

EQUILIBRIO CHIMICO



Perché è importante conoscere le leggi dell'equilibrio chimico?

Conoscere la composizione di una miscela di reazione all'equilibrio permette di **calcolare quanto prodotto possiamo ottenere da un processo.**

La **risposta degli equilibri al cambiamento delle condizioni** ha un considerevole significato economico e biologico: la gestione dell'equilibrio chimico condiziona la resa in prodotto dei processi industriali, mentre le cellule viventi sono costantemente impegnate a evitare l'instaurarsi dell'equilibrio.

Che cosa dobbiamo già sapere?

Poiché l'equilibrio chimico si fonda sulla termodinamica delle reazioni, dobbiamo conoscere:

- **l'energia libera di reazione**
- **l'entalpia di reazione**

I calcoli relativi all'equilibrio chimico richiedono le seguenti conoscenze:

- **concentrazione molare**
- **stechiometria delle reazioni**
- **leggi dei gas**

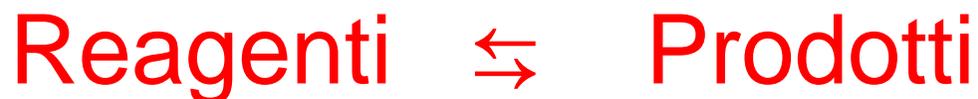
Reazioni complete

- Abbiamo visto dall'analisi termodinamica che l'avvenire di una trasformazione e quindi anche di una reazione chimica dipende dalla variazione di energia libera del sistema durante la trasformazione.
- Se consideriamo l'avvenire spontaneo di una reazione ci rendiamo conto che mentre la reazione procede, si ha la scomparsa dei reagenti e la conseguente formazione dei prodotti.
- Monitorando nel tempo la concentrazione dei reagenti e dei prodotti, si osserva che, ad un certo punto che tutti i reagenti si sono trasformati nei prodotti ed allora diciamo che una reazione è **completa**.

Reagenti → Prodotti

Reazioni di equilibrio

- Può succedere anche che la reazione si fermi prima che tutti i reagenti si siano consumati. In questo caso si dice che la reazione ha raggiunto uno *stato di equilibrio* ed evidentemente a questo punto avremo che la differenza dell'energia libera tra i prodotti ed i reagenti è = 0 ed anche aspettando un tempo infinitamente lungo il sistema non cambierà più e cioè i reagenti non si trasformeranno più completamente nei prodotti di reazione.
- Un sistema che si trovi in questo stato si dice che ha raggiunto uno stato di *equilibrio chimico* e una reazione di questo tipo si dice reazione di equilibrio e si identifica mettendo una doppia freccia tra i reagenti ed i prodotti.



**L'energia libera è il lavoro utile
massimo che il sistema può compiere**

$\Delta G < 0$ il sistema può compiere lavoro

$\Delta G = 0$ il sistema è in equilibrio

$\Delta G > 0$ il sistema non può compiere lavoro

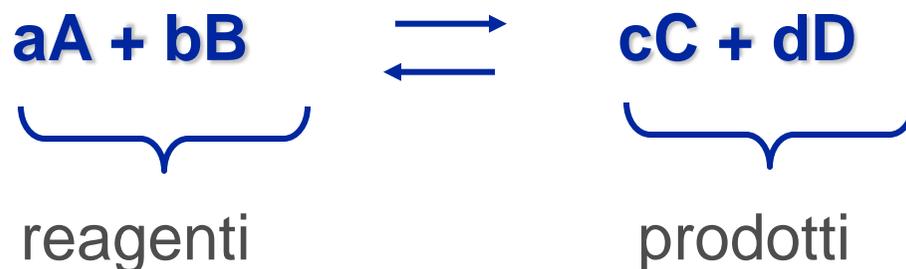
*Non tutte le reazioni chimiche decorrono dai reagenti ai prodotti al 100%, cioè in misura **QUANTITATIVA***

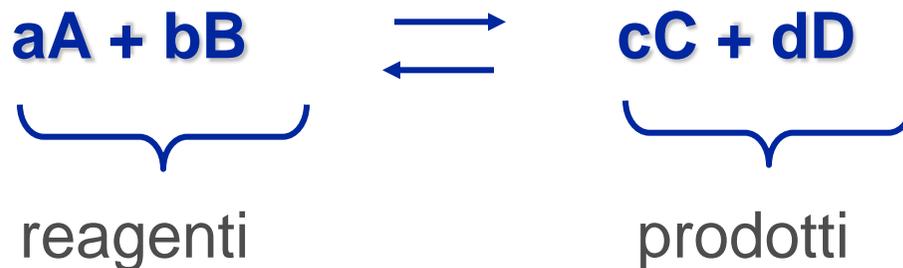
una buona parte delle trasformazioni chimiche si ferma prima, quando ancora è presente una certa percentuale dei reagenti

reazioni di equilibrio



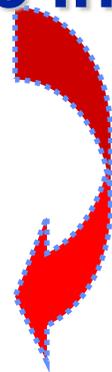
Legge dell'equilibrio chimico per una reazione generica





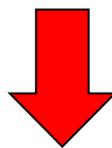
si dice che si è raggiunto **l'equilibrio chimico**
quando

la velocità con cui A e B danno C e D (reazione diretta) è uguale a quella con cui C e D ridanno A e B (reazione inversa).



EQUILIBRIO CHIMICO = EQUILIBRIO DINAMICO

Dire che l'equilibrio chimico è dinamico implica che quando una reazione è giunta all'equilibrio la reazione diretta e la reazione inversa continuano a decorrere, ma i reagenti si formano con la stessa velocità con cui si consumano.



LA COMPOSIZIONE DELLA MISCELA DI EQUILIBRIO RESTA COSTANTE

Per sviluppare questi concetti bisogna aver chiaro che:

le reazioni possono svolgersi nel verso opposto non appena si sia accumulata una certa quantità di prodotto

Es reazione di formazione dell'ammoniaca

CARATTERISTICHE FONDAMENTALI DELL'EQUILIBRIO DINAMICO:

- le proprietà macroscopiche del sistema si mantengono costanti in determinate condizioni;
- i processi microscopici continuano, ma le proprietà macroscopiche non variano, in quanto processi opposti si bilanciano;
- l'equilibrio può essere raggiunto in entrambi i sensi, sia partendo dai reagenti, che dai prodotti (in questo caso la reazione viene definita reversibile);
- l'equilibrio può essere raggiunto solo in un sistema chiuso, che non scambia materia con l'esterno.

L'equilibrio e la legge dell'azione di massa

Nel 1864 i norvegesi **Guldberg** (matematico) e **Waage** (chimico) avevano scoperto la **relazione matematica** che descrive la composizione di una miscela di reazione all'equilibrio

Come affrontarono il problema?



$P_{\text{SO}_2}(\text{bar})$	$P_{\text{O}_2}(\text{bar})$	$P_{\text{SO}_3}(\text{bar})$	K
0,660	0,390	0,0840	0,0415
0,0380	0,220	0,00360	0,0409
0,110	0,110	0,00750	0,0423
0,950	0,880	0,180	0,0408
1,44	1,98	0,410	0,0409

T=1000K

Inizialmente i dati non sembravano rivelare alcuna regolarità ma Guldberg e Waage notarono una relazione straordinaria: il valore della quantità:

$$K = \frac{(P_{SO_3}/P^\circ)^2}{(P_{SO_2}/P^\circ)^2(P_{O_2}/P^\circ)}$$

risultava uguale a tutte le temperature, qualunque fosse la composizione iniziale. Nell'equazione P_j è la pressione parziale di equilibrio del gas e $P^\circ=1$ è la pressione standard.

OSSERVAZIONE: K è priva di dimensioni fisiche.

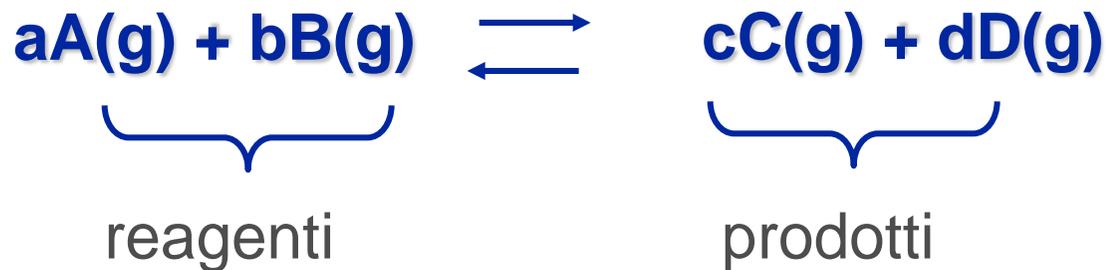
Per semplificare la trattazione in seguito ci limiteremo a scrivere:

$$K = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}}$$

dove si sottintende che P_j è il valore numerico della pressione in bar

LEGGE DELL'AZIONE DI MASSA (Guldberg – Waage)

A T costante, il rapporto fra il prodotto delle pressioni parziali all'equilibrio dei prodotti, e il prodotto delle pressioni parziali all'equilibrio dei reagenti, ciascuna elevato al proprio coefficiente stechiometrico è costante.



costante di
equilibrio

$$K = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

IMPORTANTE!!!!!!

LA COSTANTE DI EQUILIBRIO È FUNZIONE DELLA TEMPERATURA

COSTANTE A TEMPERATURA COSTANTE

$$K = f(T)$$

Per ogni sistema in grado di reagire reversibilmente (con una reazione diretta e una inversa), a T costante si raggiunge sempre la stessa composizione di equilibrio, sia partendo dai reagenti che dai prodotti.



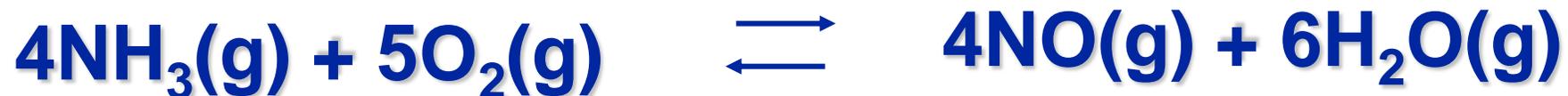
si raggiunge la stessa concentrazione dei reagenti e dei prodotti sia partendo da A e B che partendo da C e D.

In ogni caso **il sistema tende a raggiungere l'equilibrio!!!!**

ESEMPIO: formulare la costante di equilibrio per la reazione di sintesi dell'ammoniaca



ESEMPIO: formulare la costante di equilibrio per la reazione:



Quando le reazioni coinvolgono **specie non gassose** per formulare le costanti di equilibrio si usa una misura della concentrazione.

Per una specie J che fornisce in un solvente liquido una soluzione ideale, **anziché la pressione parziale nell'espressione di K figurerà la molarità [J] relativa alla molarità standard $c^\circ=1\text{molL}^{-1}$**

K andrebbe formulata in funzione del rapporto adimensionale $[J]/c^\circ$ ma è pratica comune scriverla in funzione in termini di [J] soltanto, **interpretando ciascuna [J] come priva di unità di misura**



$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Si è constatato sperimentalmente e giustificato termodinamicamente che **i solidi e i liquidi puri non devono figurare in K**, quindi nella reazione:



$$K = P_{\text{CO}_2}/P^\circ \text{ o pi\`u semplicemente } K = P_{\text{CO}_2}$$

Queste regole empiriche possono essere riassunte introducendo il concetto di attività a_j della sostanza J

sostanza	attività	Forma semplificata
Gas ideale	$a_j = P_j/P^\circ$	$a_j = P_j$
Soluto in soluzioni diluite	$a_j = [J]/c^\circ$	$a_j = [J]$
Solido o liquido puri	$a_j = 1$	$a_j = 1$

N.B. **le attività sono numeri puri privi di dimensioni fisiche**. Nella forma semplificata della costante di equilibrio l'attività corrisponde al valore numerico della pressione in bar o della molarità in moli per litro

La costante di equilibrio di una reazione espressa in funzione delle attività assume la formula generale:



$$K_{eq} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Possiamo considerare le attività grandezze empiriche introdotte per semplificare l'espressione di K

In alcuni casi la costante di equilibrio si denota con il simbolo K_p ad indicare che è espressa in funzione delle pressioni parziali

EQUILIBRIO OMOGENEO: equilibrio chimico in cui reagenti e prodotti si trovano nella stessa fase



EQUILIBRIO ETEREOGENEO: equilibrio chimico in cui reagenti e prodotti si trovano in fasi differenti



ESEMPIO

Formulare la costante di equilibrio per l'equilibrio che si instaura tra l'ossigeno atmosferico e l'ossigeno disciolto in acqua

Alcune reazioni di equilibrio coinvolgono il solvente come reagente o come prodotto. Se la soluzione è molto diluita il cambiamento di concentrazione del solvente dovuto alla reazione è trascurabile. Il solvente si considera come un liquido puro e viene ignorato nell'espressione della K.

per un solvente quasi puro $a_{\text{solvente}} = 1$

Per le reazioni in soluzione: se alla reazione prendono parte composti ionici totalmente dissociati, la costante di equilibrio sarà formulata in rapporto all'equazione ionica netta, utilizzando l'attività di ciascuna specie ionica

ESEMPIO

Formulare la costante di equilibrio della reazione tra nitrato d'argento e idrossido di sodio



CONCLUDENDO: ogni reazione ha la propria caratteristica costante di equilibrio, il cui valore può essere modificato solamente variando la temperatura

lo straordinario risultato empirico è che *a prescindere dalla composizione iniziale della miscela di reazione, la composizione tende a modificarsi fino a quando le attività danno luogo al valore di K caratteristico della reazione in esame e della temperatura.*



La composizione all'equilibrio di una miscela di reazione è descritta dalla costante di equilibrio, che è uguale al rapporto tra il prodotto delle attività dei prodotti e il prodotto delle attività dei reagenti (*tutte le attività sono elevate agli opportuni esponenti deducibili dall'equazione bilanciata*)

Derivazione termodinamica dell'equilibrio

La descrizione che Guldberg e Waage avevano fatto della costante di equilibrio era del tutto empirica ma oggi sappiamo che **la legge dell'azione di massa discende dalla termodinamica.**

Qualunque reazione chimica tende spontaneamente a procedere verso l'equilibrio, ma la direzione della reazione dipende dalla composizione della miscela reattiva.

A temperatura costante:

- La miscela reattiva non ha ancora formato una quantità di prodotti sufficiente a raggiungere l'equilibrio, il verso della trasformazione spontanea è in direzione della formazione dei prodotti e **$\Delta G < 0$**
- Quando nella miscela reattiva i prodotti sono presenti in eccesso, sarà spontanea la reazione inversa e **$\Delta G > 0$**
- Quando la reazione si trova all'equilibrio, essa non tende più a svolgersi né in un verso né nell'altro e **$\Delta G = 0$**

Derivazione termodinamica dell'equilibrio

L'energia libera di reazione in un particolare momento della trasformazione è data dalla differenza tra l'energia libera molare dei prodotti e quella dei reagenti *alla pressione parziale o alla concentrazione che essi assumono in quel punto* ponderata dai coefficienti stechiometrici.

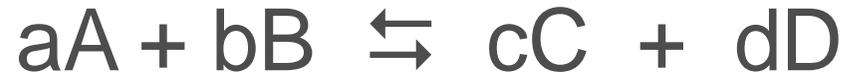


$$\Delta G_r = \sum pG_{\text{prodotti}} - \sum rG_{\text{reagenti}}$$

IMPORTANTE: l'energia libera di reazione ΔG_r che varia nel corso della reazione con il modificarsi della composizione della miscela di reazione non deve essere confusa con l'energia libera standard di reazione ΔG_r° che non cambia nel corso della reazione.

$$\Delta G^\circ = \sum p\Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum r\Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$$

Derivazione termodinamica dell'equilibrio



$$\Delta G_r = \sum pG_{\text{prodotti}} - \sum rG_{\text{reagenti}}$$

Energia libera molare

$$G_m(J) = G_m^\circ(J) + RT \ln a_J$$

$$\Delta G_r = cG_m(C) + dG_m(D) - aG_m(A) - bG_m(B)$$

sostituendo $G_m(i) = G_m^\circ(i) + RT \ln a_i$

a = attività **per un gas ideale** $a_A = P_A$

per una soluzione ideale $a_A = [A]$

Siamo ora pronti a calcolare ΔG in un qualsiasi momento della reazione sulla base della composizione della miscela di reazione in quel determinato istante

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln(a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)$$

$Q = (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)$ **quoziente di reazione non all'equilibrio**

$K = (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)$ **costante di equilibrio**

non all'equilibrio

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

Nell'espressione di Q le attività si riferiscono ad un momento **qualunque** della reazione

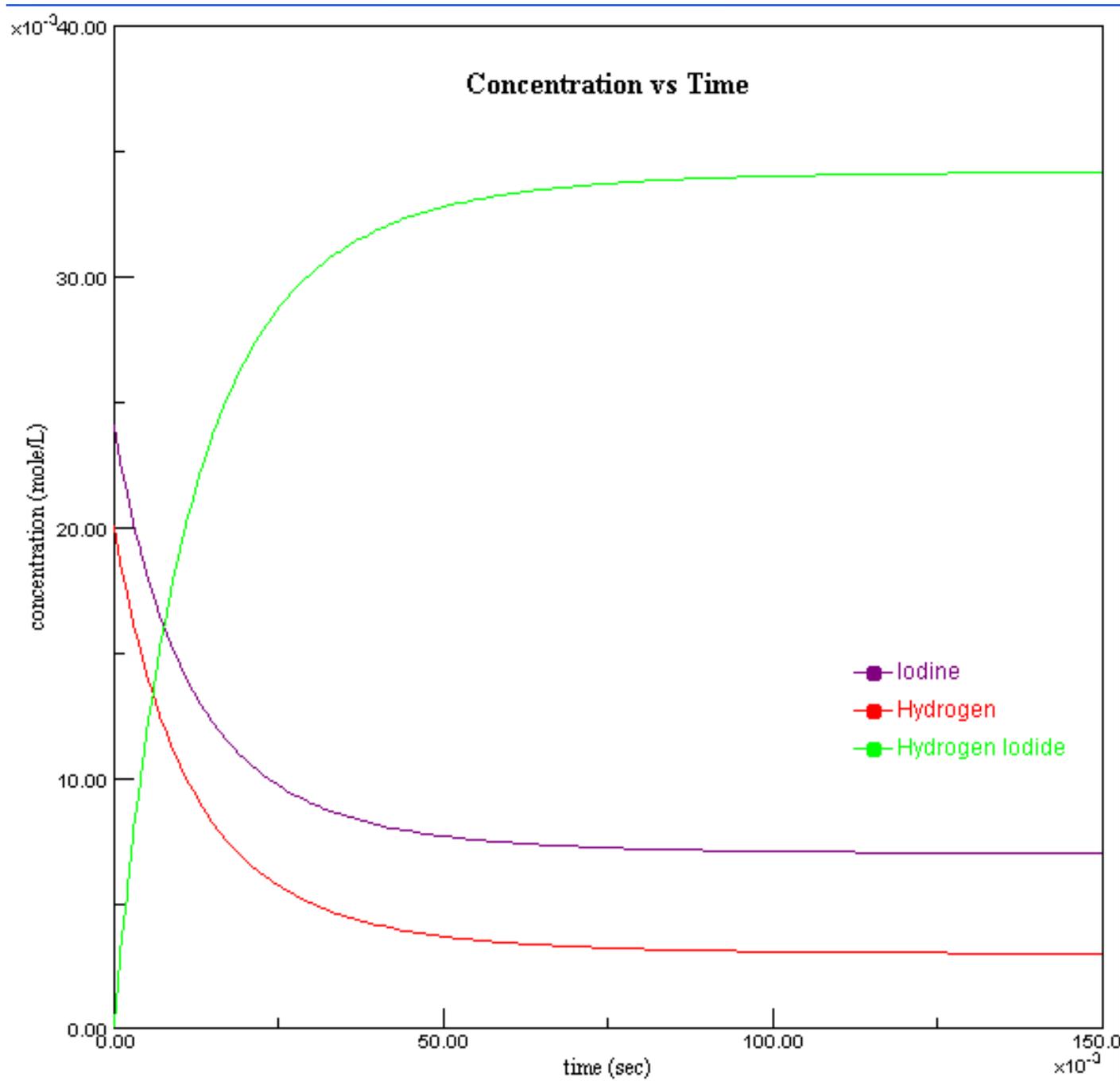
ESEMPIO: Calcolo dell'energia libera di reazione sulla base del quoziente di reazione

A 25°C l'energia libera molare standard per la reazione:



è $\Delta G^\circ_r = -141,74 \text{ kJmol}^{-1}$.

- 1) Quale sarà l'energia libera quando la pressione parziale di ciascun gas sia 100bar?
- 2) Quale sarebbe, in tali condizioni il verso di svolgimento spontaneo della reazione?



non all'equilibrio

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

all'equilibrio

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln(a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b) = 0$$

$$K = (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b) \quad \text{costante di equilibrio}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln K = 0$$

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

Per gas ideali

$$Q = (P_C^c P_D^d / P_A^a P_B^b)$$

$$K_p = (P_C^c P_D^d / P_A^a P_B^b)$$

Per soluzioni ideali

$$Q = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

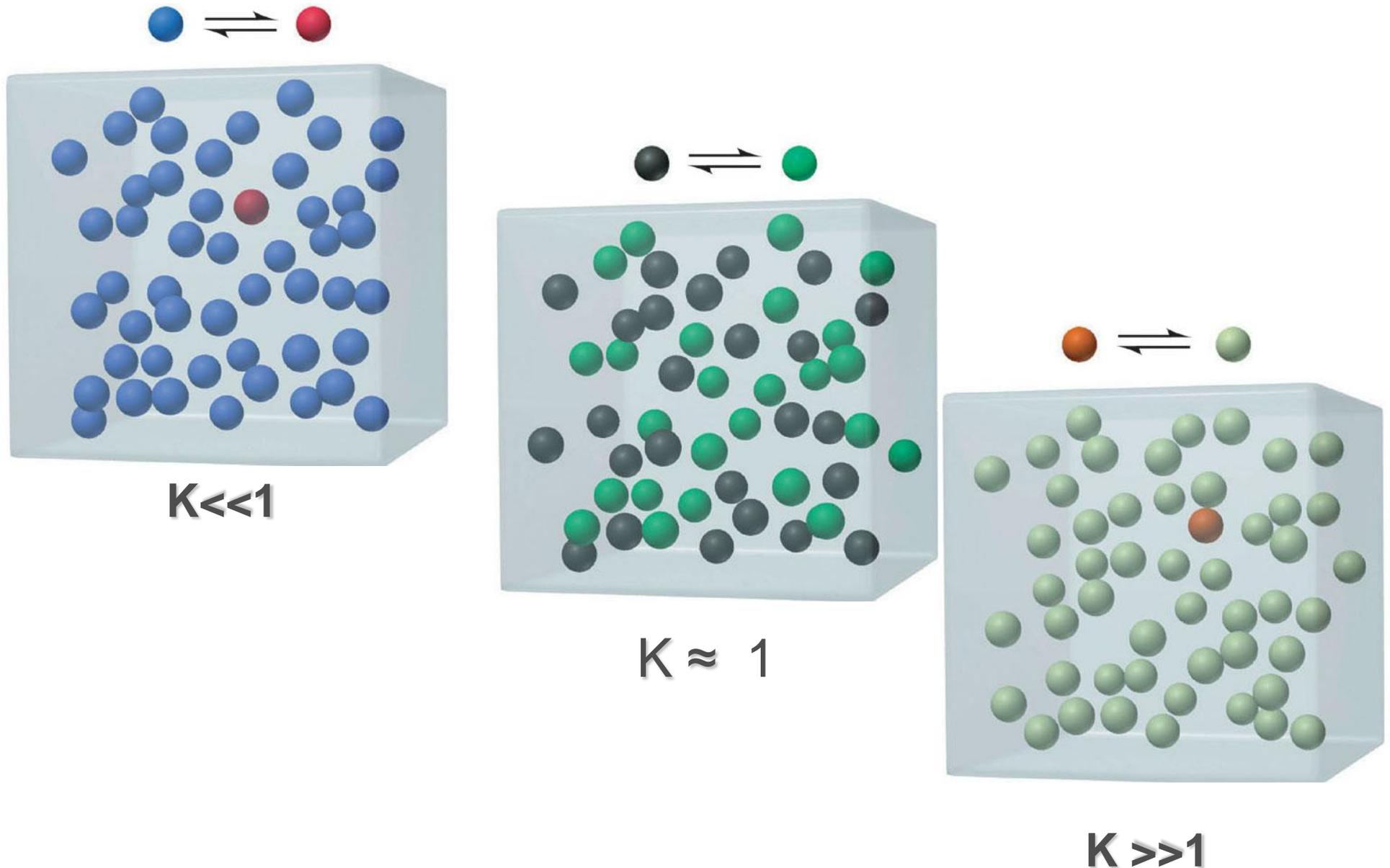
$$K_c = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

$$\Delta G^{\circ}_r = - RT \ln K$$

- Se $\Delta G^{\circ}_r < 0$ $\ln K$ deve essere positivo quindi $K > 1$:
all'equilibrio sono favoriti i prodotti
- Se $\Delta G^{\circ}_r > 0$ $\ln K$ deve essere negativo quindi $K < 1$:
all'equilibrio sono favoriti i reagenti

Come posso utilizzare queste equazioni?

a) Indicazione della posizione dell'equilibrio



K_c o $K_p \gg 1$ favoriti i prodotti



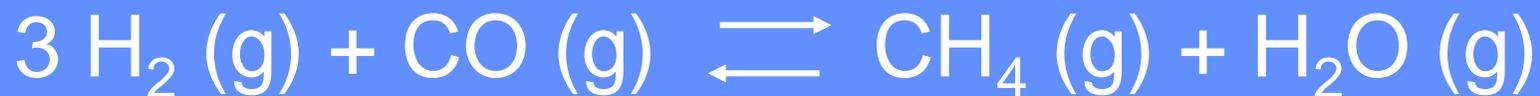
$$K_p = 1,4 \cdot 10^{83} (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

K_c o $K_p \ll 1$ favoriti i reagenti



$$K_p = 5,2 \cdot 10^{-31} (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

K_c o $K_p \cong 1$ non favoriti nè reagenti nè prodotti



$$K_p = 5,8 (630 \text{ }^\circ\text{C})$$

ESEMPIO: deduzione del valore di K dall'energia libera standard di reazione

L'energia libera standard di reazione relativa a:



è $1,70\text{kJmol}^{-1}$ a 25°C .

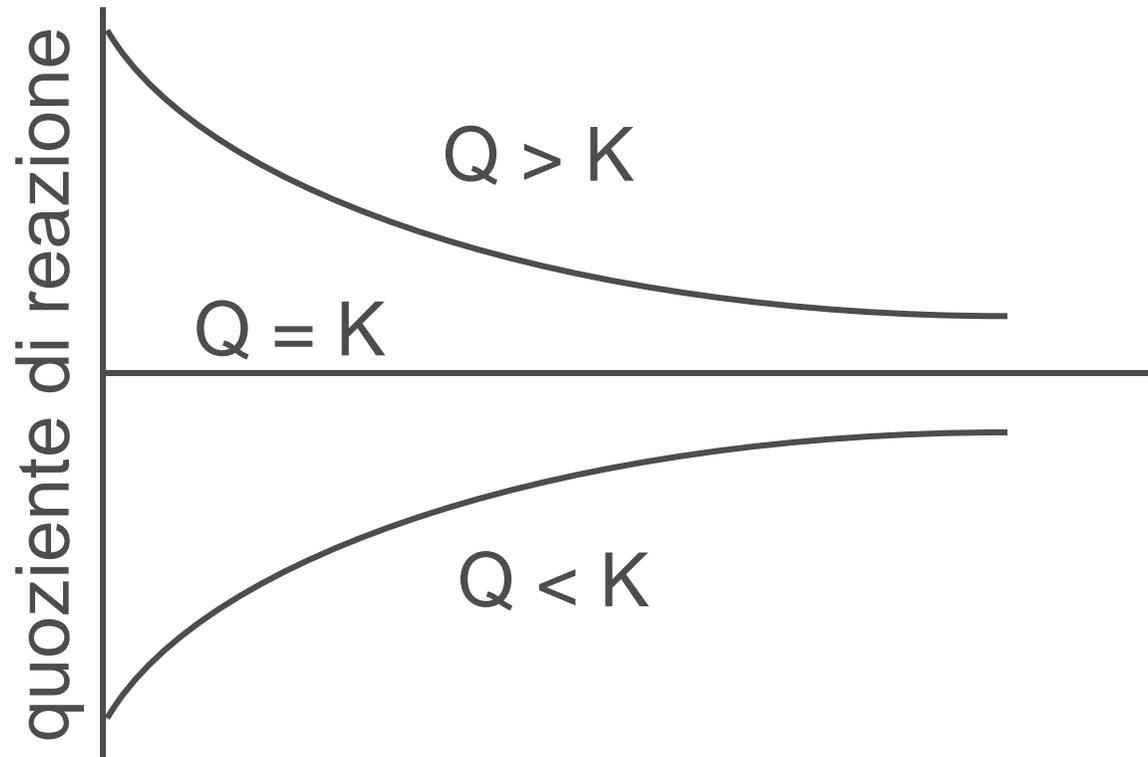
Calcolare la costante di equilibrio.

b) Previsione della direzione di una reazione non all'equilibrio



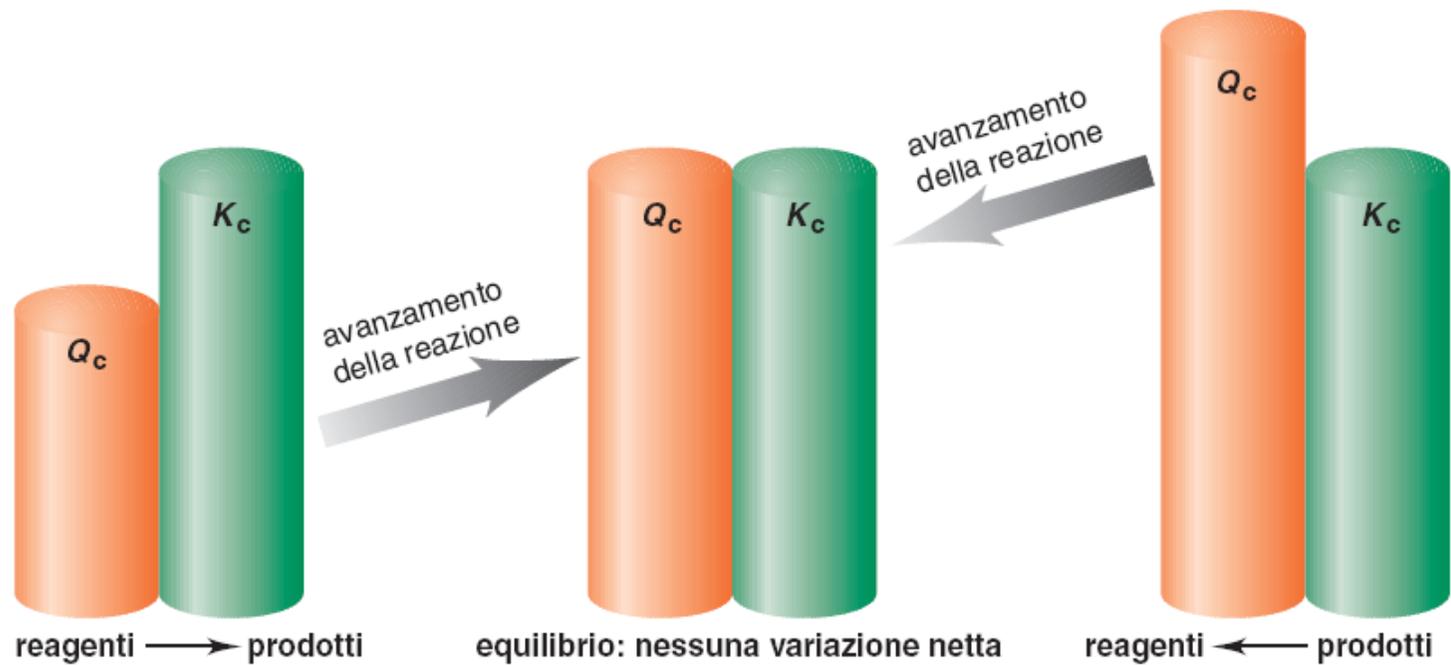
$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Q = quoziente di reazione



- $Q > K$ la reazione procede verso sinistra
- $Q < K$ la reazione procede verso destra
- $Q = K$ la miscela della reazione è all'equilibrio

Figura 16.5 Direzione della reazione e valori relativi di Q e K . Quando Q_c è minore di K_c , il sistema in equilibrio si sposta verso destra, cioè, verso i prodotti. Quando Q_c è maggiore di K_c , il sistema in equilibrio si sposta verso sinistra. Entrambi gli spostamenti proseguono finché non è $Q_c = K_c$. Si noti che il valore di K_c rimane continuamente costante.



b) Previsione della direzione di una reazione non all'equilibrio

A 500K l'energia libera standard di reazione per



è $\Delta G^\circ_r = -21,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Qual è il valore di ΔG_r a 500K se le pressioni parziali dei gas sono $P_{\text{H}_2} = 0,06$ bar, $P_{\text{I}_2} = 0,02$ bar e $P_{\text{HI}} = 1,5$ bar? Qual è il verso di svolgimento spontaneo della reazione?

Il valore della costante di equilibrio ci dice:

- Se all'equilibrio abbiamo una concentrazione alta o bassa di prodotti
- Qual è il verso di svolgimento di una miscela reattiva di qualsiasi composizione

Vedremo ora come si può esprimere la costante di equilibrio in funzione delle concentrazioni o delle pressioni parziali e come ricavare informazioni quantitative circa la composizione di equilibrio di una miscela di reazione

Costanti di equilibrio K_p e K_c

EQUILIBRIO OMOGENEO IN FASE LIQUIDA

Quando tutti i reagenti sono in soluzione si usano le concentrazioni espresse in molarità M:

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

EQUILIBRIO OMOGENEO IN FASE GASSOSA

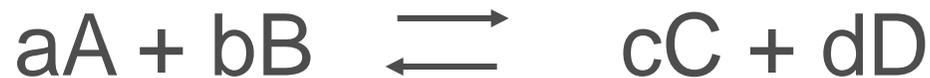
Quando tutti i reagenti sono in fase gassosa si usano le pressioni parziali P_i :

$$K_{eq} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Sperimentalmente siamo liberi di riportare la costante di equilibrio delle reazioni gassose come K_p o K_c , bisogna però tener presente che **i calcoli relativi alla costante di equilibrio sulla base dei dati termodinamici forniscono K_p .**

Se abbiamo bisogno di utilizzare K_c , dopo aver calcolato K_p da dati termodinamici, dobbiamo saper passare da una costante all'altra

Relazione fra K_c e K_p



$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad P = \frac{nRT}{V} = cRT = [] RT$$

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = \\ &= \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{c+d-a-b} = K_c (RT)^{\Delta\nu} \end{aligned}$$

N.B. assumiamo che i gas abbiano comportamento ideale!

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{c+d-a-b}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{c+d-a-b}}$$

ESEMPIO: a 400°C la costante di equilibrio per

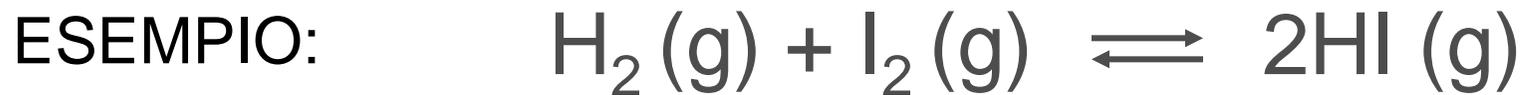


è $3,1 \times 10^4$. Che valore avrà K_c ?

Le costanti di equilibrio si riferiscono alle equazioni chimiche formulate con i minimi numeri interi come coefficienti stechiometrici



Se si variano i coefficienti stechiometrici (ad esempio moltiplicandoli per un certo fattore) la costante di equilibrio deve corrispondere alla variazione.



$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 54$$

Riscrivendo l'equazione chimica moltiplicata per due la costante di equilibrio diventa:



In generale:

- moltiplicando l'equazione chimica per n , si eleva la K (o la K_c) alla n^{ima}

$$K = \frac{[\text{HI}]^4}{[\text{H}_2]^2[\text{I}_2]^2} = 54^2 = 2,9 \times 10^3$$

Supponiamo di considerare l'equazione inversa:



Questa equazione descrive il medesimo equilibrio ma la costante di equilibrio della reazione sarà

$$K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

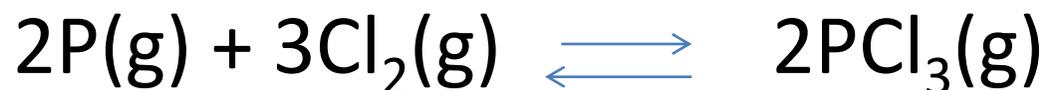
In generale:

La costante di equilibrio formulata per un certo verso di svolgimento della reazione è il reciproco di quella relativa al verso contrario

È utile sapere che: è importante specificare l'equazione chimica alla quale si riferisce la costante di equilibrio

Una equazione chimica è esprimibile come somma di due o più equazioni

- la costante di equilibrio della reazione complessiva coincide con il prodotto di quelle delle reazioni componenti



avendo utilizzato due volte la seconda reazione nell'ambito della somma, la sua costante di equilibrio compare due volte nel prodotto.

Utilizzo delle costanti di equilibrio

Il fondamento concettuale: la composizione di una miscela di reazione tende a modificarsi fino a quando le pressioni parziali o le concentrazioni molari non risultino tali che $Q=K$ o $Q_c=K_c$.

Il procedimento:

Fase1 si formula l'equazione chimica bilanciata della reazione di equilibrio e la corrispondente espressione della costante di equilibrio. A questo punto è conveniente costruire una **TABELLA DI EQUILIBRIO**

	specie 1	specie2	specie3
Composizione iniziale				
Variazione di composizione				
Composizione finale				

Nella prima riga compare la composizione iniziale (pressioni parziali o concentrazione molare) specie per specie tralasciando i solidi e i liquidi puri omettendo le unità di misura

Fase 2 si scrivono nella seconda riga le variazioni di composizione necessarie affinché la reazione si ponga all'equilibrio. Se non si conoscono le variazioni le si formula come x o multiplo di x poi si applica la stechiometria della reazione bilanciata per esprimere le altre variazioni in funzione di x

Fase 3 si scrive nella terza riga la composizione di equilibrio aggiungendo al valore iniziale di ciascuna sostanza (Fase 1) la variazione formulata nella Fase 2.

Fase 4 si applica l'equazione della costante di equilibrio per determinare il valore di x , la pressione parziale o la concentrazione molare incognita all'equilibrio

È utile sapere che è sempre bene verificare la correttezza del risultato introducendo in K la composizione di equilibrio ottenuta

Calcolare la composizione di equilibrio con approssimazione

Azoto e ossigeno reagiscono dando l'ossido di diazoto. Si supponga di introdurre in un recipiente di 10,0 L una miscela di 0,482 moli di N_2 , 0,933 mol di O_2 per formare N_2O a 800K quando $K = 3.2 \times 10^{-28}$ per la reazione:



Si calcoli la pressione parziale dei gas per la miscela all'equilibrio

Previsione: poiché la costante di equilibrio è molto piccola ci si attende che l'equilibrio si instauri non appena si sia formata una piccolissima quantità di prodotto

conseguentemente

Si può supporre x trascurabile in addizione o in sottrazione alla composizione iniziale. Quando x compare da solo si lascia immutato.

In generale si può effettuare l'approssimazione quando $x < 0,05$ del valore iniziale. Al termine del calcolo è opportuno verificare che il valore di x calcolato sia effettivamente più piccolo di circa il 5% dei valori iniziali. In caso contrario occorre risolvere l'equazione senza ricorrere ad approssimazioni

Calcolare la costante di equilibrio senza approssimare

Si supponga di introdurre 3,12 g di PCl_5 in un recipiente del volume di 500 mL e di lasciare che il campione raggiunga l'equilibrio con i propri prodotti di decomposizione tricloruro di fosforo e cloro a 250°C quando $K = 78,3$ per la reazione



A 250°C tutte e tre le sostanze sono allo stato gassoso. Si determini la composizione della miscela di equilibrio.

Previsione: poiché la costante di equilibrio non è molto piccola ci si attende che all'equilibrio le pressioni parziali di reagenti e prodotti siano simili, quindi non si può ricorrere ad approssimazioni.

La risposta degli equilibri al mutamento delle condizioni

- La **natura dinamica degli equilibri** fa sì che essi rispondano al cambiamento delle condizioni nelle quali si svolge la reazione
- Se si perturba un equilibrio **aggiungendo o sottraendo un reagente**, il valore di ΔG viene alterato e la composizione evolve fino a quando $\Delta G=0$ di nuovo
- La composizione si può modificare anche in risposta ad un **cambiamento della pressione o della temperatura**

IMPORTANTE!!!!!!

Quando un sistema raggiunge l'equilibrio non possono più avvenire variazioni della sua composizione a meno che non si perturbi dall'esterno tale equilibrio.

PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE O DI LE CHATELIER

Quando un sistema chimico in equilibrio viene perturbato, esso ritorna all'equilibrio subendo una reazione netta che riduce l'effetto della perturbazione.

PRINCIPIO DI LE CHATELIER: aggiunta e sottrazione di reagenti

Consideriamo la reazione di sintesi dell'ammoniaca:



Se una volta raggiunto l'equilibrio **immettiamo nel reattore altro idrogeno**, secondo il principio di Le Chatelier l'aumento del numero di molecole di idrogeno ($Q < K$) tenderà ad essere compensato dalla loro reazione con l'azoto che porta alla formazione dell'ammoniaca.

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

Cosa succede se
aggiungiamo
ammoniaca?

IMPORTANTE:

K è una costante che non può essere modificata dal cambiamento delle concentrazioni, a mutare è il valore di Q e sempre in modo tale da riportarsi vicino a quello di K

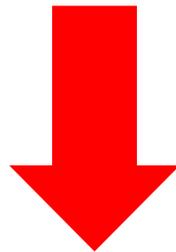
ESEMPIO:



prevedere l'effetto che avrebbe sulle concentrazioni all'equilibrio: a) l'aggiunta di N_2
b) la sottrazione di NH_3 , c) la sottrazione di H_2O

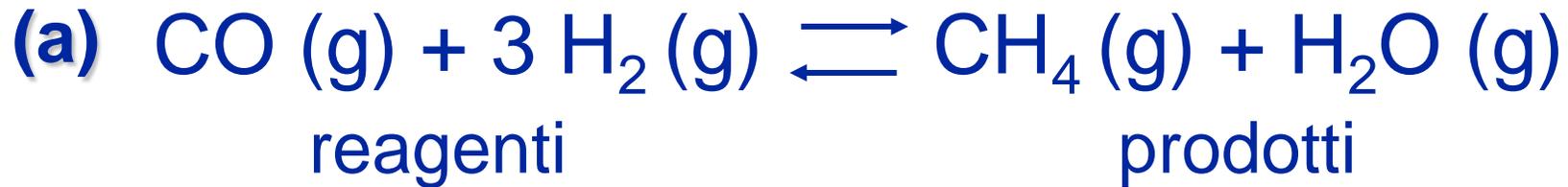
Osservazione: il principio di Le Chatelier indica un modo per far sì che la reazione continui a generare il prodotto desiderato:

Allontanando i prodotti dalla miscela di reazione essi verranno continuamente generati nel tentativo di ripristinare l'equilibrio



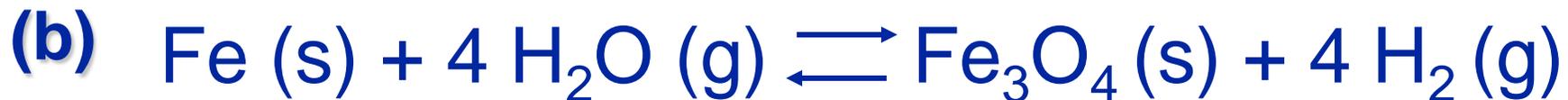
La reazione potenzialmente può andare a completezza

Riflettiamo: supponiamo che uno dei prodotti della reazione di equilibrio sia un solido puro. Come reagirebbe l'equilibrio se parte del solido fosse rimosso dall'ambiente di reazione? Come reagirebbe se fosse completamente eliminato?



$$K_c = \frac{[\text{CH}_4(\text{g})][\text{H}_2\text{O}(\text{g})]}{[\text{CO}(\text{g})][\text{H}_2(\text{g})]^3}$$

Spostamento equilibrio	Δc reagenti	Δc prodotti
Verso destra	Aumento	Diminuzione
Verso sinistra	Diminuzione	Aumento



$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Per qualsiasi aggiunta di Fe
a T cost. Q non varia

ESEMPIO: calcolo della composizione di equilibrio dopo aver aggiunto un reagente

Si supponga di perturbare la miscela di equilibrio per la reazione



presa in esame nell'esempio precedente aggiungendo 0,0100 mol di $\text{Cl}_2(\text{g})$ nel recipiente (del volume di 500 mL) lasciando poi che il sistema si riporti in equilibrio. Si ricalcoli la nuova composizione di equilibrio della miscela di reazione.

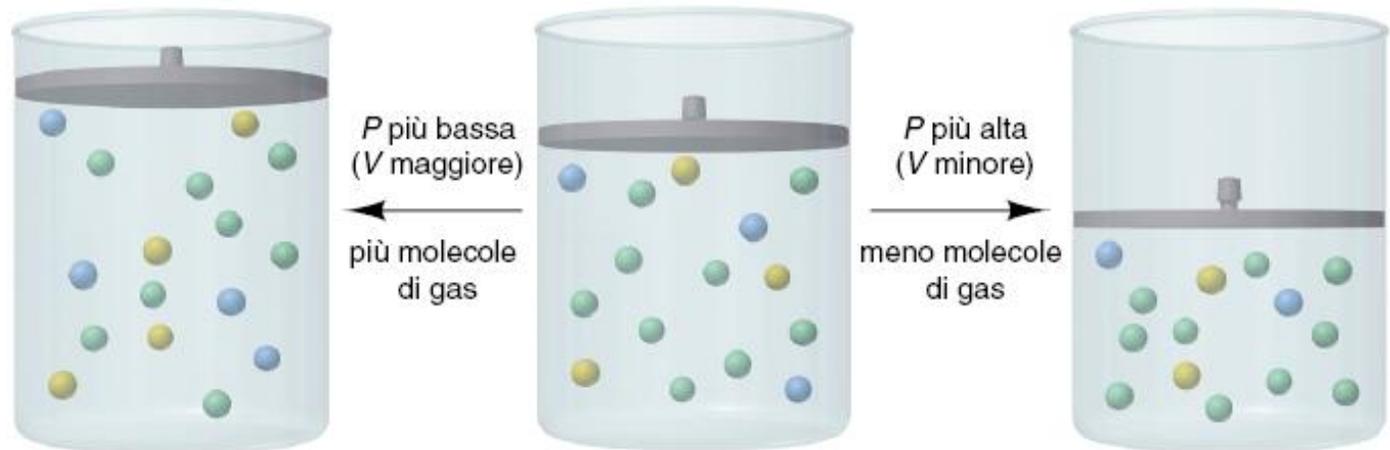
Previsione: poiché è stato aggiunto un prodotto, ci si aspetta che la reazione risponda producendo più reagenti

Applicazione del principio di Le Chatelier per variazioni di pressione

Figura 16.8 L'effetto della pressione (del volume) su un sistema in equilibrio. Il sistema di gas (in centro) è in equilibrio. Per la reazione



un aumento della pressione (a destra) diminuisce il volume, quindi la reazione si sposta verso destra per produrre un minor numero di molecole. Una diminuzione della pressione (a sinistra) aumenta il volume, quindi la reazione si sposta verso sinistra per produrre un maggior numero di molecole.



IMPORTANTE

$$\Delta v = \sum v \text{ (prodotti)} - \sum v \text{ (reagenti)}$$



$$\Delta \nu = 2 - 1 = 1$$

Aumento di P ← - - -

Diminuzione di P - - - →



$$\Delta \nu = 2 - 2 = 0$$

Nessuna influenza di P

Applicazione del principio di Le Chatelier per **variazioni di temperatura**

processo esotermico = ad un aumento di T
corrisponde una diminuzione di K
La reazione è sfavorita da un aumento di T

processo endotermico = ad un aumento di T
corrisponde un aumento del valore di K
La reazione è favorita da un aumento di T

Dipendenza della costante di equilibrio da T

IMPORTANTE!!!!!!

LA COSTANTE DI EQUILIBRIO È FUNZIONE
DELLA TEMPERATURA

$$K = f(T)$$

È COSTANTE A TEMPERATURA COSTANTE

In generale:

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

$$\ln K = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R$$

Data una reazione a due diverse temperature T_1 e T_2 :

$$\Delta G^\circ_1 = -RT_1 \ln K_1$$

$$\Delta G^\circ_2 = -RT_2 \ln K_2$$

$$\ln K_1 = -\Delta G^\circ_1 / RT_1$$

$$\ln K_2 = -\Delta G^\circ_2 / RT_2$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = [-\Delta G^\circ_1 / RT_1] - [-\Delta G^\circ_2 / RT_2]$$

$$\ln(K_1 / K_2) = -1/R [(\Delta G^\circ_1 / T_1) - (\Delta G^\circ_2 / T_2)]$$

$$\Delta G^{\circ}_r = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\ln(K_1 / K_2) = -1/R[(\Delta H^{\circ}_1/T_1 - \Delta S^{\circ}_1) - (\Delta H^{\circ}_2/T_2 - \Delta S^{\circ}_2)]$$

Se ΔT piccolo $\Delta H^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ}_2$ e $\Delta S^{\circ}_1 = \Delta S^{\circ}_2$

$$\ln(K_1 / K_2) = -1/R[(\Delta H^{\circ}/T_1 - \Delta H^{\circ}/T_2)]$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{\underline{\underline{Equazione di van't Hoff}}}$$

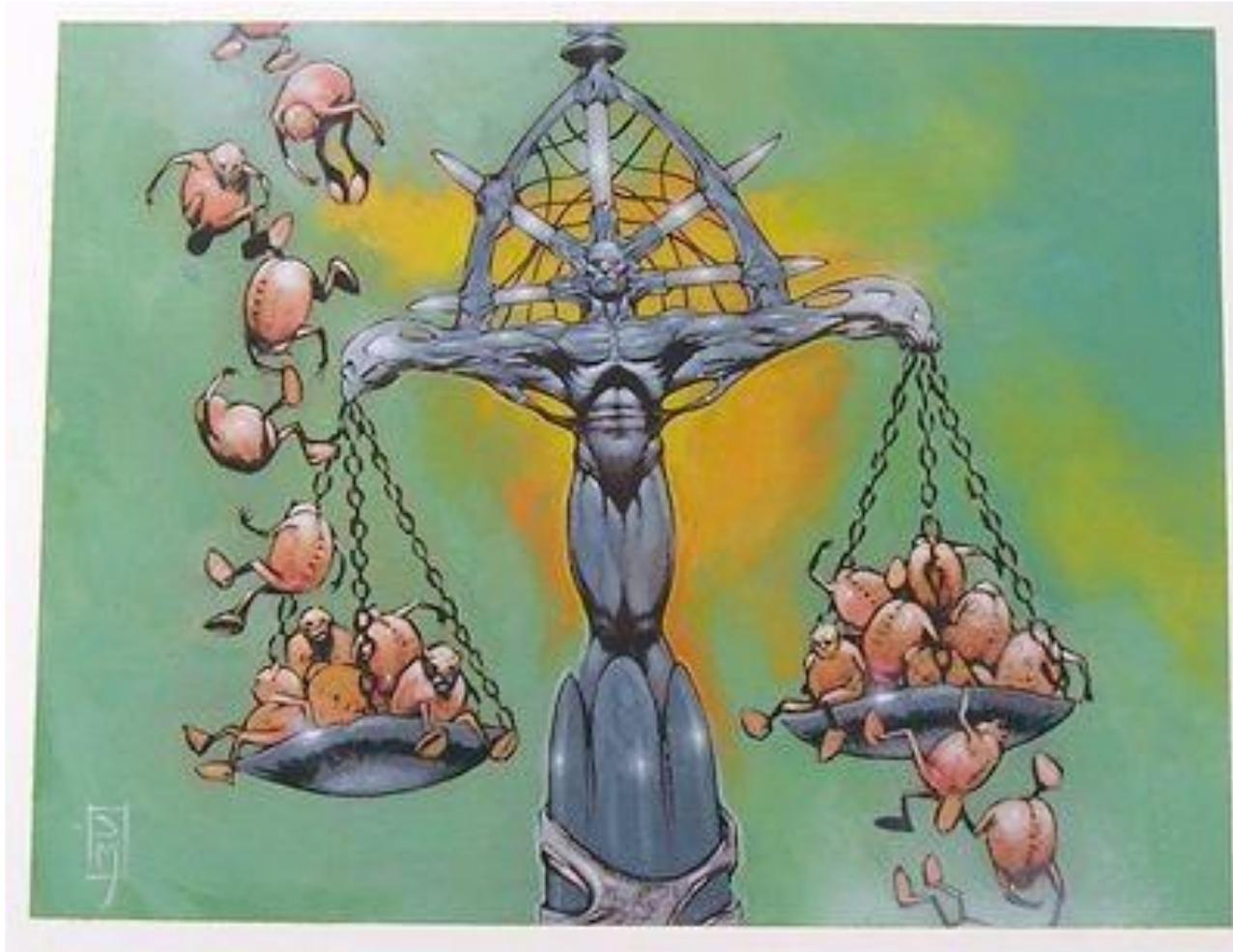
R = costante universale dei gas = 8,314 J/mol K

Tabella 16.4 Effetto di varie perturbazioni su un sistema in equilibrio

Perturbazione	Verso netto della reazione	Effetto sul valore di K
concentrazione		
aumento di [reagente]	verso la formazione di prodotto	nessuno
diminuzione di [reagente]	verso la formazione di reagente	nessuno
aumento di [prodotto]	verso la formazione di reagente	nessuno
diminuzione di [prodotto]	verso la formazione di prodotto	nessuno
pressione		
aumento di P (diminuzione di V)	verso la formazione di meno moli di gas	nessuno
diminuzione di P (aumento di V)	verso la formazione di più moli di gas	nessuno
aumento di P (aggiunta di gas inerte, nessuna variazione di V)	nessuno; concentrazione invariata	nessuno
temperatura		
aumento di T	verso l'assorbimento di calore	aumenta se $\Delta H_r^0 > 0$ diminuisce se $\Delta H_r^0 < 0$
diminuzione di T	verso il rilascio di calore	aumenta se $\Delta H_r^0 < 0$ diminuisce se $\Delta H_r^0 > 0$
aggiunta di catalizzatore	nessuno; l'equilibrio è raggiunto più rapidamente; le velocità delle reazioni diretta e inversa aumentano in uguale misura	nessuno

Le abilità che dovrete avere appreso

1. Distinguere gli equilibri omogenei da quelli eterogenei e formulare le costanti di equilibrio di entrambi i tipi di reazione sulla base dell'equazione bilanciata
2. Determinare l'energia libera di reazione sulla base del quoziente di reazione
3. Calcolare la costante di equilibrio in base all'energia standard di reazione
4. Calcolare la costante di equilibrio in base all'energia libera standard di reazione
5. Calcolare le concentrazioni all'equilibrio servendosi di una tabella dell'equilibrio
6. Prevedere il verso di svolgimento di una reazione date K e le concentrazioni di reagenti e prodotti
7. Calcolare l'effetto che l'inversione della reazione o la moltiplicazione dell'equazione chimica per un certo fattore hanno su K
8. Usare il principio di Le Chatelier per prevedere come influisce sulla composizione dell'equilibrio di una miscela di reazione l'aggiunta o l'allontanamento dei reagenti, la compressione o l'espansione della miscela, il cambiamento di temperatura.



A more sinister impression of
equilibrium;
we hope this will not be your nightmare!