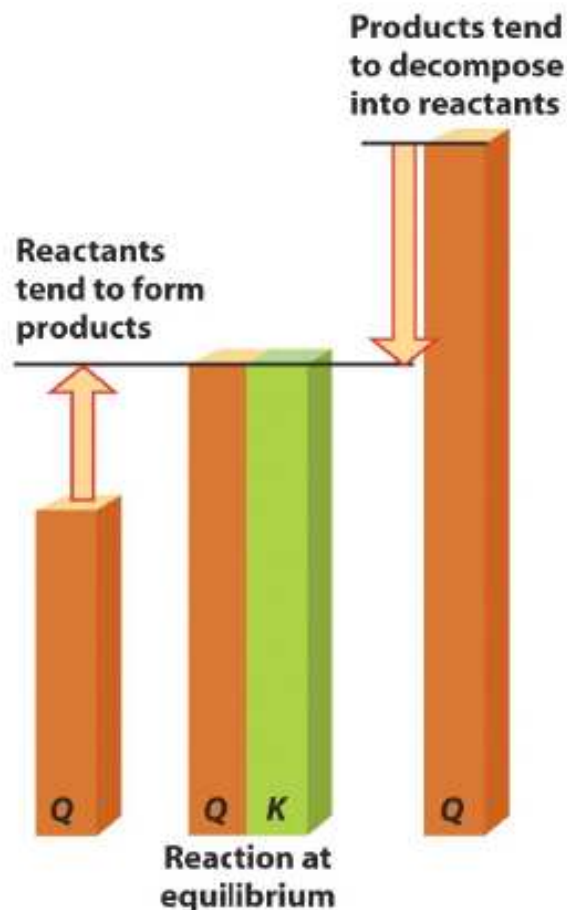
Orekatik kanpo:

$$\left. \begin{aligned} \mu_i &= \mu_{i,0} + RT \ln a_i \\ \Delta G_r &= \sum_i v_i \mu_i \end{aligned} \right\}$$

$$\Delta G_r = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$$



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

**Erreakzio Zatidura (orekatik kanpo)**

$$Q = \prod_i a_i^{v_i}$$

- $Q < K \Rightarrow$ oreka lortzeko norabidea $\rightarrow (\Delta G_r < 0)$
- $Q = K \Rightarrow$ orekan
- $Q > K \Rightarrow$ oreka lortzeko norabidea $\leftarrow (\Delta G_r > 0)$

➤ Oreka Gas egoeran

$$\mu_i = \mu_{i,0} + RT \ln a_i \Rightarrow \mu_i = \mu_{i,0} + RT \ln \frac{f_i}{P^0}$$

orekan

$$\Delta G_r = \sum_i v_i \mu_i = 0$$

$$K = \prod_i \left(\frac{f_i}{P^0} \right)^{v_i}$$

$$K_P = \prod_i \left(\frac{P_{i,orekan}}{P^0} \right)^{v_i}$$

Gas ideala
 $P^0 = 1 \text{ bar}$

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_C}{P^0} \right)_{orek}^c \left(\frac{P_D}{P^0} \right)_{orek}^d}{\left(\frac{P_A}{P^0} \right)_{orek}^a \left(\frac{P_B}{P^0} \right)_{orek}^b}$$

Gasetan normalean oreka konstantea iheskortasuna (errealak) edo presio funtzioz gas idealetan (K_P) baina jarri ahal da edozein unitatetan (kontzentrazio molarra c - $> K_C$, frakzio molarra x -> K_Y, \dots):

$$K_P = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{v_i} \xrightarrow{P=cRT} K_P = \prod_i \left[\left(\frac{c_i}{c^0} \right) \left(\frac{c^0 RT}{P^0} \right) \right]^{v_i} \longrightarrow \boxed{K_P = K_C (RT)^{\Delta v}}$$

baldintza estandarretan - $c_0 = 1M$

$$K_P = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{v_i} \xrightarrow{P_i = y_i P} K_P = \prod_i \left(y_i \frac{P}{P^0} \right)^{v_i} \longrightarrow \boxed{K_P = K_Y P^{\Delta v}}$$

➤ Oreka Disoluzioan

$$K = \prod_i a_{i,orekan}^{v_i} \xrightarrow{\text{disoluzioideala}} K_C = \prod_i \left(\frac{c_i}{c^0} \right)^{v_i}$$


Idealtasuna ($\gamma \rightarrow 1$) \Rightarrow disoluzio diluituak

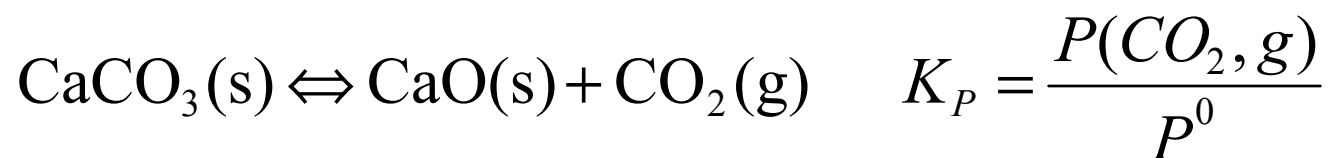
$$K_C = \frac{\left(\frac{c_C}{c^0} \right)_{orek}^c \left(\frac{c_D}{c^0} \right)_{orek}^d}{\left(\frac{c_A}{c^0} \right)_{orek}^a \left(\frac{c_B}{c^0} \right)_{orek}^b}$$

Kontzentrazio, molaritatea,
molalitate, frakzio molarra,....

Oreka Heterogeneoa

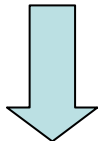
Fase bat baino gehiago.

Oreka konstantearen ekuazioan solido eta likido (disolbatzaileak) puruak ez dira kontuan hartzen, nahiz eta erreakzioan parte hartu.



➤ Tenperaturaren Eragina

$K = f(T)$, beraz tenperatura aldatzean oreka apurtzen da eta oreka berri bat lortzen da.

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_r^0 &= -T^2 \frac{\partial \left(\frac{\Delta G_r^0}{T} \right)}{\partial T} \\ \Delta G_r^0 &= -RT \ln K \end{aligned} \right\} \quad \boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{T^2}} \quad \text{Van't Hoff ekuazioa}$$


- $\Delta H^0 > 0 \rightarrow K$ handituz doa T handitzean
- $\Delta H^0 < 0 \rightarrow K$ txikituz doa T handitzean

Le-Châtelier – sistema baten oreka hausten denean, bere gain egindako aldaketaren aurka egingo du sistemak:

- T handitzean areagotuko da prozesu endotermikoa
- T murriztean areagotuko da prozesu exotermikoa

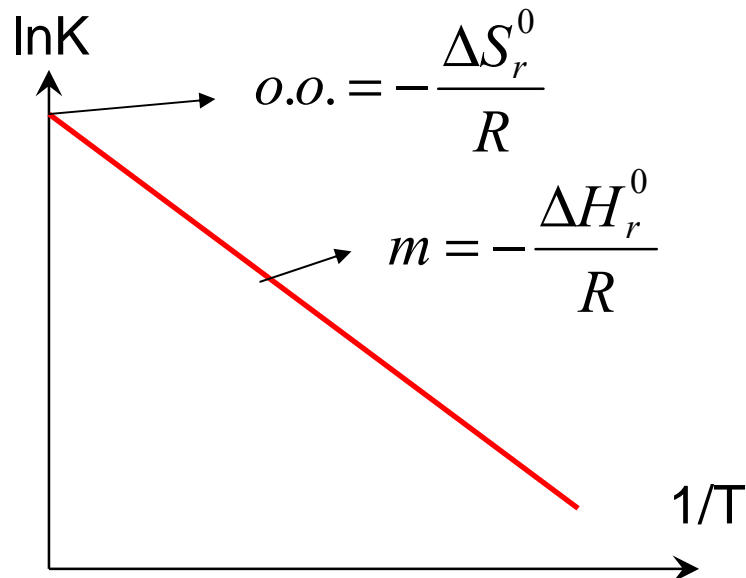
$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0$$



$$\ln K = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_r^0}{R}$$

Lerro baten ekuazioa
 $y = m x + o.o.$



$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ΔH -k mugatzen du tenperaturaren eragina K -an
 T -ren aldaketa txikia bada ΔH eta ΔS konstante bezala hartzen dira bestea

➤ Oreka-egoeraren Aldaketa

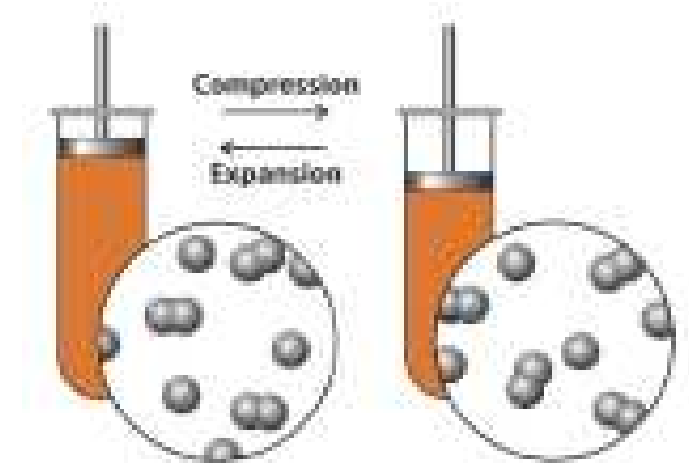
• Presio-Bolumenaren Eragina

- Solido eta likidoetan ez eraginik (konprimaezinak)
- Produktu eta Erreaktiboen gas molak berdinak ($\Delta n = 0$) → ez eraginik

$$K = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{y_i P}{P^0} \right)^{v_i} = \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta v} \prod_i y_i^{v_i}$$

↙

$$K_y = \left(\frac{P}{P^0} \right)^{-\Delta v} K$$



• Konprimazioa ($P \uparrow - V \downarrow$):

- $\Delta v > 0 - K_y \downarrow$ - norabidea ←
- $\Delta v < 0 - K_y \uparrow$ - norabidea →

• Hedapena ($P \downarrow - V \uparrow$):

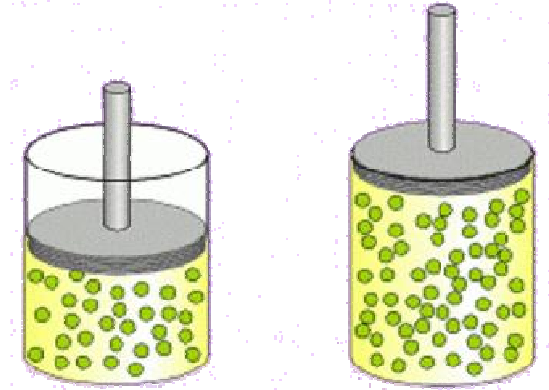
- $\Delta v > 0 - K_y \uparrow$ - norabidea →
- $\Delta v < 0 - K_y \downarrow$ - norabidea ←

Le-Chatelier – Presio edo bolumena aldatzean oreka galtzen da eta sistema mugituko da aurreko oreka berreskuratzeko (K ez da aldatzen):

➤ konprimazioa – norabidea gas molekulen kopurua murrizteko

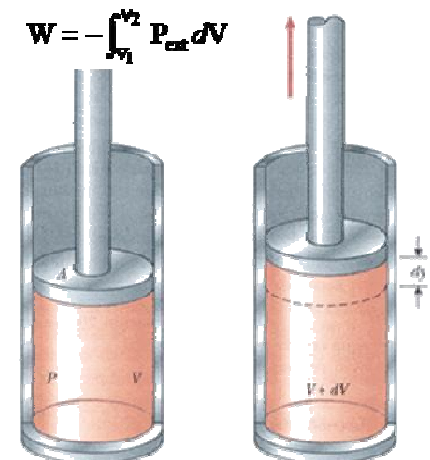
$$P = \frac{nRT}{V}$$

- $\Delta v > 0 \rightarrow$ Produktu gas molak murriztuz norabidea \leftarrow
- $\Delta v < 0 \rightarrow$ Erreaktibo gas molak murriztuz norabidea \rightarrow



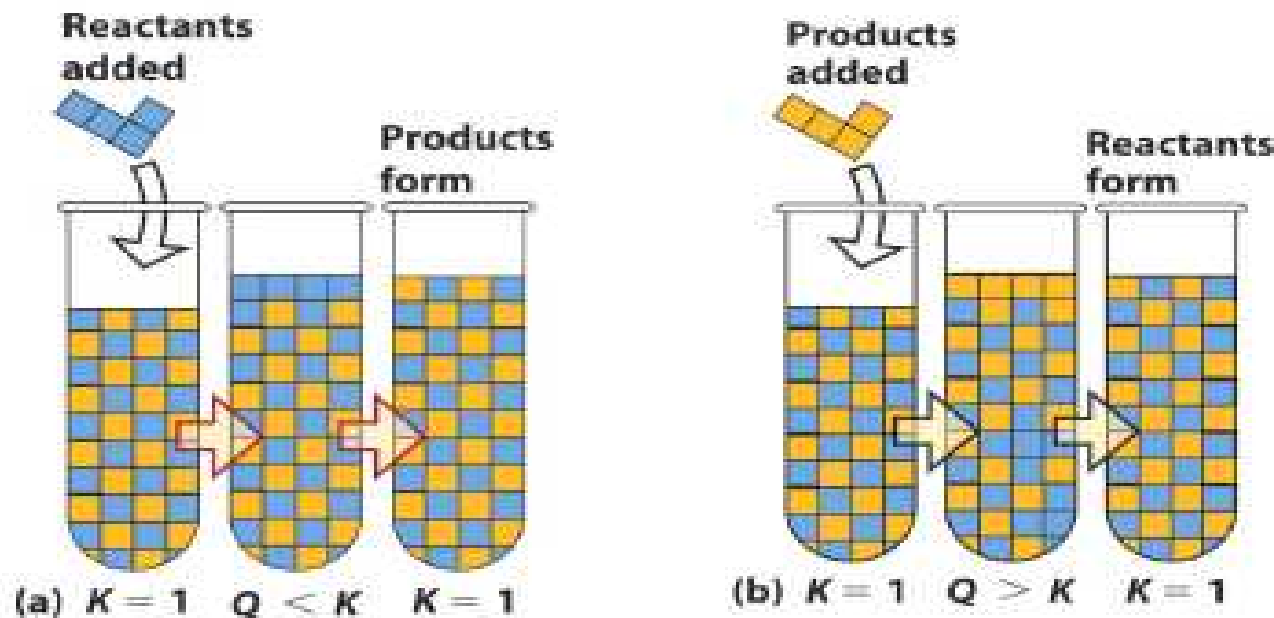
➤ hedapena – norabidea gas molekulen kopurua handitzeko

- $\Delta v > 0 \rightarrow$ Produktu gas molak handituz – norabidea \rightarrow
- $\Delta v < 0 \rightarrow$ Erreaktibo gas molak handituz – norabidea \leftarrow



• Konposizioaren Eragina

Lehen bezala sistema mugituko da aldaketaren aurka, **aurreko oreka berreskuratzen** (konposizioak orekan aldatuko dira baina ez K)



Gas inerteak ez eraginik T eta $V = kte$, baina bai T eta $P = kte$ direnean, eta bere eragina da P murrizketaren antzekoa.

Katalizatzaileak ez eraginik orekan (soilik azkarrago lortzen da, zinetika)