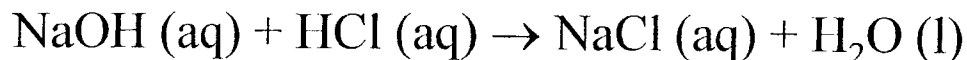




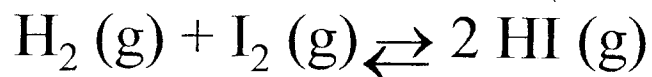
EQUILIBRIO CHIMICO

*K_w = prodotto
ione
dell'acqua*

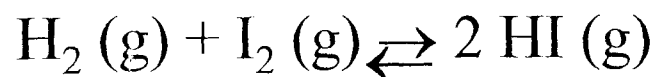
Alcune reazioni chimiche decorrono fino a completezza, con un consumo completo dei reagenti (reazioni quantitative)



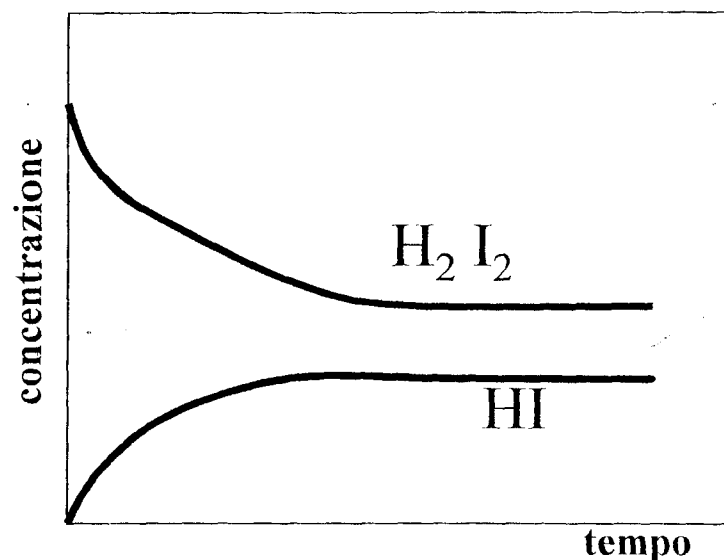
Molte reazioni chimiche effettuate in un sistema chiuso non decorrono fino a completezza ma fino al raggiungimento di uno stato di equilibrio in cui le concentrazioni di tutte le specie presenti nel recipiente di reazione non cambiano nel tempo. Al raggiungimento dell'equilibrio è ancora presente una certa quantità di reagenti.



Sperimentalmente si osserva che non si riesce a trasformare tutto l'idrogeno e lo iodio in acido iodidrico ma la [HI] ad un certo punto diventa costante pur essendoci ancora H₂ e I₂



Variazione della concentrazione
di prodotti e reagenti nel tempo
fino al raggiungimento
dell'equilibrio →



Una reazione di equilibrio è una reazione reversibile

La reazione che porta alla formazione dei prodotti si definisce reazione diretta.

La reazione che porta alla formazione dei reagenti è detta reazione inversa.



Inizialmente H_2 e I_2 reagiscono per formare HI con una certa velocità che dipende dalla concentrazione dei reagenti. La reazione è reversibile. A mano a mano che HI si forma aumenta la sua concentrazione e quindi anche la velocità di reazione inversa.

Quando $V_{\text{dir}} = V_{\text{inv}}$ ⇒ i reagenti reagiscono per dare i prodotti e i prodotti reagiscono per dare i reagenti alla stessa velocità ⇒ la concentrazione delle specie è costante nel tempo ⇒ equilibrio dinamico

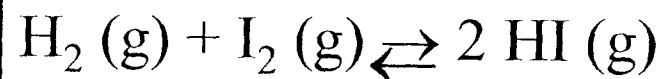


EQUILIBRIO CHIMICO

Misure sperimentali hanno evidenziato che, una volta raggiunto lo stato di equilibrio di una reazione, esiste un rapporto costante tra le concentrazioni molari (mol/l) dei prodotti e dei reagenti.

Tabella 14.1 Concentrazioni di equilibrio nel sistema $H_2 - I_2$ a 698 K

$[I_2]$ (mol l ⁻¹)	$[H_2]$ (mol l ⁻¹)	$[HI]$ (mol l ⁻¹)	$K = \left(\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \right)_{eq}$
$0,47 \times 10^{-3}$	$0,48 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	54,3
$1,14 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$8,4 \times 10^{-3}$	54,3
$1,71 \times 10^{-3}$	$2,91 \times 10^{-3}$	$16,5 \times 10^{-3}$	54,7
$1,25 \times 10^{-3}$	$3,56 \times 10^{-3}$	$15,6 \times 10^{-3}$	54,7
$0,74 \times 10^{-3}$	$4,56 \times 10^{-3}$	$13,5 \times 10^{-3}$	54,0
$2,34 \times 10^{-3}$	$2,25 \times 10^{-3}$	$16,9 \times 10^{-3}$	54,2
$3,13 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-3}$	$17,7 \times 10^{-3}$	54,7
		Valore medio	54,4



Ad una certa T,
indipendentemente dalla
quantità iniziale di reagenti,
all'equilibrio si trova che

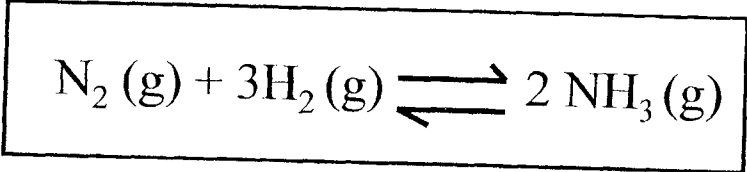
$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \text{costante}$$



EQUILIBRIO CHIMICO

Tabella 14.2 Misure sperimentali delle concentrazioni di equilibrio nel sistema $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ a $500^\circ C$

$[H_2]$ (mol l ⁻¹)	$[N_2]$ (mol l ⁻¹)	$[NH_3]$ (mol l ⁻¹)	$K = \left(\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \right)_{eq}$ (mol ⁻² l ²)
1,15	0,75	0,261	$5,98 \times 10^{-2}$
0,50	1,00	0,087	$6,05 \times 10^{-2}$
1,35	1,15	0,412	$6,00 \times 10^{-2}$
2,43	1,85	1,27	$6,08 \times 10^{-2}$
1,47	0,750	0,376	$5,93 \times 10^{-2}$
	Valore medio		$6,0 \times 10^{-2}$

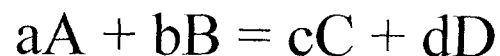


$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \text{costante}$$



EQUILIBRIO CHIMICO

..cioè per una generica reazione



si ha:

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

Legge di azione di
massa

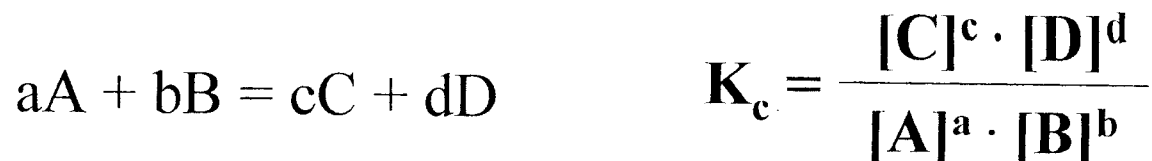
$[C], [D], [A], [B] =$
concentrazioni molari delle specie
all'equilibrio

$a, b, c, d =$
coefficienti stechiometrici

$K_c =$ costante di equilibrio della reazione

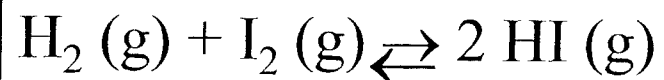


EQUILIBRIO CHIMICO

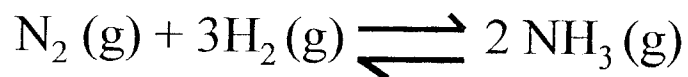


La costante di equilibrio di una reazione chimica dipende solo dalla natura delle sostanze e dalla T.

Le dimensioni della costante di equilibrio di una reazione dipendono dalla stechiometria della reazione. Per es.:



$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\text{mol}^2/\text{l}^2}{\text{mol}^2/\text{l}^2} \quad K_c \text{ è adimensionale}$$



$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\text{mol}^2/\text{l}^2}{\text{mol}^4/\text{l}^4} = \text{mol}^{-2} \text{l}^2$$



COSTANTE DI EQUILIBRIO E POSIZIONE DELL'EQUILIBRIO

Il valore della costante di equilibrio è una misura della tendenza dei reagenti a convertirsi nei prodotti di reazione \Rightarrow da' indicazioni sulla posizione dell'equilibrio, cioè, sul grado di conversione dei reagenti nei prodotti:



In generale



K_c alto \Rightarrow conversione completa: reazione quantitativa

Le reazioni quantitative sono reazioni di equilibrio con un elevato valore di K_c

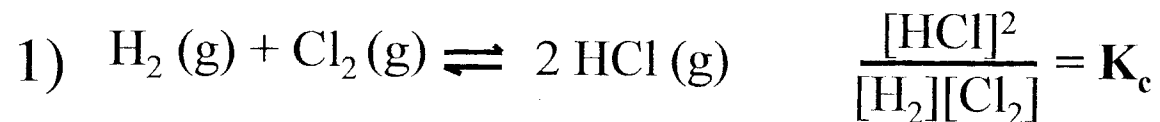
K_c basso \Rightarrow conversione parziale

Dalla legge di azione di massa è possibile calcolare esattamente le concentrazioni di tutte le specie chimiche presenti in un sistema all'equilibrio in diverse condizioni sperimentali.

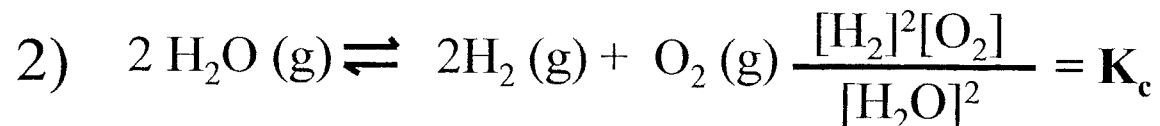


COSTANTE DI EQUILIBRIO E POSIZIONE DELL'EQUILIBRIO

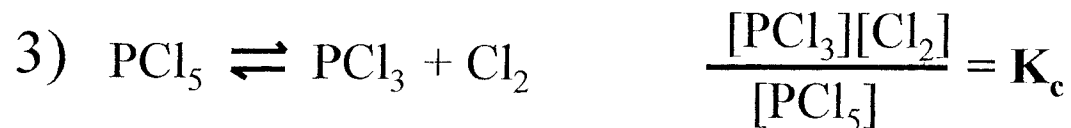
Ad esempio:



$K_c = 2,5 \times 10^{33} \Rightarrow$ l'equilibrio è spostato completamente a destra \Rightarrow la reazione è quantitativa



$K_c = 1,7 \times 10^{-41} \text{ mol/l} \Rightarrow$ l'equilibrio è spostato completamente a sinistra \Rightarrow la reazione diretta non avviene



$K_c = 7,37 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \Rightarrow$ si ha una conversione parziale dei reagenti nei prodotti di reazione



QUOZIENTE DI REAZIONE

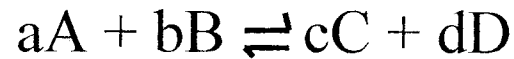
Si definisce **quoziante di reazione** l'espressione della legge di azione di massa in cui le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti non sono quelle all'equilibrio ma quelle iniziali o comunque quelle che si hanno in un qualsiasi istante in cui non siano verificate le condizioni di equilibrio:



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

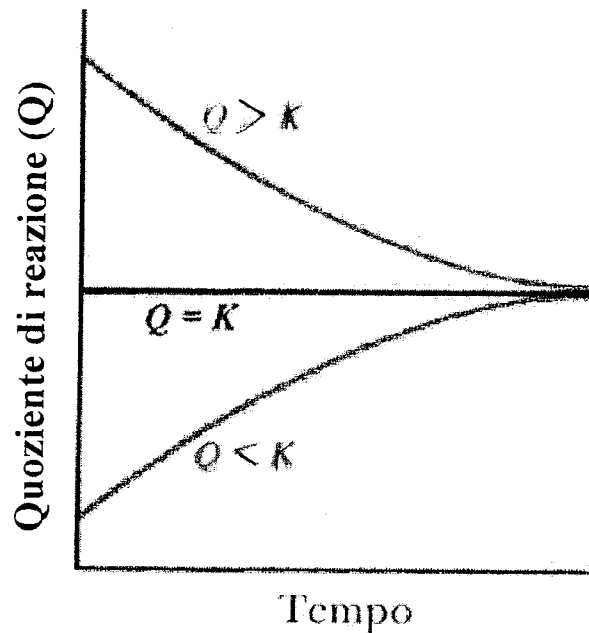
$$K = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b}$$

QUOZIENTE DI REAZIONE e COSTANTE DI EQUILIBRIO



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

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

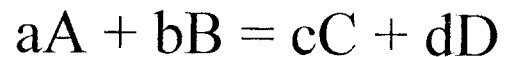


Il quoziente di reazione Q tende a K nel corso della reazione.



La condizione di equilibrio (quella per la quale l'espressione della legge di azione di massa è = al valore di K per la reazione considerata) viene raggiunta sia che "si parta" dai reagenti sia che "si parta" dai prodotti di reazione, sia che "si parta" da una situazione in cui sono presenti sia i reagenti che i prodotti di reazione ma in concentrazioni tali da non verificare la condizione di equilibrio.

QUOZIENTE DI REAZIONE e COSTANTE DI EQUILIBRIO



$$K = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b} \quad \xrightarrow{Q \rightarrow K} \quad Q = \frac{[C]_i^c \cdot [D]_i^d}{[A]_i^a \cdot [B]_i^b}$$

Il quoziente di reazione Q tende a K nel corso della reazione.



Il confronto tra Q e K consente di prevedere, in che verso va la reazione in un dato momento.

Se $Q < K \Rightarrow v_{dir} > v_{inv} \Rightarrow$ le concentrazioni dei prodotti aumenteranno, quelle dei reagenti diminuiranno fino a che $Q = K$.

Quando $Q > K \Rightarrow v_{inv} > v_{dir} \Rightarrow$ le concentrazioni dei reagenti aumenteranno, quelle dei prodotti diminuiranno fino a che $Q = K$

Quando $Q = K \Rightarrow$ reagenti e prodotti sono in equilibrio. $v_{dir} = v_{inv} \Rightarrow$ i reagenti si trasformano nei prodotti, i prodotti nei reagenti ma le concentrazioni non cambiano nel tempo

LA COSTANTE DI EQUILIBRIO ESPRESSA IN FUNZIONE DELLE PRESSIONI PARZIALI (K_p)

Per le reazioni che avvengono in fase gassosa si ha che la concentrazione molare (n/V) di ciascuna specie è proporzionale alla sua pressione parziale:

$$p_i V = n_i RT$$

$$n_i/V = p_i / RT$$

$$[i] = p_i / RT$$

Quindi data una generica reazione



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \cdot (RT)^{a+b-c-d}$$

K_c è costante a T costante \Rightarrow il termine $\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$ è costante \Rightarrow $\boxed{\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = K_p}$

Il valore numerico di K_p è uguale a quello di K_c solo se il numero totale di moli dei reagenti è uguale al numero di moli totale dei prodotti



PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE O DI LE CHATELIER

Un sistema all'equilibrio, sottoposto ad una sollecitazione esterna, tende a reagire in modo da minimizzare tale sollecitazione

o

Se un sistema è all'equilibrio e, dall'esterno vengono modificate le condizioni del sistema (p, V, T, concentrazioni delle specie), la posizione dell'equilibrio si sposta in una direzione che tende a ristabilire le condizioni iniziali



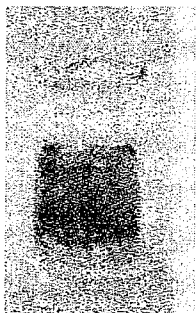
PRINCIPIO DI LE CHATELIER

EFFETTO DELLA VARIAZIONE DI CONCENTRAZIONE

Quando la concentrazione di uno qualsiasi dei reagenti o dei prodotti di un sistema all'equilibrio viene cambiata, la posizione dell'equilibrio si sposta in modo da minimizzare la variazione di concentrazione effettuata.

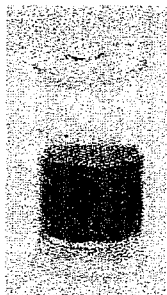


Consideriamo la reazione: $\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{SCN}^{-} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+} (\text{aq})$
giallo incolore rosso mattone



Soluzione che contiene ioni Fe^{3+} e SCN^{-} in equilibrio con lo ione FeSCN^{2+} . La soluzione è rosso-arancio per la presenza dello ione FeSCN^{2+} .

Aggiungiamo al sistema in equilibrio ioni SCN^{-}



L'equilibrio si sposta a destra \Rightarrow produzione di altro FeSCN^{2+} \Rightarrow aumenta l'intensità del colore della soluzione che diventa rosso mattone. Lo stesso effetto si ottiene per aggiunta di ioni Fe^{3+} al sistema in equilibrio

Aggiungiamo al sistema AgNO_3



Si ha la precipitazione dello ione SCN^{-} come $\text{AgSCN} \Rightarrow [\text{SCN}^{-}]$ diminuisce
L'equilibrio si sposta a sinistra \Rightarrow dissociazione dello ione FeSCN^{2+} \Rightarrow scomparsa della colorazione rosso mattone.



PRINCIPIO DI LE CHATELIER

EFFETTO DELLA VARIAZIONE DI PRESSIONE/VOLUME

Nel caso di reazioni in fase gassosa, se un sistema all'equilibrio viene perturbato mediante una variazione di pressione/volume, la posizione dell'equilibrio si sposta in modo da minimizzare questa variazione.

In particolare, il sistema si sposta verso la produzione di un maggior numero di molecole per contrastare una diminuzione di p (che corrisponde ad una espansione), verso la produzione di un minor numero di molecole per contrastare un aumento di p (che corrisponde ad una compressione).



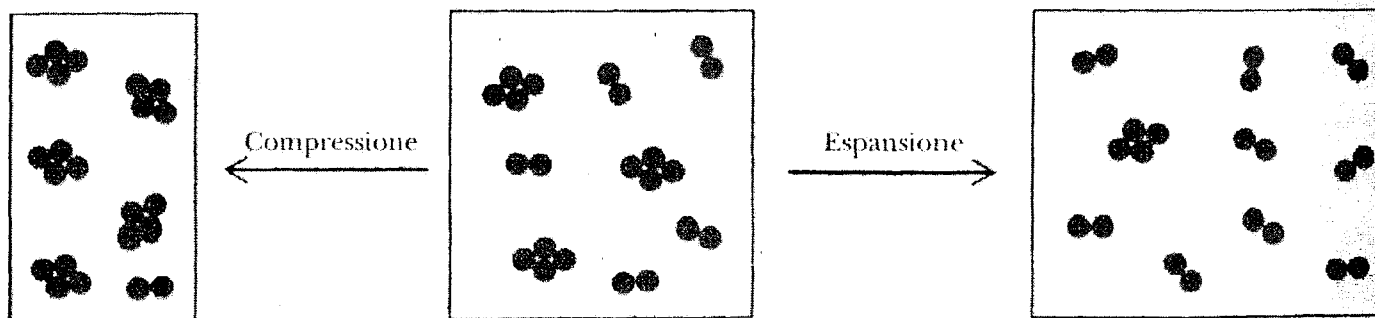
Consideriamo ad esempio la reazione:



Si tratta di una dissociazione in fase gassosa. Da una mole (o molecola) di reagente si formano 2 moli (o molecole) di prodotti.

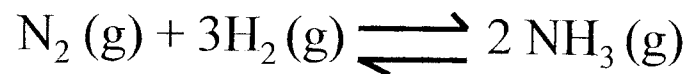
Un aumento della pressione (diminuzione del volume) provocherà lo spostamento dell'equilibrio verso sinistra cioè verso la produzione di un numero di molecole inferiore.

Una diminuzione della p (aumento del V) provocherà lo spostamento dell'equilibrio verso destra cioè verso la produzione di un numero di molecole maggiore.





Il principio di Le Chatelier: effetto della variazione di pressione/volume.



(a) P_i

(b) $2P_i$

(c) $P_f < 2P_i$

○ H₂
● N₂
○ NH₃

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
Equilibrio

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
Non all'equilibrio

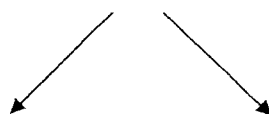
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
Equilibrio ristabilito



EFFETTO DELLA TEMPERATURA SULLA K_{eq}

Una variazione della temperatura influenza la posizione di un equilibrio perché cambia il valore della costante di equilibrio.

Dati sperimentali dimostrano che,



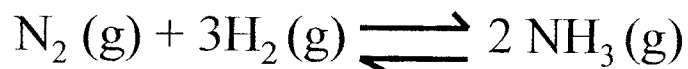
nel caso di reazioni esotermiche,
aumento di T \Rightarrow diminuzione di K_{eq}
diminuzione di T \Rightarrow aumento di K_{eq}

nel caso di reazioni endotermiche,
aumento di T \Rightarrow aumento di K_{eq}
diminuzione di T \Rightarrow diminuzione di K_{eq}

La variazione del valore della costante di equilibrio con la T è desumibile anche applicando il principio di Le Chatelier

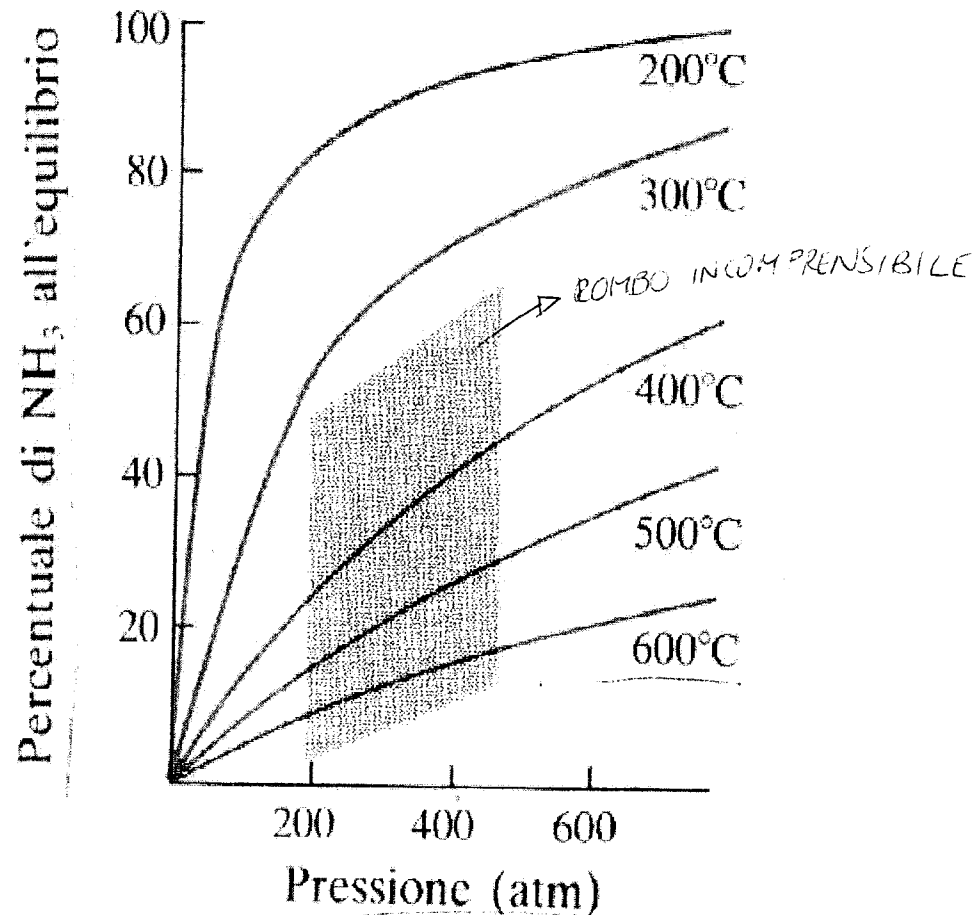


Effetto della temperatura e della pressione sull'equilibrio (esempio)



Aumento di pressione \Rightarrow aumento della percentuale di NH_3 all'equilibrio

Si tratta di una reazione esotermica \Rightarrow
Aumento di temperatura \Rightarrow diminuzione della percentuale di NH_3 all'equilibrio.





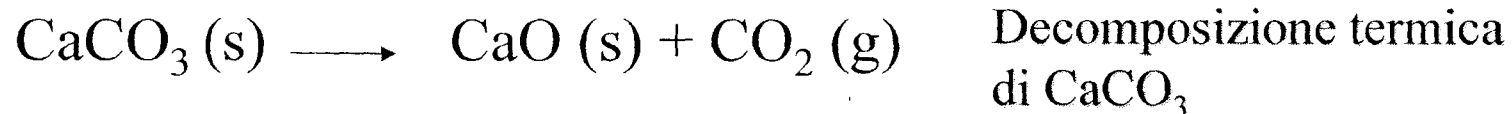
EQUILIBRI ETEROGENEI

es. $\text{NO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

- Gli equilibri in cui tutte le specie coinvolte costituiscono un'unica fase sono detti equilibri omogenei (es. reazioni in cui tutte le specie sono gas o componenti di una soluzione).
- Per equilibri eterogenei si intendono equilibri in cui le specie chimiche coinvolte fanno parte di due o più fasi.



EQUILIBRI ETEROGENEI



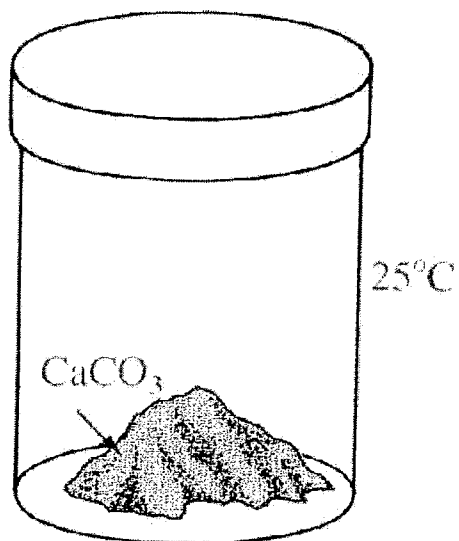
$$K = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

$$[\text{CaO}] \text{ e } [\text{CaCO}_3] \text{ costanti} \Rightarrow K_c = [\text{CO}_2]_{\text{eq}}$$

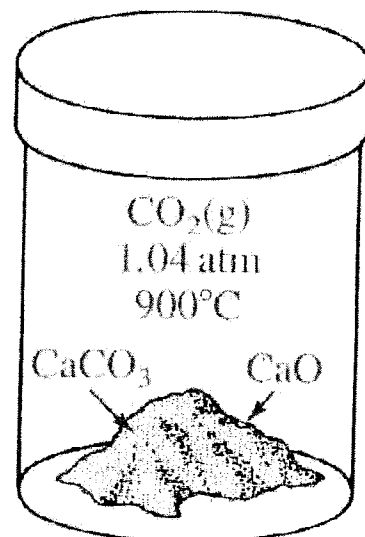
In generale, nella espressione di azione di massa di un equilibrio eterogeneo non compaiono le concentrazioni delle specie presenti sotto forma di fasi condensate (solidi e liquidi).



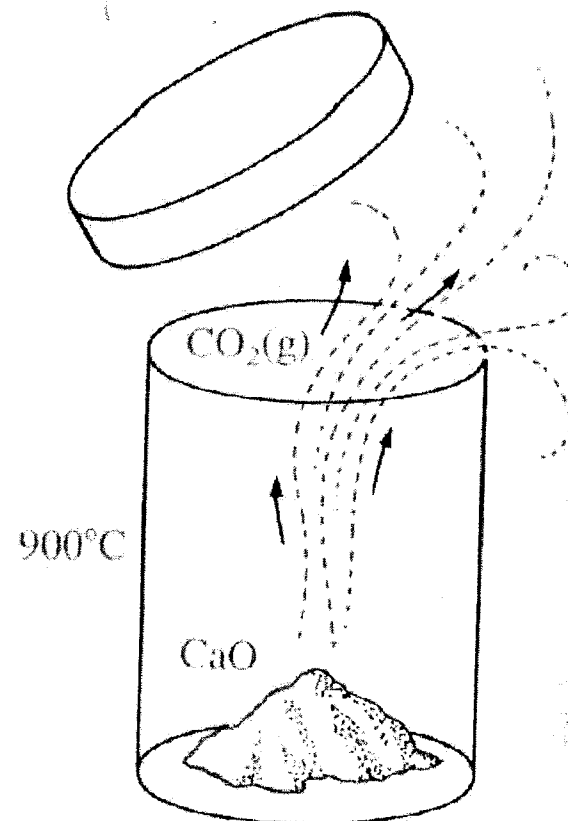
Equilibrio eterogeneo.



(a)



(b)



(c)

