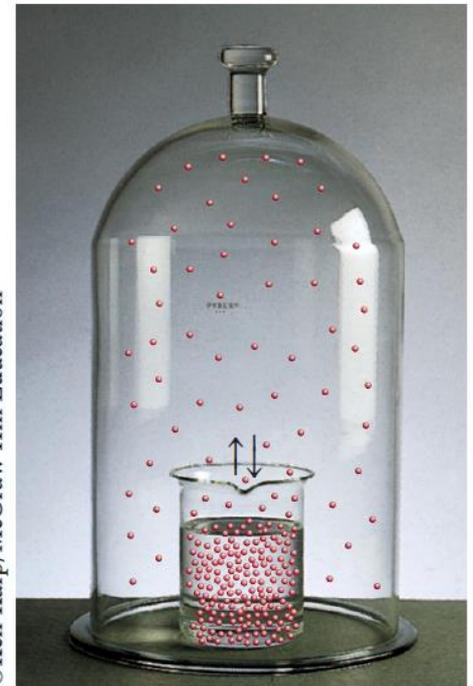




Equilibrio chimico

©Ken Karp/McGraw-Hill Education



Il concetto di equilibrio

*L'**equilibrio** è uno stato nel quale non si osservano variazioni osservabili nel tempo.*

*L'**equilibrio chimico** si raggiunge quando:*

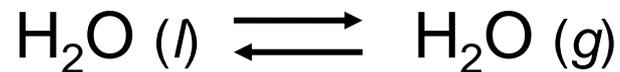
- Le velocità delle reazioni diretta e inversa sono uguali
- Le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti rimangono costanti

*Dal punto di vista **termodinamico**, l'**equilibrio chimico** si raggiunge quando **$\Delta G=0$***

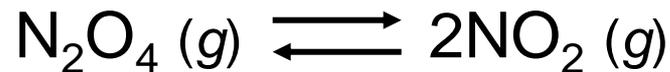


©Ken Karp/McGraw-Hill Education

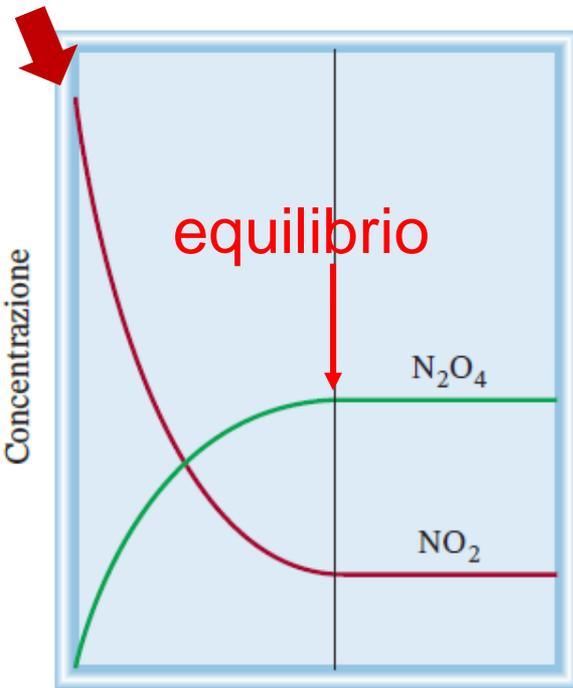
Equilibrio fisico



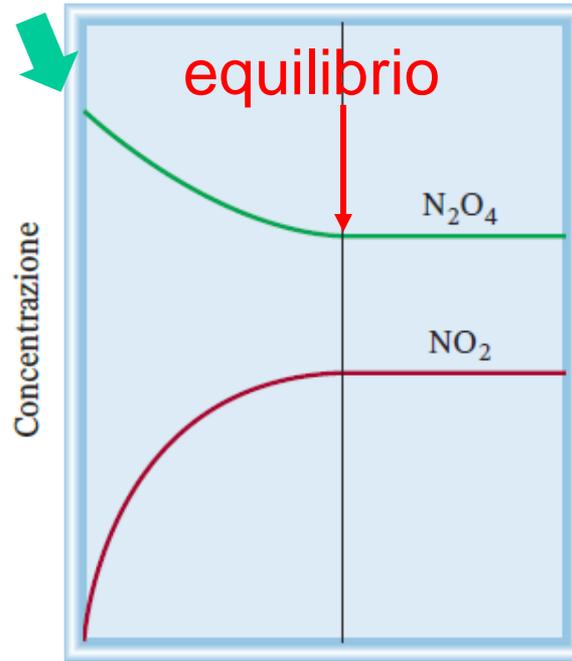
Equilibrio chimico



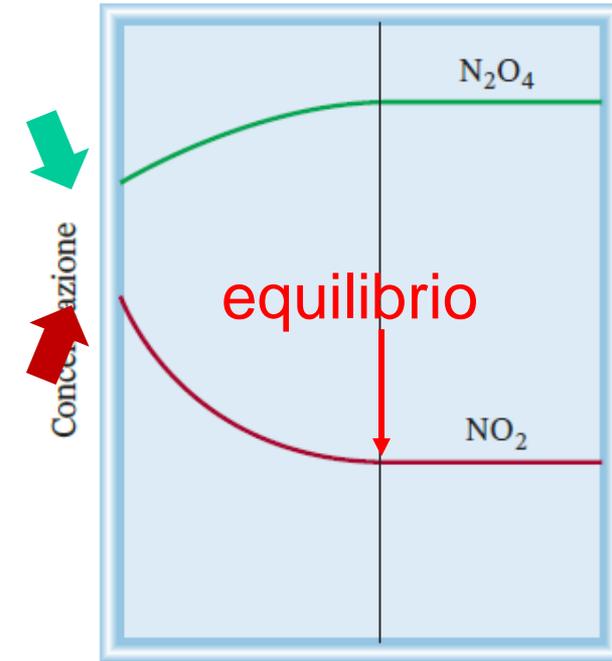
Il concetto di equilibrio



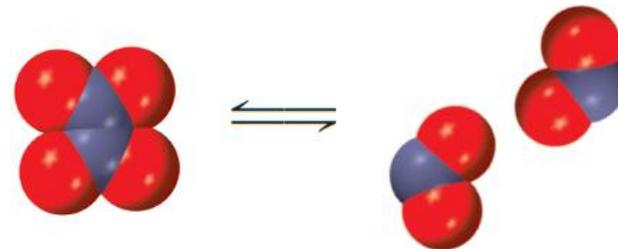
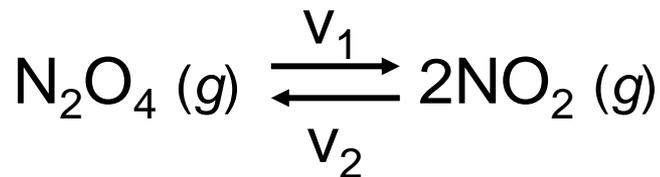
Tempo
Partendo da NO₂



Tempo
Partendo da N₂O₄

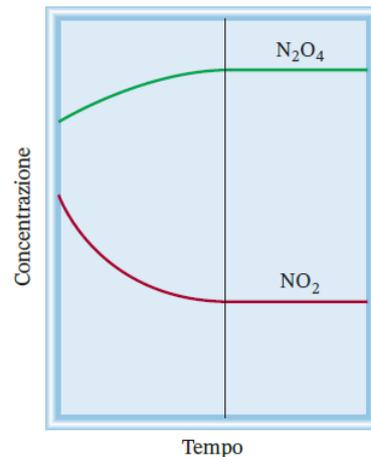
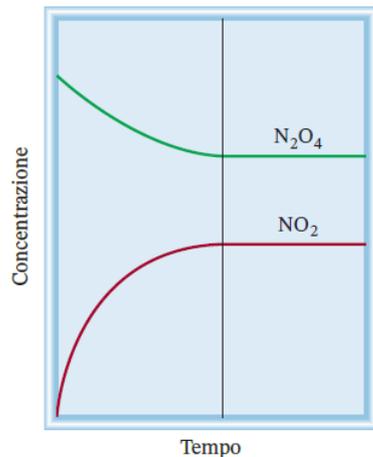
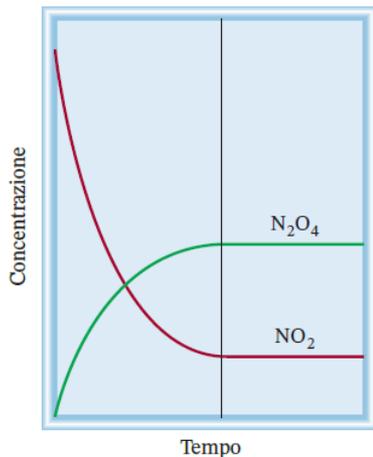


Tempo
Partendo da NO₂ & N₂O₄



$$v = kc$$

All'inizio la concentrazione dei Reag. è massima per cui v_1 è massima; man mano che i Reag. diminuiscono aumentano i Prod. per cui aumenta la v_2



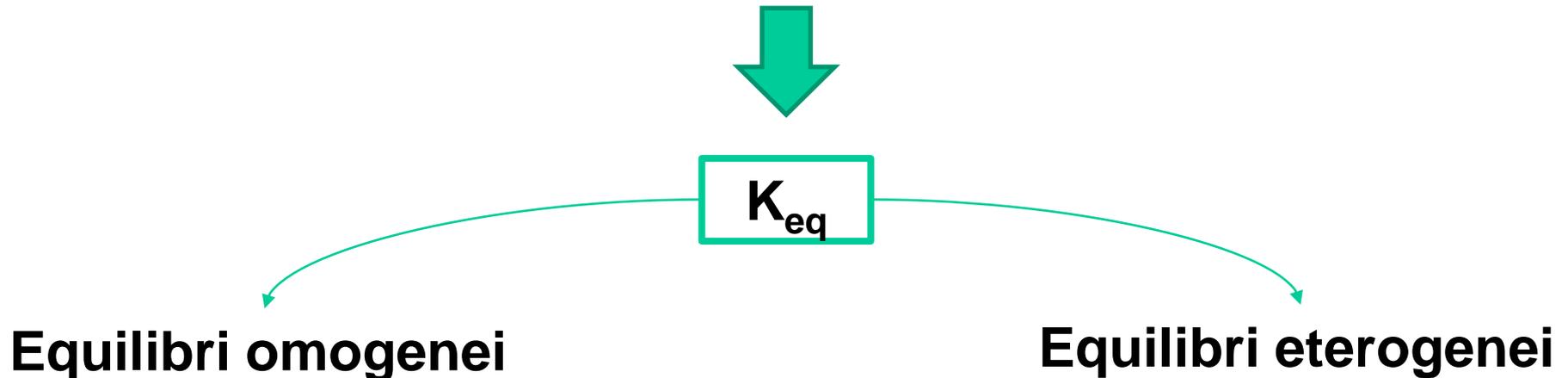
costante

Tabella 15.1 Il sistema $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ a 25 °C

Concentrazioni iniziali (M)		Concentrazioni all'equilibrio (M)		Rapporto delle concentrazioni all'equilibrio	
$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

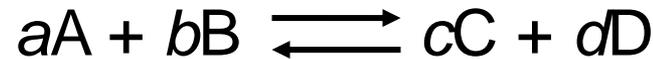
La costante di equilibrio

Legge dell'azione di massa : in una reazione all'equilibrio, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni molari e della pressioni parziali dei prodotti, ognuna elevata ai propri coefficienti stechiometrici, ed il prodotto delle concentrazioni molari e della pressioni parziali dei reagenti, ognuna elevata ai propri coefficienti stechiometrici, è costante a temperatura costante



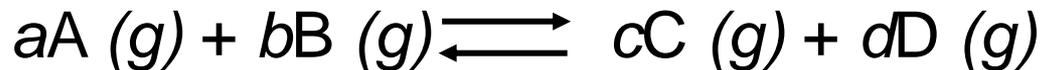
La costante di equilibrio

Equilibri omogenei: reazioni in cui tutte le specie presenti sono nella stessa fase



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

La concentrazione molare dei reagenti è correlata alla concentrazione molare dei prodotti attraverso la **costante molare**



$$K_p = \frac{P(C)^c P(D)^d}{P(A)^a P(B)^b}$$

La pressione parziale dei reagenti è correlata alla pressione parziale dei prodotti attraverso la **costante di equilibrio relativa alle pressioni parziali.**

La costante di equilibrio

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

$$K_p = \frac{P(C)^c P(D)^d}{P(A)^a P(B)^b}$$

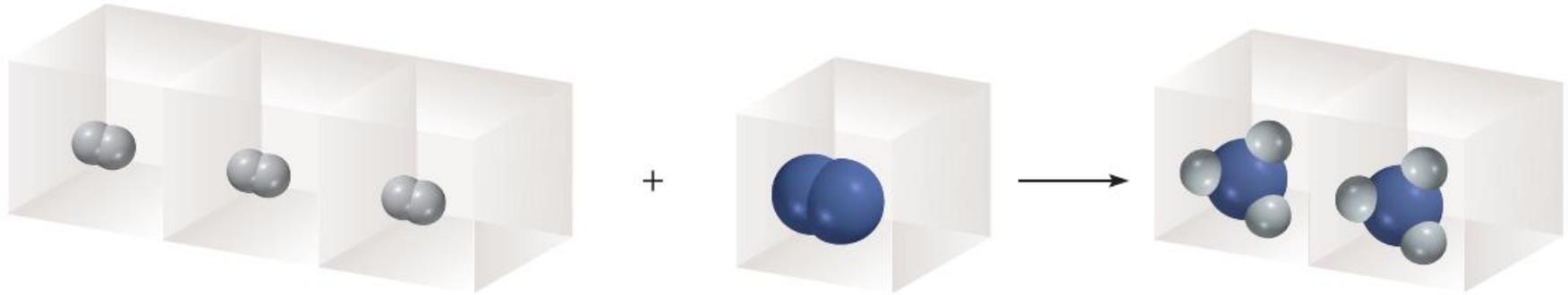
$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Δn = variazione numero di moli
(c + d) - (a + b)

Questa relazione indica che il valore delle due costanti coincide quando la reazione procede senza variazione del numero di moli ($\Delta n = 0$).

La costante di equilibrio

Esempio: reazione di sintesi, ossia formazione, di ammoniaca



$3\text{H}_2(\text{g})$
3 molecole
3 moli
3 volumi

+ $\text{N}_2(\text{g})$
+ 1 molecola
+ 1 mole
+ 1 volume

→ $2\text{NH}_3(\text{g})$
→ 2 molecole
→ 2 moli
→ 2 volumi

$$K_p = \frac{P(\text{NH}_3)^2}{P(\text{N}_2) P(\text{H}_2)^3}$$

$$\Delta n = 2 - (1+3) = -2$$

La reazione avviene con una diminuzione del numero di moli e quindi con diminuzione di volume

Variazione di pressione e volume: un aumento di P favorirà la reazione che porta ad una riduzione di volume e quindi di moli totali (Δn negativo)

La costante di equilibrio

Equilibri eterogenei: reazioni in cui due o più componenti che danno origine a due o più fasi.



Esempio: il carbonato di calcio scaldato in un recipiente chiuso. I due solidi e il gas costituiscono tre fasi separate.

$$K_p = \frac{P(\text{CaO}) P(\text{CO}_2)}{P(\text{CaCO}_3)}$$

Poiché le P parziali dei solidi corrispondono alla loro tensione di vapore che è costante a T costante, i due termini $P(\text{CaO})$ e $P(\text{CaCO}_3)$ possono essere inglobati nella costante K_p

La costante di equilibrio

Equilibri eterogenei: reazioni in cui due o più componenti che danno origine a due o più fasi.



$$K_p = \frac{P(\text{CaO}) P(\text{CO}_2)}{P(\text{CaCO}_3)}$$



$$P_{\text{CO}_2}$$

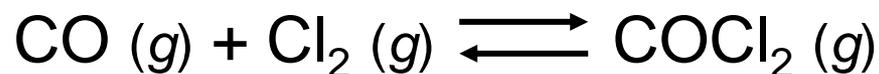
non dipende dalla quantità di CaCO_3 o CaO

$$P_{\text{CO}_2} = K_p$$

In un sistema eterogeneo, nella costante di equilibrio compaiono solo le specie chimiche che possono subire una variazione di concentrazione, ossia la fase gassosa. Invece non compaiono le fasi condensate in quanto non possono subire variazioni di concentrazione o di pressione parziale.



Le concentrazioni all'equilibrio nella reazione fra il monossido di carbonio ed il cloro molecolare per formare $\text{COCl}_2 (g)$ a $74\text{ }^\circ\text{C}$ sono $[\text{CO}] = 0.012\text{ M}$, $[\text{Cl}_2] = 0.054\text{ M}$, e $[\text{COCl}_2] = 0.14\text{ M}$. Calcola le costanti di equilibrio K_c e K_p .



$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{0.14}{0.012 \times 0.054} = 220$$

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

$$\Delta n = 1 - 2 = -1 \quad R = 0.0821 \quad T = 273 + 74 = 347\text{ K}$$

$$K_p = 220 \times (0.0821 \times 347)^{-1} = 7.7$$



La costante di equilibrio K_p per la reazione



è 158 a 1000 K. Qual è la pressione all'equilibrio di O_2 se $P_{\text{NO}_2} = 0.400 \text{ atm}$ e $P_{\text{NO}} = 0.270 \text{ atm}$?

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$

$$P_{\text{O}_2} = K_p \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2}$$

$$P_{\text{O}_2} = 158 \times (0.400)^2 / (0.270)^2 = 347 \text{ atm}$$



Considera il seguente equilibrio a 295 K:



La pressione parziale di ciascun gas è 0.265 atm.
Calcola la K_p e la K_c per la reazione.

$$K_p = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.265 \times 0.265 = 0.0702$$

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

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

$$\Delta n = 2 - 0 = 2 \quad T = 295 \text{ K}$$

$$K_c = 0.0702 \times (0.0821 \times 295)^{-2} = 1.20 \times 10^{-4}$$

Riassunto delle regole per scrivere le espressioni delle K_{eq}

1. Le concentrazioni delle specie reagenti nella fase condensata sono espresse in M . In fase gassosa, le concentrazioni possono essere espresse in M o in atm.
2. Le concentrazioni di solidi puri, liquidi puri (negli equilibri eterogenei) e solventi (negli equilibri omogenei) non appaiono nella costante di equilibrio.
3. La costante di equilibrio è adimensionale.
4. Citando il valore di una costante di equilibrio, bisogna specificare l'equazione bilanciata a cui si riferisce e la temperatura.
5. Se una reazione può essere espressa come somma di due o più reazioni, la costante di equilibrio per la reazione globale è data dal prodotto delle costanti di equilibrio delle singole reazioni.

La costante di equilibrio e l'avanzamento di una reazione

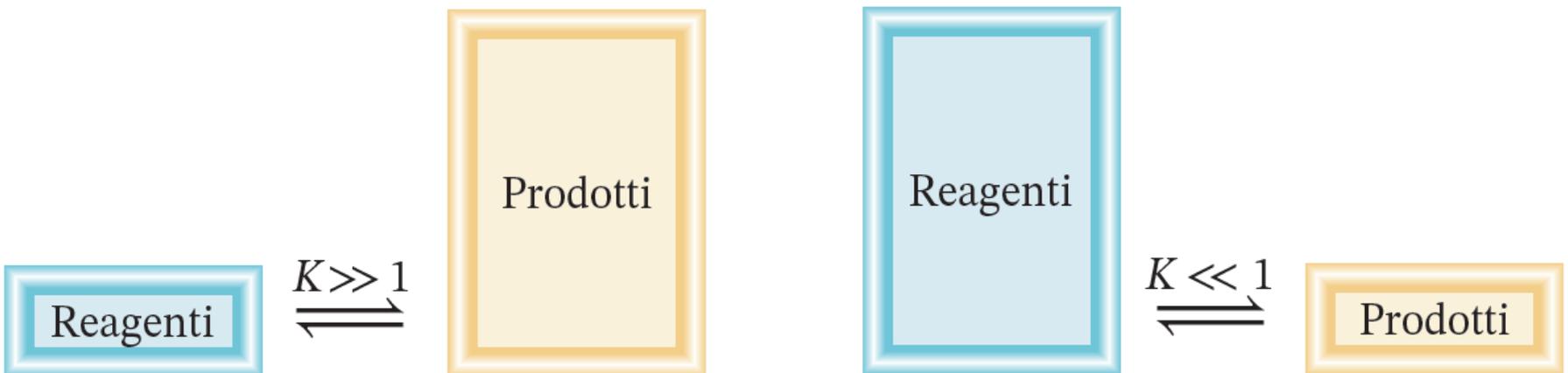
$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



L'equilibrio

$K \gg 1$ È spostato a destra Favorisce i prodotti

$K \ll 1$ È spostato a sinistra Favorisce i reagenti



La costante di equilibrio e l'avanzamento di una reazione

La K_{eq} possiamo ricavarla calcolando le concentrazioni delle specie chimiche all'equilibrio. La K_{eq} ci permette di predire la direzione in cui la miscela di reazione procederà per raggiungere l'equilibrio. Tuttavia non ci fornisce immediatamente la % di trasformazione dei reagenti nei prodotti.

Grado di avanzamento di una reazione

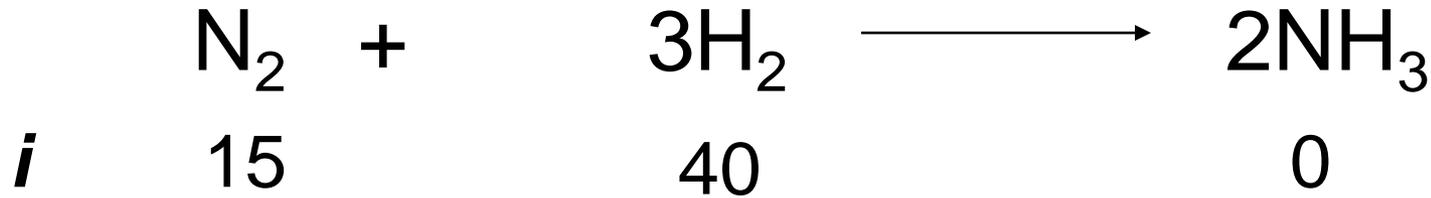
$$\alpha = \frac{nR}{n_i} \quad \begin{array}{l} \text{Moli che reagiscono} \\ \text{Moli iniziali} \end{array} \quad \cdot 100 \quad \% \alpha$$

È la frazione di moli del reagente limitante che si trasforma nei prodotti

$$nR = \alpha n_i$$

$$\text{Moli all'equilibrio} = n_i - nR = n_i - \alpha n_i$$

Grado di avanzamento e composizione all'equilibrio



$$\alpha = 0,1$$

R (αni)	$15 \cdot 0,1 =$ 1,5	$3 \cdot 1,5 =$ 4,5	$2 \cdot 1,5 =$ 3
------------------------	-------------------------	------------------------	----------------------

E	$15 - 1,5 =$ 13,5	$40 - 4,5 =$ 35,5	3
	($ni - \alpha ni$)	($ni - \alpha ni$)	



M o P



K_{eq}

Fattori che influenzano l'equilibrio chimico

- Variazioni di Temperatura
- Variazioni di volume e pressione
- Variazioni di concentrazione
- L'effetto di un catalizzatore

Fattori che influenzano l'equilibrio chimico

- Variazioni di Temperatura

$$-\Delta G^{\circ} = R T \ln K_{\text{eq}} \qquad -\Delta G^{\circ} = \Delta H - T\Delta S$$

$$R T \ln K_{\text{eq}} = \Delta H - T\Delta S$$

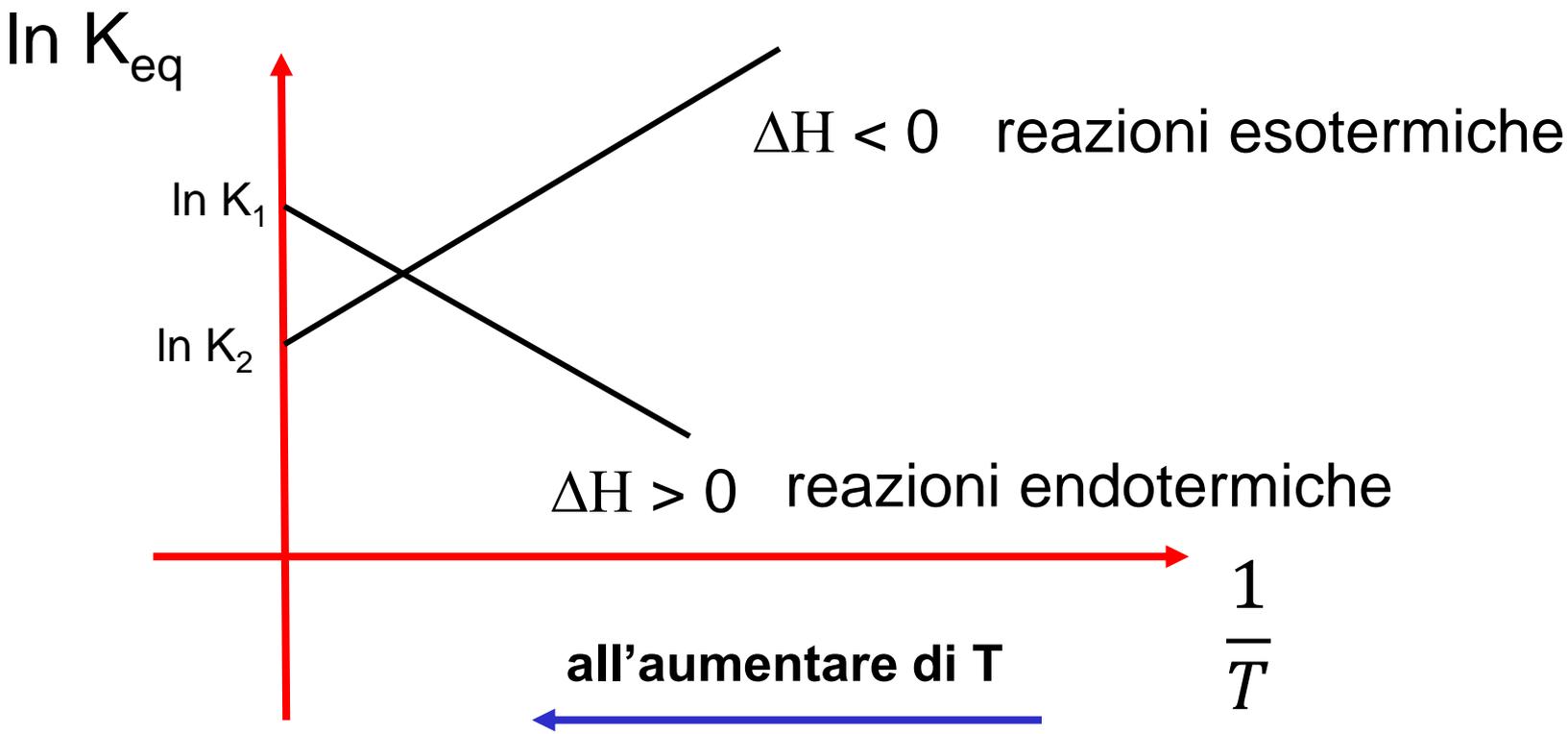
dividendo tutto per RT

$$\frac{\cancel{R} \cancel{T} \ln K_{\text{eq}}}{\cancel{R} \cancel{T}} = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

La relazione tra K_{eq} e T dipende dal segno di ΔH

Fattori che influenzano l'equilibrio chimico

$$\ln K_{eq} = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \boxed{y = ax + c} \quad a = - \frac{\Delta H}{RT}$$



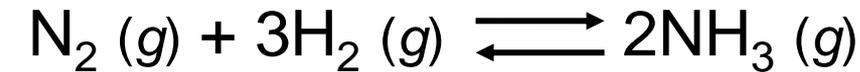
k diminuisce per le reazioni esotermiche
k aumenta per le reazioni endotermiche

Un aumento di T favorisce una reaz. endotermica, una riduzione favorisce una esotermica

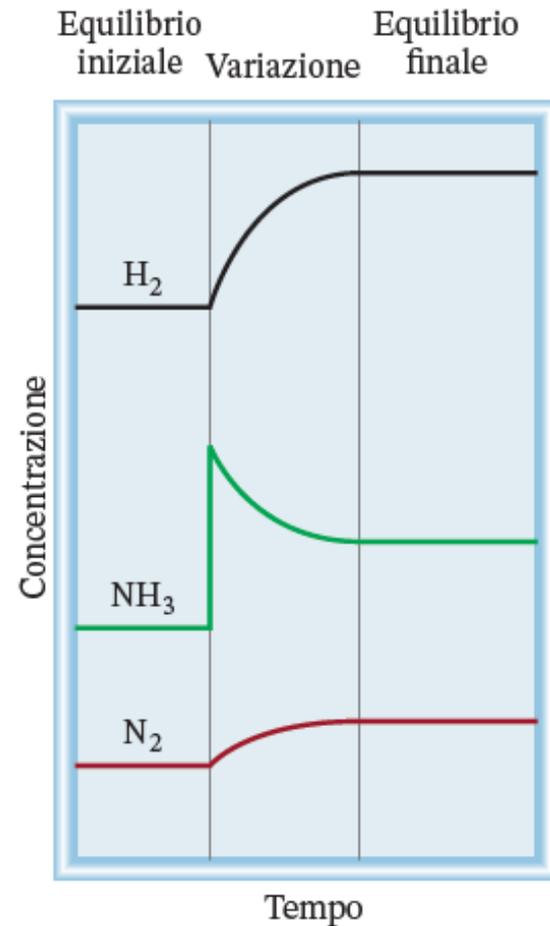
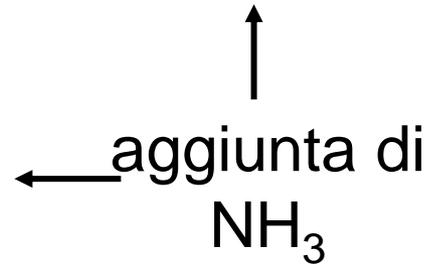
Fattori che influenzano l'equilibrio chimico

Principio di Le Châtelier

Se una perturbazione esterna agisce su di un sistema all'equilibrio, il sistema si assesta in modo da rimuovere la *perturbazione* e raggiungere un nuovo stato di equilibrio.

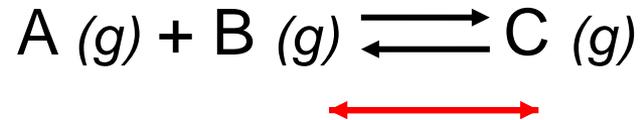


L'equilibrio si sposta a sinistra per ridurre la perturbazione



Fattori che influenzano l'equilibrio chimico

- Variazioni di volume e pressione



Per i gas, la concentrazione è influenzata da P e V che sono tra loro inversamente proporzionali.

Variazione

Aumento di pressione
Diminuzione di pressione
Aumento di volume
Diminuzione di volume

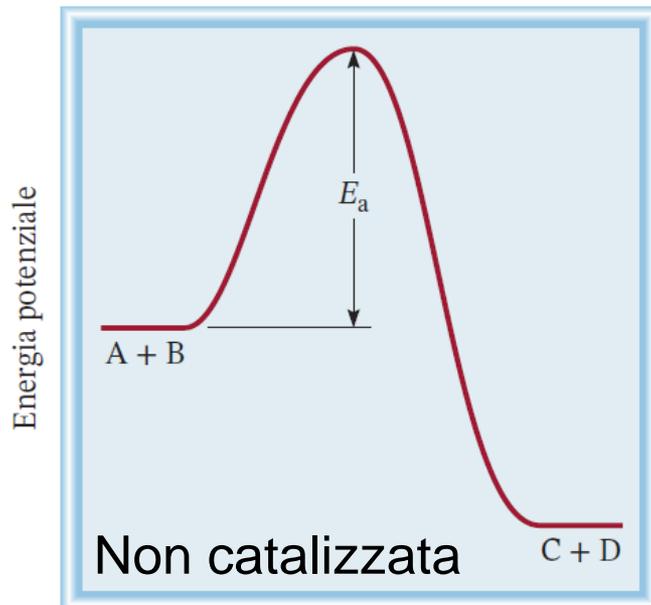
L'equilibrio si sposta verso

dove ci sono meno moli di gas
dove ci sono più moli di gas
dove ci sono più moli di gas
dove ci sono meno moli di gas

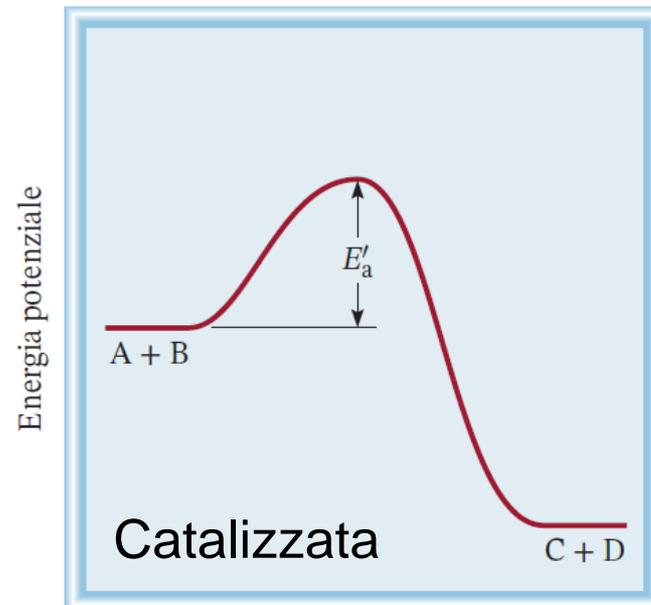
Fattori che influenzano l'equilibrio chimico

Il **catalizzatore** è una sostanza in grado di velocizzare una reazione abbassandone l'energia di attivazione (E_a) per la reazione **sia** diretta **sia** inversa.

- Aggiungendo un catalizzatore
 - non cambia K
 - non cambia la posizione del sistema all'equilibrio
 - il sistema raggiunge prima l'equilibrio



Stato di avanzamento della reazione



Stato di avanzamento della reazione

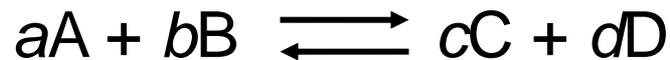
Fattori che influenzano l'equilibrio chimico

<u>Cambiamento</u>	<u>Spostamento dell'equilibrio</u>	<u>La costante d'equilibrio varia?</u>
Concentrazione	sì	no
Pressione	sì	no
Volume	sì	no
Temperatura	sì	sì
Catalizzatore	no	no

Fattori che influenzano l'equilibrio chimico

Reazione complete

La maggior parte delle reazioni sono reversibili, ma ci sono delle reazioni in cui i reagenti si trasformano completamente nei prodotti, a decorso completo.

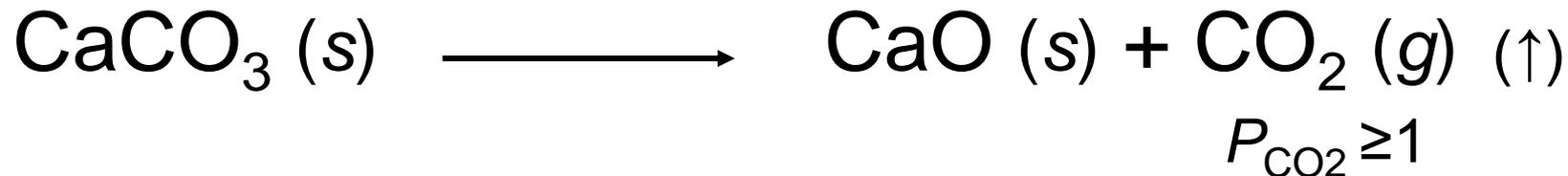


Applicando il principio di *Le Châtelier*, se ipotizziamo di allontanare uno dei prodotti, A e B dovranno ulteriormente reagire per compensare tale perturbazione.

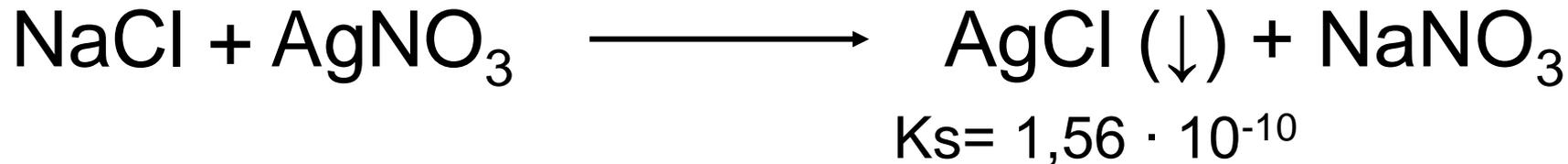
Le reazioni in cui la sottrazione di un prodotto si verifica spontaneamente, vanno a completezza.

Fattori che influenzano l'equilibrio chimico

Reazione complete



Si verifica un allontanamento spontaneo di prodotti quando il prodotto è una specie gassosa e la reazione avviene in un recipiente aperto, ad una T tale per cui la tensione di vapore è ≥ 1 .



Si verifica un allontanamento spontaneo quando il prodotto è poco solubile e precipita formando un corpo di fondo che non partecipa più alla reazione.