

EQUILIBRIO CHIMICO

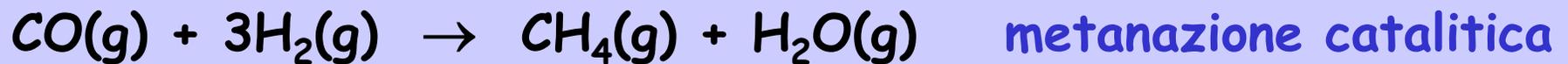
Abbiamo fino ad ora considerato reazioni che vanno totalmente a compimento, come, ad esempio:



Se mescoliamo due moli di H_2 ed una mole di O_2 alla fine della reazione si ottengono due moli di H_2O mentre sia l'idrogeno che l'ossigeno scompaiono completamente.

Esistono però delle reazioni chimiche che si arrestano prima di giungere a compimento.

Tale reazioni sono dette **reversibili** e sono caratterizzate dal fatto che è possibile non solo la reazione diretta dai reagenti ai prodotti ma anche quella inversa dai prodotti ai reagenti.



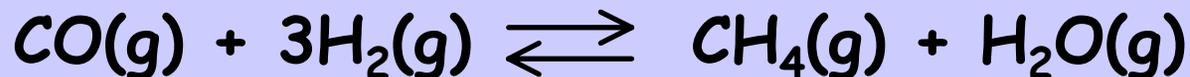


La conseguenza è che, sia nel caso che mettiamo solo i reagenti, che nel caso in cui mettiamo solo i prodotti, nel recipiente di reazione, dopo un certo periodo di tempo si ha la formazione di una miscela di reagenti e prodotti in concentrazioni definite e costanti nel tempo.

Si dice che la miscela di reazione ha raggiunto **l'equilibrio chimico**.

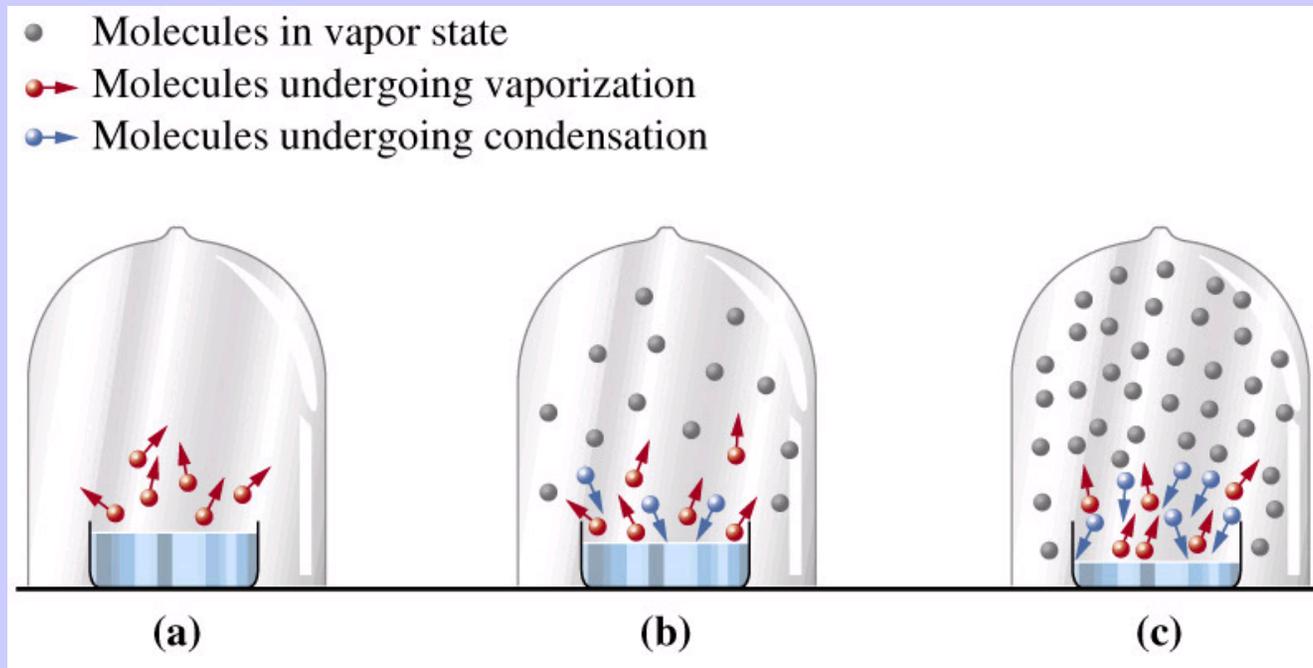
Tale situazione è un **equilibrio dinamico**: la reazione diretta e quella inversa continuano ad avvenire con velocità uguali.

Reazioni di questo tipo sono scritte con una doppia freccia:

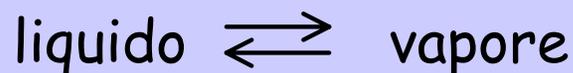


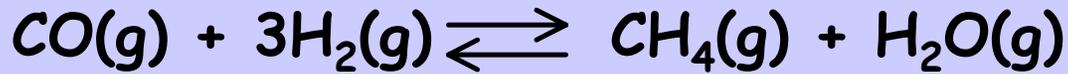
Le transizioni di fase, anche se non prevedono la trasformazione Alcuni composti (reagenti) in altri (prodotti), possono essere considerate come reazioni reversibili.

Es. Liquido in equilibrio con il suo vapore.

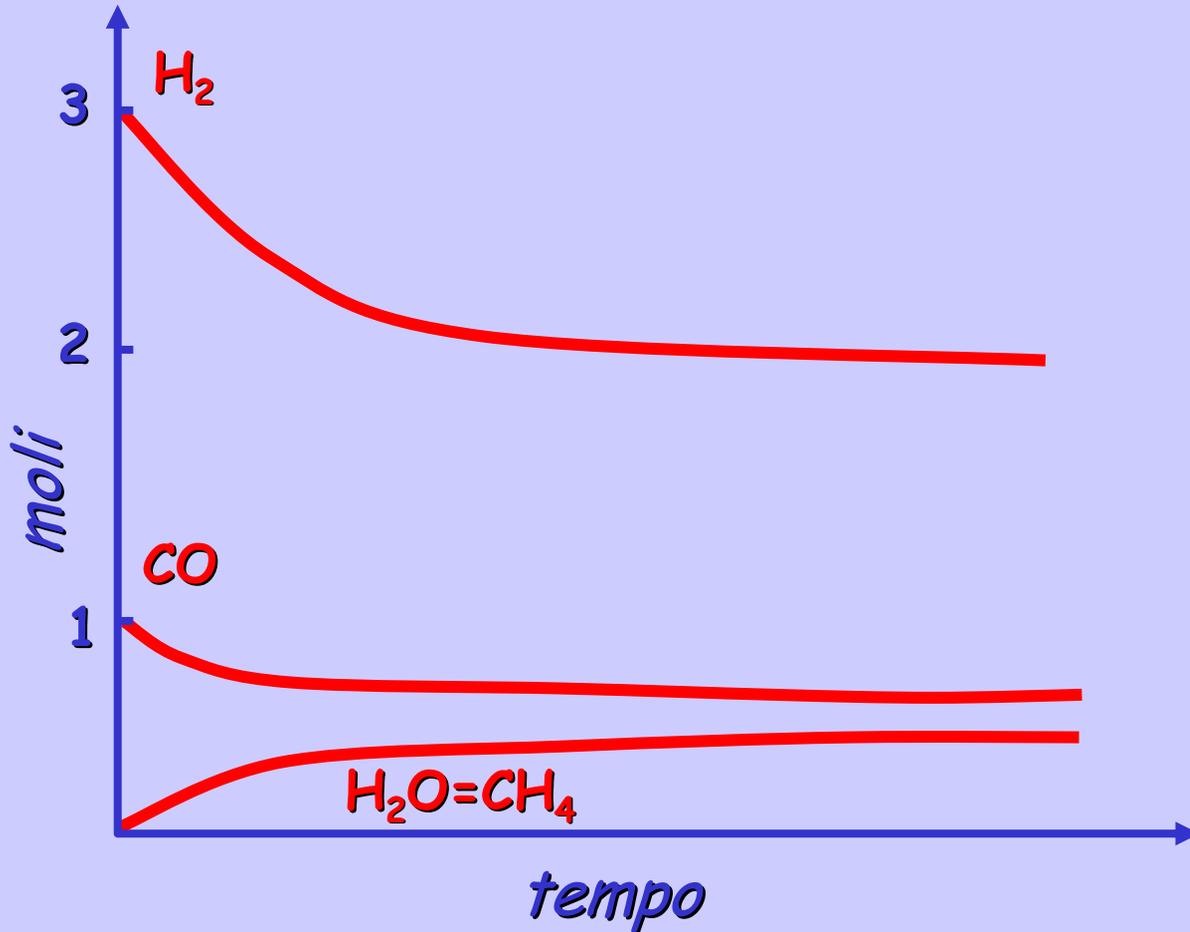


Quando la velocità di condensazione diventa uguale alla velocità di evaporazione si raggiunge uno stato di equilibrio dinamico.

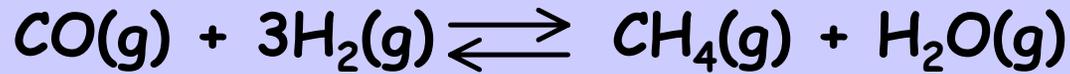




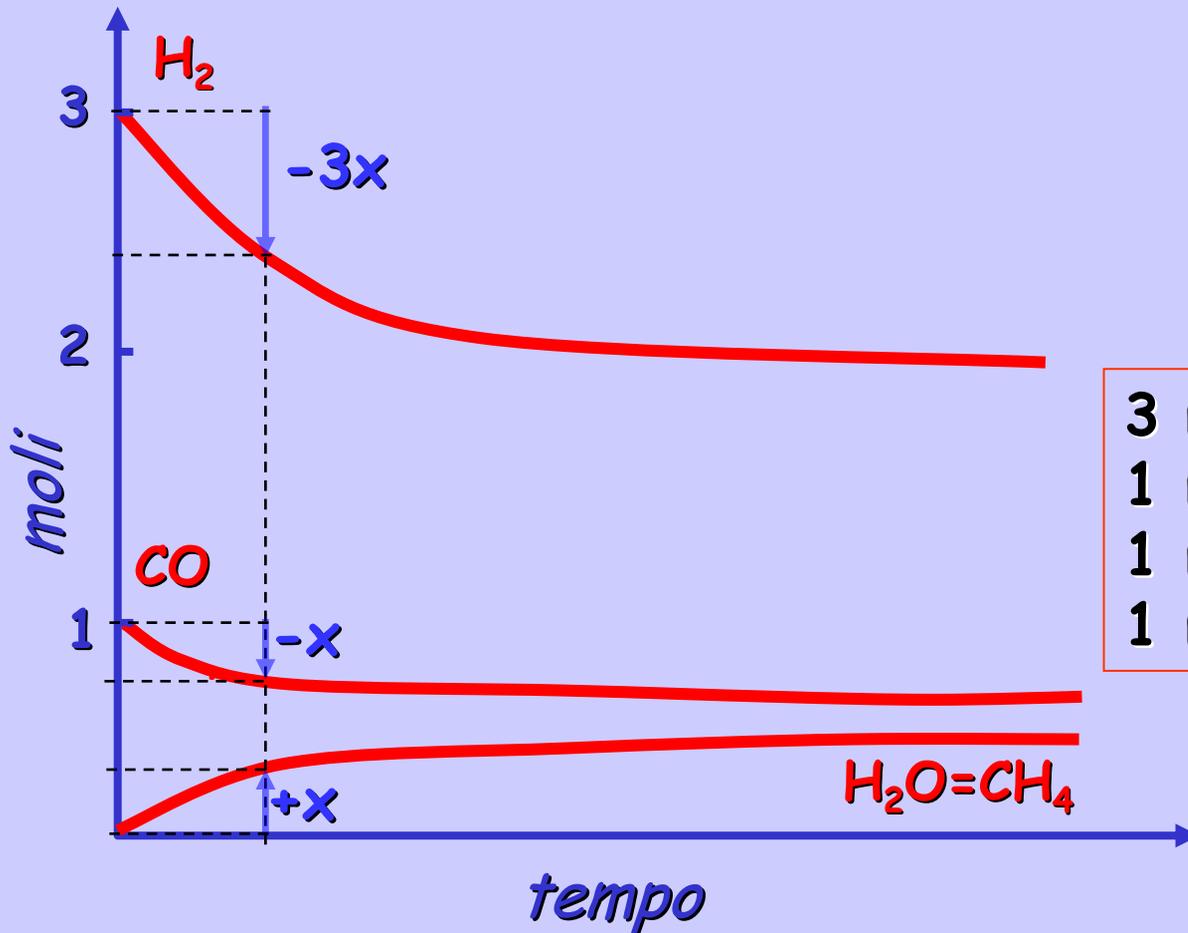
Per questa reazione supponiamo di introdurre in un recipiente 1 mole di CO e 3 moli di H₂ e di seguire la variazione temporale del numero di moli dei vari composti.



Inizialmente si ha una diminuzione dei reagenti e un aumento dei prodotti, ma dopo un certo periodo di tempo le moli (e quindi anche le concentrazioni) di tutti i componenti raggiungono dei valori costanti.



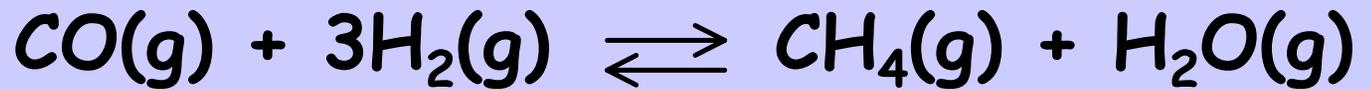
La diminuzione delle moli dei reagenti e gli aumenti delle moli di prodotti sono vincolate dai rapporti stechiometrici.



3 moli H_2 scomparse =
1 mole CO scomparsa =
1 mole CH_4 formata =
1 mole H_2O formata

Determinando la quantità di uno dei reagenti o dei prodotti all'equilibrio possiamo determinare la quantità di tutti gli altri componenti all'equilibrio.

Ritornando ad esempio al caso in cui introduciamo in un recipiente 1 mole di CO e 3 moli di H_2 , è possibile scrivere la seguente tabella dei numeri di moli iniziali e all'equilibrio facendo uso dei coefficienti stechiometrici per legare fra di loro le variazioni dei numeri di moli:



*moli
all'inizio*

1,0

3,0

0

0

variazioni

-x

-3x

+x

+x

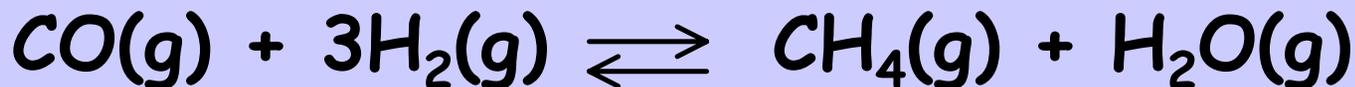
*moli
all'equilibrio*

1,0-x

3,0-3x

x

x



*moli
all'inizio*

1,0 **3,0** **0** **0**

variazioni

-x **-3x** **+x** **+x**

*moli
all'equilibrio*

1,0-x **3,0-3x** **x** **x**

Se, per esempio, sappiamo che all'equilibrio le moli di CO sono 0,613:

$$1,0 - x = 0,613 \quad x = 0,387$$

$$\text{moli CH}_4 = \text{moli H}_2\text{O} = x = 0,387$$

$$\text{moli H}_2 = 3,0 - 3x = 1,839$$

Costante di equilibrio

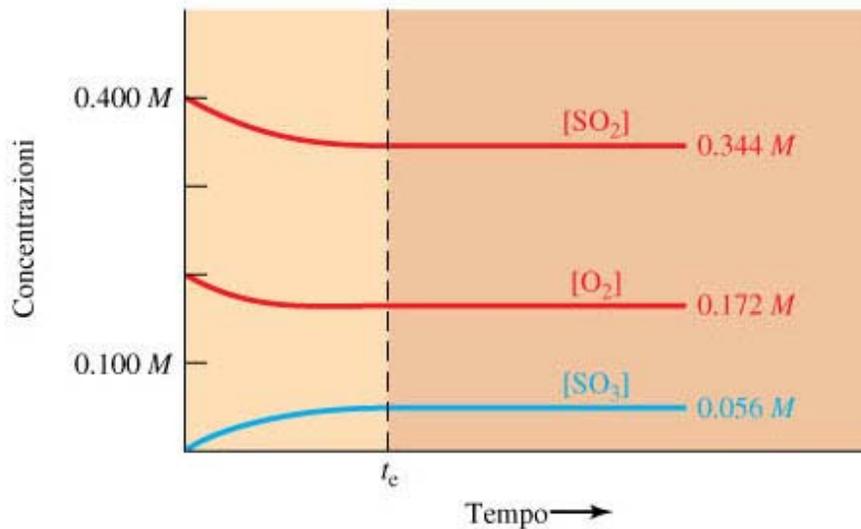
Uno stato di equilibrio è sempre raggiunto qualsiasi sia la composizione iniziale della miscela (purchè le quantità delle sostanze iniziali siano sufficienti per raggiungere l'equilibrio).
Ad esempio per la reazione seguente:



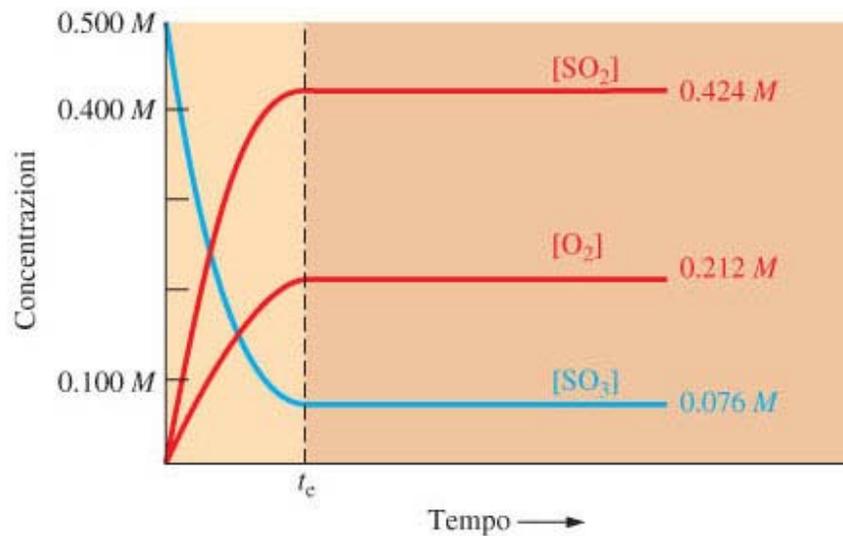
Immaginiamo di partire dalle due seguenti condizioni:

- 0,4 moli di SO_2 e 0,2 di O_2
- 0,5 moli di SO_3

In entrambi i casi dopo un certo tempo si raggiunge una condizione di equilibrio in cui sono presenti SO_2 , O_2 e SO_3 : la composizione della miscela all'equilibrio dipende però dalle quantità iniziali dei composti e sarà quindi diversa nei due casi.



(a) A partire da SO_2 ed O_2 .



(b) A partire da SO_3 .



In generale per qualsiasi condizione iniziale si arriva ad una situazione di equilibrio con concentrazioni diverse: tuttavia per una data reazione ad una data temperatura **tutte le possibili composizioni all'equilibrio devono soddisfare una ben precisa equazione.**

Consideriamo la generica equazione:



Definiamo costante di equilibrio K_c (in termini di concentrazioni):

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

La forma dell'equazione è generale, mentre valore di K_c dipende dalla temperatura.

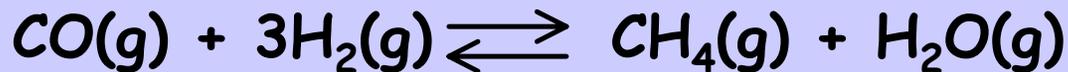
Tale relazione è nota come **legge di azione di massa**

Le concentrazioni nell'espressione sopra sono riferite all'equilibrio.

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

La legge di azione di massa stabilisce che i valori dell'espressione di K_c per una certa reazione ad una data temperatura sono costanti qualsiasi siano le condizioni iniziali della reazione.

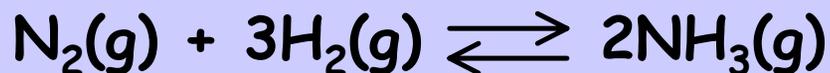
Ad esempio per



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

Dall'espressione della costante di equilibrio è evidente che il suo valore numerico dipende da come è scritta l'equazione chimica (ad esempio dai coefficienti stechiometrici usati). È possibile determinare alcune relazioni fra le K_c di equazioni chimiche correlate.

Esempi



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

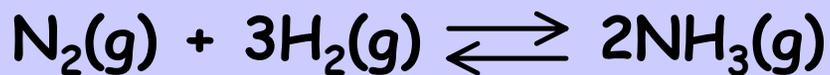
Per la **reazione inversa**



$$K'_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$K'_c = \frac{1}{K_c}$$

Se invece abbiamo una reazione moltiplicata per una costante, ad esempio



$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$



$$K''_C = \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{N}_2]^2 [\text{H}_2]^6}$$

$$K''_C = (K_C)^2$$

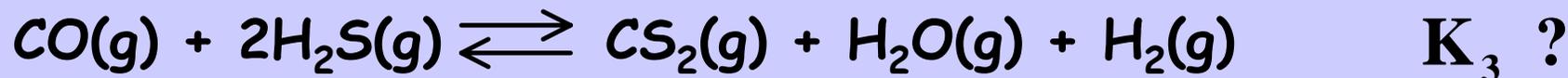


$$K'''_C = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2} [\text{H}_2]^{3/2}}$$

$$K'''_C = (K_C)^{1/2} = \sqrt{K_C}$$

La relativa costante si ottiene dunque elevando la costante dell'equazione di partenza ad una potenza pari al fattore per cui abbiamo moltiplicato

Costante di equilibrio per una **somma di reazioni**



$$\mathbf{K}_1 = \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3}$$

$$\mathbf{K}_2 = \frac{[\text{CS}_2][\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{S}]^2}$$

$$\mathbf{K}_3 = \frac{[\text{CS}_2][\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{S}]^2}$$

Si può dimostrare che: $\mathbf{K}_3 = \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2$

Infatti:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3} \cdot \frac{[\text{CS}_2][\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{S}]^2} = \frac{[\text{CH}_4][\text{CS}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{S}]^2} = K_3$$

$$K_1 \cdot K_2 = K_3$$

Quindi la costante di equilibrio per una somma di reazioni si ottiene moltiplicando le costanti di equilibrio per le reazioni sommate

Costante di equilibrio K_p

Per gli equilibri in fase gassosa è spesso utile scrivere la costante di equilibrio in termini delle **pressioni parziali** dei gas invece che delle concentrazioni.

Ad esempio per la generica reazione:



Tale costante è definita come:

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

Supponendo che tutti i gas siano ideali è possibile ricavare la relazione tra K_p e K_c .

Si ha infatti:

$$P_i V = n_i RT \qquad [i] \equiv \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT}$$

Da cui

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{(P_C/RT)^c \cdot (P_D/RT)^d}{(P_A/RT)^a \cdot (P_B/RT)^b} = \\ &= \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \cdot \left(\frac{1}{RT} \right)^{c+d-a-b} = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n} \end{aligned}$$

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

$$\Delta n = c + d - a - b$$

Problema: Per la reazione



$K_c = 3,26 \times 10^{-2}$ a 191°C . Quanto vale K_p ?

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

$$T = 191 + 273 = 464 \text{ K}$$

$$\Delta n = 1 + 1 - 1 = 1$$

$$K_p = 3,26 \times 10^{-2} \times (0,0821 \times 464)^1 = 1,24$$

Per le costanti di equilibrio non si fa uso delle dimensioni.

Questo deriva dalle definizione termodinamica di costante di equilibrio in cui compaiono le **attività** anziché le concentrazioni o le pressioni parziali.

Le attività sono delle concentrazioni (o pressioni) efficaci rispetto ad una concentrazione (o pressione) standard.

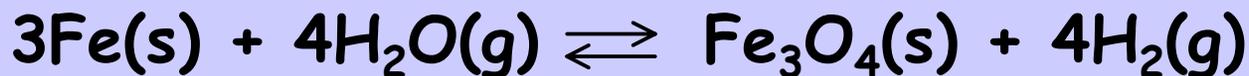
Per una miscela ideale lo stato di riferimento è rappresentato da concentrazioni 1 M e pressioni 1 atm e quindi il rapporto tra la concentrazione (o pressione parziale) e la concentrazione (o pressione) standard è una grandezza adimensionale.

Equilibri eterogenei

Abbiamo finora considerato solo equilibri omogenei, cioè equilibri in cui reagenti e prodotti si trovano tutti in una sola fase (ad esempio gassosa, oppure in soluzione).

Un equilibrio eterogeneo è invece un equilibrio in cui reagenti e prodotti si trovano in più di una fase.

Nell'espressione della costante di equilibrio di un equilibrio eterogeneo vengono omesse le concentrazioni (o le pressioni parziali nel K_p) dei solidi e dei liquidi puri.



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

Questo perché a temperatura costante la concentrazione (o la pressione parziale nel caso di K_p) di un solido o di un liquido puro è costante.



$$K'_c = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4][\text{H}_2]^4}{[\text{Fe}]^3[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

$$\underbrace{K'_c \times \frac{[\text{Fe}]^3}{[\text{Fe}_3\text{O}_4]}}_{K_c} = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Anche se le concentrazioni di Fe e Fe_3O_4 non compaiono nell'espressione per K_c è però importante che essi siano presenti all'equilibrio.

Esempio



$$K_c = [\text{CO}_2]$$

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

Si noti che in questo caso particolarmente semplice se ad un recipiente contenente CaCO_3 , CaO e CO_2 si aggiunge una qualsiasi quantità di uno o più di questi composti, la pressione parziale di CO_2 rimane costante

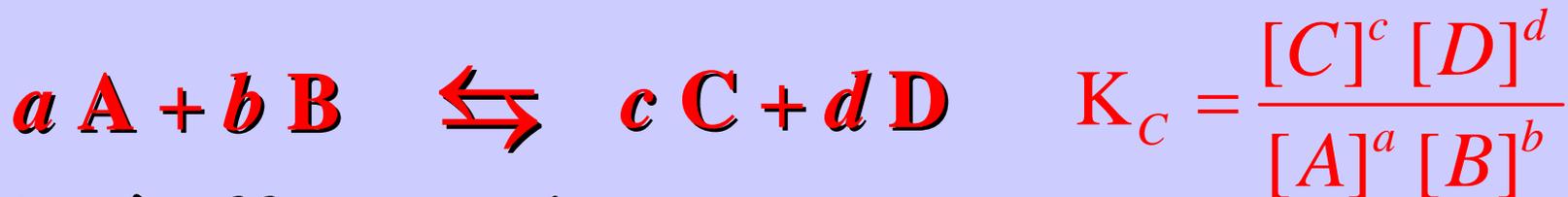
Uso della costante di equilibrio

Abbiamo visto che l'equilibrio chimico può essere caratterizzato mediante una costante di equilibrio. Vediamo adesso come questa possa essere utilizzata. Ci sono vari impieghi:

1. Interpretazione qualitativa della costante di equilibrio.
2. Previsione della direzione della reazione, per una reazione che non si trovi all'equilibrio e che lo debba raggiungere
3. Calcolo delle concentrazioni di equilibrio a partire da determinate concentrazioni iniziali

Uso qualitativo della costante di equilibrio

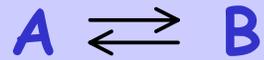
Per una data reazione di equilibrio:



si può affermare che

- Se K_C è grande ($K_C \gg 1$) l'equilibrio è spostato verso i prodotti, cioè nella miscela di equilibrio le concentrazioni dei prodotti sono maggiori di quelle dei reagenti
- Se K_C è piccola ($K_C \ll 1$) l'equilibrio è spostato verso i reagenti

Esempio: Consideriamo la reazione:



$$K_C = \frac{[B]}{[A]}$$

$$K_C = 100$$

$$100 = \frac{[B]}{[A]}$$

$$[B] = 100[A]$$

$$K_C = 0,01$$

$$0,01 = \frac{[B]}{[A]}$$

$$[B] = 0,01[A]$$

$$K_C = 1$$

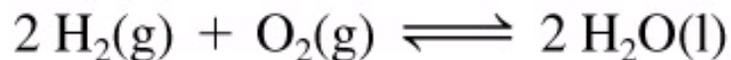
$$1 = \frac{[B]}{[A]}$$

$$[B] = [A]$$

Costanti di equilibrio per alcune reazioni comuni

Reazione

Costante di equilibrio, K_p

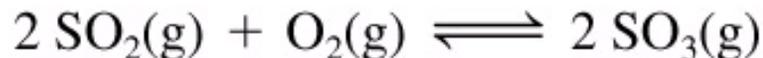


$$1.4 \times 10^{83} \text{ at } 298 \text{ K}$$



$$1.9 \times 10^{-23} \text{ at } 298 \text{ K}$$

$$1.0 \text{ at about } 1200 \text{ K}$$



$$3.4 \text{ at } 1000 \text{ K}$$



$$1.6 \times 10^{-21} \text{ at } 298 \text{ K}$$

$$10.0 \text{ at about } 1100 \text{ K}$$

Previsione della direzione di una reazione

Consideriamo la generica reazione



E supponiamo di avere una data miscela iniziale di reagenti e prodotti con concentrazioni $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ e $[D]_0$.

In generale non siamo all'equilibrio, cioè:

$$\frac{[C]_0^c [D]_0^d}{[A]_0^a [B]_0^b} \neq K_C$$

per cui la reazione procederà verso destra o verso sinistra fino a raggiungere una situazione di equilibrio in cui le nuove concentrazioni saranno $[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$, $[C]_{eq}$ e $[D]_{eq}$ e soddisfano la relazione:

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

Note le concentrazioni iniziali $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ e $[D]_0$ si pone il problema di capire se la reazione per raggiungere l'equilibrio si sposta verso destra o sinistra.

Per rispondere a tale domanda definiamo il **quoziente di reazione** Q_c ad un dato istante i :

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

in cui le concentrazioni non sono necessariamente quelle all'equilibrio (come in K_c) ma relative ad un dato istante i qualsiasi.

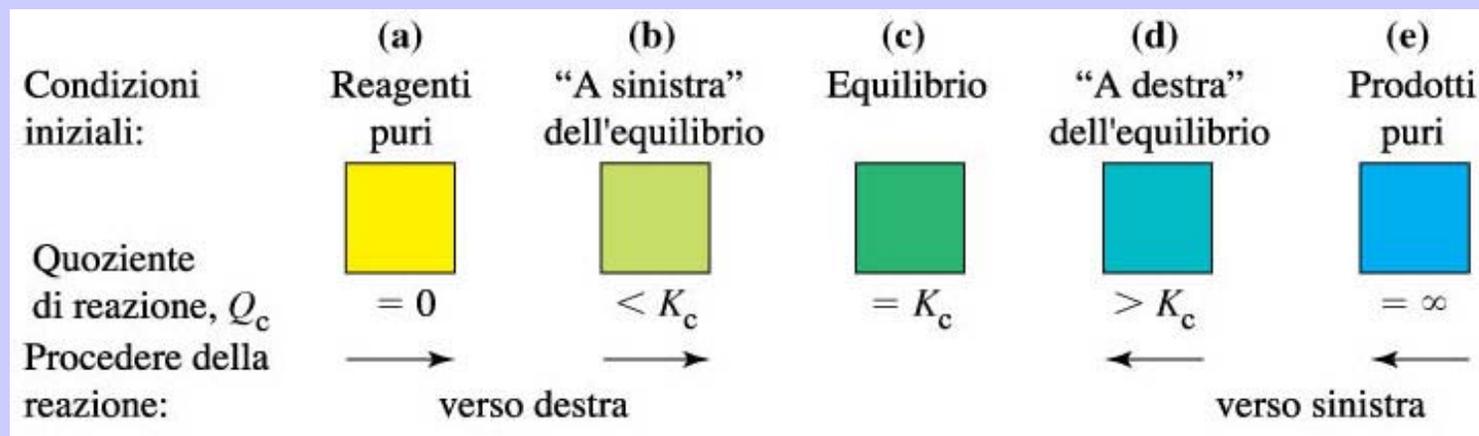
Il sistema, nella composizione per cui è calcolato Q_c , non è stabile (non equilibrio) e quindi evolverà per raggiungere una composizione stabile (equilibrio), per cui:

$$Q_c \rightarrow K_c$$

Se $Q_c > K_c$ la reazione procede verso sinistra

Se $Q_c < K_c$ la reazione procede verso destra

Se $Q_c = K_c$ la reazione è all'equilibrio



Esempio: Un recipiente di 50 L contiene 1,00 mole di N_2 , 3,00 moli di H_2 e 0,50 moli di NH_3 . Sapendo che per questo equilibrio



$K_c=0,500$ a $400^\circ C$, stabilire in che direzione si sposta la reazione

Si calcolano prima le concentrazioni

$$[N_2] = \frac{1,00 \text{ mol}}{50,0 \text{ L}} = 0,0200 \text{ mol/L} \quad [H_2] = \frac{3,00 \text{ mol}}{50,0 \text{ L}} = 0,0600 \text{ mol/L}$$

$$[NH_3] = \frac{0,500 \text{ mol}}{50,0 \text{ L}} = 0,0100 \text{ mol/L}$$

Si calcola Q_c

$$Q_c = \frac{[NH_3]_i^2}{[N_2]_i [H_2]_i^3} = \frac{(0,0100)^2}{(0,0200)(0,0600)^3} = 23,1$$

Poiché $Q_c=23,1$ è maggiore di $K_c=0,500$ la reazione si sposta verso sinistra

Calcolo delle concentrazioni all'equilibrio

Il caso più semplice è quello in cui è nota K_c e tutte le concentrazioni meno una che è ricavata dalla equazione di definizione di K_c .

Esempio - Una miscela gassosa all'equilibrio contiene 0,30 moli di CO, 0,10 moli di H_2 e 0,020 moli di H_2O oltre ad una quantità incognita di CH_4 per litro.

Determinare la concentrazione di CH_4 sapendo che la reazione di equilibrio è



ed ha $K_c=3,92$.

L'equazione che descrive la costante di equilibrio è

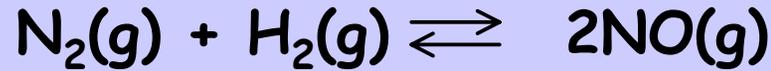
$$K_c = \frac{[CH_4][H_2O]}{[CO][H_2]^3}$$

Sostituendo i valori delle concentrazione e di K_c otteniamo

$$3,92 = \frac{[\text{CH}_4] (0,020)}{(0,30) (0,10)^3}$$

$$[\text{CH}_4] = \frac{3,92 (0,10)^3 (0,30)}{(0,020)} = 0,059 \text{ mol/L}$$

Esempio - Tra $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{NO}(\text{g})$ si instaura il seguente equilibrio a 25°C :



con $K_p = 4,6 \cdot 10^{-31}$. Se all'equilibrio le pressioni parziali di N_2 e H_2 sono pari a 1 atm, quale è la pressione parziale di NO ?

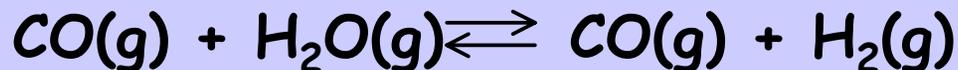
L'equazione che descrive la costante di equilibrio è

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}} \quad 4,6 \cdot 10^{-31} = \frac{P_{\text{NO}}^2}{(1,0)(1,0)}$$

$$P_{\text{NO}} = \sqrt{\frac{4,6 \cdot 10^{-31}}{1,0 \times 1,0}} = 6,8 \cdot 10^{-16}$$

I problemi di equilibrio più frequenti sono però quelli in cui sono date le quantità iniziali di composti che si introducono in un recipiente di reazione, è nota la K_c (o la K_p) e si devono calcolare le quantità di reagenti e prodotti presenti all'equilibrio.

Esempio - La reazione

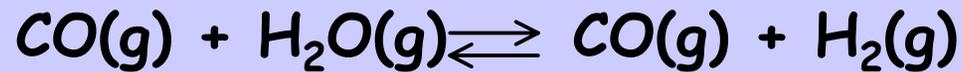


ha una K_c di 0,58 a 1000°C . Se introduciamo inizialmente 1,00 moli di CO e 1,00 moli di H_2O in un pallone di 50,0 litri quante moli di ciascuna sostanza sono presenti nel pallone ad equilibrio raggiunto?

Problemi di questo tipo si risolvono in tre stadi:

1. Si costruisce una tabella con le concentrazioni iniziali, con le variazioni di concentrazione espresse tutte in termini di una sola variabile x e con le concentrazioni all'equilibrio.
2. Si sostituiscono le concentrazioni all'equilibrio, espresse in termini di x nell'equazione per K_c ottenendo così un'equazione algebrica in genere di 1° o di 2° grado.
3. Si risolve l'equazione algebrica rispetto all'incognita x e questa si sostituisce nell'espressione per i valori all'equilibrio

Esempio - La reazione

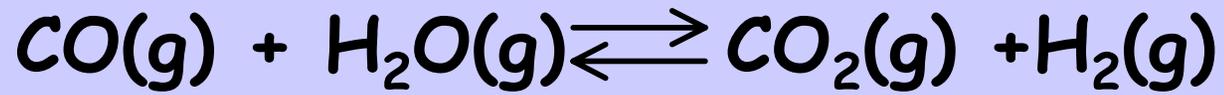


ha una K_c di 0,58 a 1000°C . Se introduciamo inizialmente 1,00 moli di CO e 1,00 moli di H_2O in un pallone di 50,0 litri quante moli di ciascuna sostanza sono presenti nel pallone ad equilibrio raggiunto?

Cominciamo prima di tutto con il calcolo delle concentrazioni:

$$[\text{CO}]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = \frac{1,00 \text{ mol}}{50,0 \text{ L}} = 0,0200 \text{ M}$$

Costruiamo ora la tabella descritta prima.



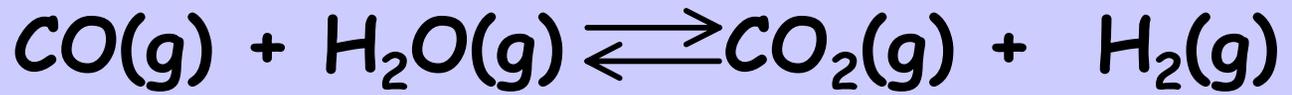
Conc. iniziali	0,0200	0,0200	0	0
Variazioni	-x	-x	+x	+x
Concentrazioni all'equilibrio	0,0200-x	0,0200-x	x	+x

in cui **x** sono le moli per litro di CO_2 che si formano e sono legate alle altre moli formate o scomparse dai coefficienti stechiometrici

Si sostituiscono poi le concentrazioni all'equilibrio nell'espressione per K_c

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} \quad 0,58 = \frac{(x)(x)}{(0,0200 - x)(0,0200 - x)}$$

$$0,58 = \frac{(x)^2}{(0,0200 - x)^2}$$



Conc. iniziali	0,0200	0,0200	0	0
Variazioni	-x	-x	+x	+x
<hr/>				
Concentrazioni all'equilibrio	0,0200-x	0,0200-x	x	x

Si risolve ora l'equazione precedente rispetto ad x. Eseguendo la radice quadrata di entrambi i membri si ha:

$$\pm 0,76 = \frac{x}{0,0200 - x}$$

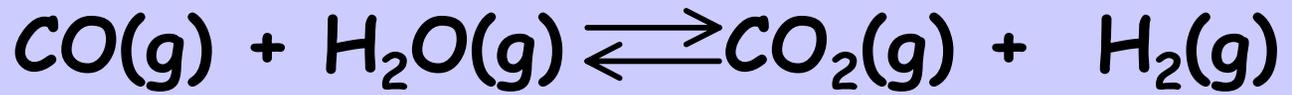
Due equazioni di 1° grado

da cui si ottengono due soluzioni:

$$x_1 = 0,0086$$

$$x_2 = -0,063$$

fisicamente impossibile!



Conc. iniziali	0,0200	0,0200	0	0
Variazioni	-x	-x	+x	+x
<hr/>				
Concentrazioni all'equilibrio	0,0200-x	0,0200-x	x	x

Troviamo ora le concentrazioni all'equilibrio sostituendo il valore di x all'interno dell'ultima riga della tabella:

$[\text{CO}] = 0,0200 - x = 0,0114 \text{ mol/L}$	$n_{\text{CO}} = 0,0114 \text{ mol/L} \cdot 50,0\text{L} = 0,57 \text{ mol}$
$[\text{H}_2\text{O}] = 0,0200 - x = 0,0114 \text{ mol/L}$	$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0114 \text{ mol/L} \cdot 50,0\text{L} = 0,57 \text{ mol}$
$[\text{CO}_2] = x = 0,0086 \text{ mol/L}$	$n_{\text{CO}_2} = 0,0086 \text{ mol/L} \cdot 50,0\text{L} = 0,43 \text{ mol}$
$[\text{H}_2] = x = 0,0086 \text{ mol/L}$	$n_{\text{H}_2} = 0,0086 \text{ mol/L} \cdot 50,0\text{L} = 0,43 \text{ mol}$

Problema: Data la seguente reazione:



Quale è la composizione di equilibrio quando si fanno reagire 1,00 moli di H_2 e 2,00 moli di I_2 in un recipiente di 1,00 L ?

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{HI}(\text{g})$
Conc. iniziali	1,00		2,00		0
Variazioni	-x		-x		+2x
<hr/>					
Concentrazioni all'equilibrio	1,00-x		2,00-x		+2x

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \quad 49,7 = \frac{(2x)^2}{(1,00 - x)(2,00 - x)}$$



Conc. iniziali 1,00 2,00 0

Variazioni -x -x +2x

Concentrazioni all'equilibrio 1,00-x 2,00-x +2x

$$49,7 \times (1,00 - x)(2,00 - x) = 4 x^2$$

$$0,920 x^2 - 3,00 x + 2,00 = 0$$

$$x = \frac{3,00 \pm \sqrt{9,00 - 7,36}}{1,84} = 1,63 \pm 0,70$$

2,33 Impossibile!

0,93



Conc. iniziali	1,00	2,00	0
Variazioni	-x	-x	+2x
<hr/>			
Concentrazioni all'equilibrio	1,00-x	2,00-x	+2x

$$[\text{H}_2] = 1,00 - x = 1,00 - 0,93 = 0,07 \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}_2] = 2,00 - x = 2,00 - 0,93 = 1,07 \text{ mol/L}$$

$$[\text{HI}] = 2x = 2 \times 0,93 = 1,86 \text{ mol/L}$$

In un recipiente inizialmente vuoto a 1000 K vengono inseriti una certa quantità di $C(s)$ e 0,8 atm di $CO_2(g)$. Si instaura il seguente equilibrio:



Ad equilibrio raggiunto si misura una pressione di CO pari a 0,96 atm. Quale è il K_p della reazione?

- A - 2,88
- B - 19,0
- C - $1,6 \times 10^{-2}$
- D - 0,287

La costante K_p della reazione è data da:

$$K_P = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$$

Abbiamo solo la pressione di CO all'equilibrio, ma non di CO_2 . Poiché i dati che abbiamo non sono solo all'equilibrio, ma abbiamo le pressioni iniziali, scriviamo la solita tabella:



Press. iniziali

- 0,80 0

Variazioni

- -x +2x

Pressioni
all'equilibrio

- 0,80-x +2x

Noi però conosciamo il valore della pressione di CO ad equilibrio raggiunto: 0,96 atm. Questa pressione nella nostra tabella in funzione di x è stata scritta come +2x. Possiamo quindi uguagliare i due valori:

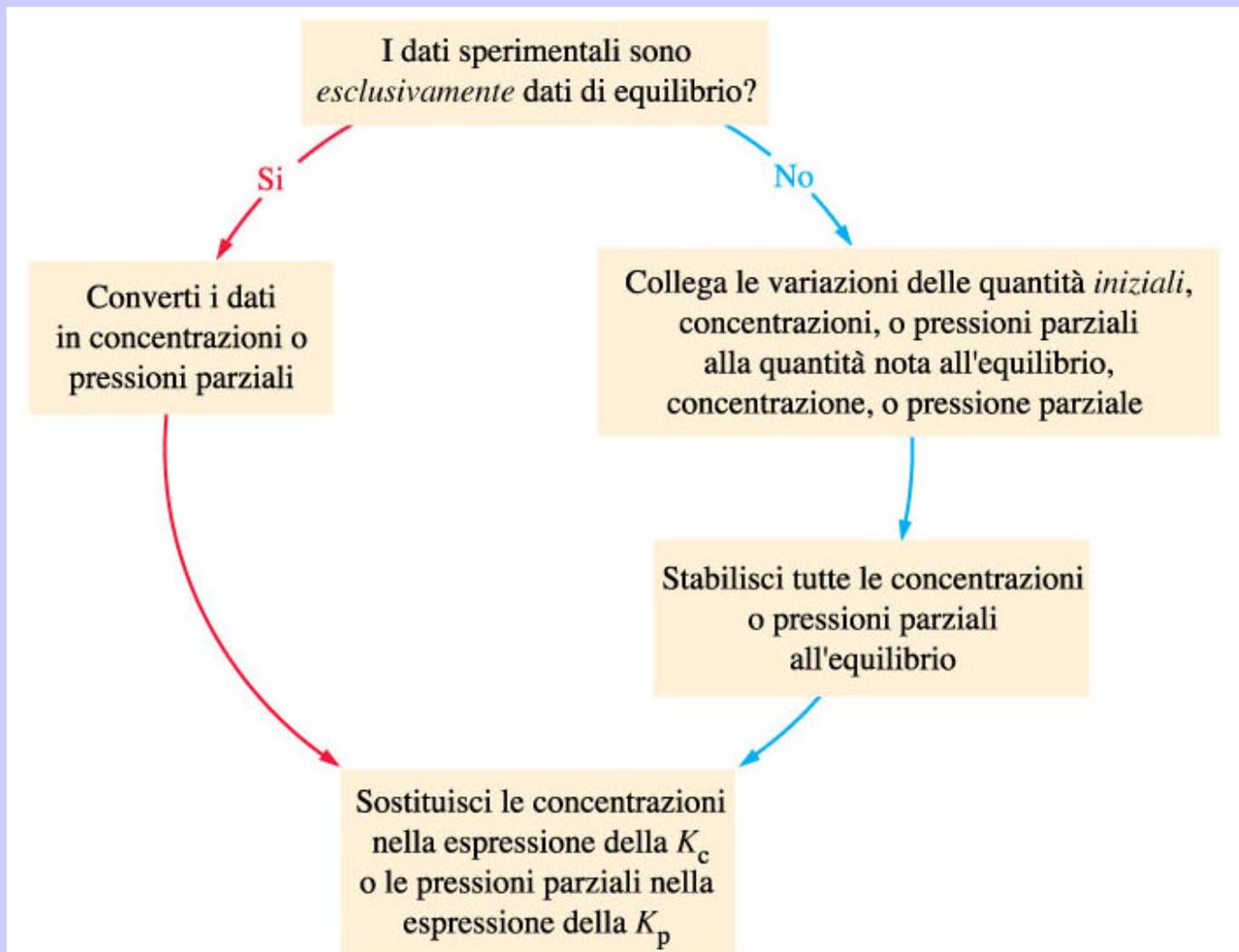
$$P_{\text{CO}} = 2x = 0,96 \qquad x = 0,48$$

A questo punto possiamo calcolare la pressione di CO₂ all'equilibrio:

$$P_{\text{CO}_2} = 0,80 - x = 0,80 - 0,48 = 0,32$$

Da cui:

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(0,96)^2}{(0,32)} = 2,88$$



▲ FIGURA 16-9 Determinazione di K_c or K_p dai dati sperimentali

Principio di Le Chatelier

Si consideri una reazione chimica all'equilibrio. Se le condizioni di reazione vengono modificate la reazione si sposta dall'equilibrio e procede in una direzione o nell'altra fino a raggiungere una nuova condizione di equilibrio.

La direzione in cui la reazione si sposta può essere prevista usando il **principio di Le Chatelier**:

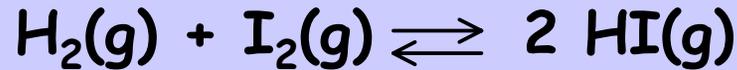
Quando un sistema all'equilibrio chimico viene perturbato mediante una variazione delle condizioni di reazione esso modifica la propria composizione all'equilibrio in modo da opporsi a tale variazione.

Noi considereremo tre modi di perturbare il sistema chimico all'equilibrio:

1. Variazione delle concentrazioni, ovvero l'allontanamento o l'aggiunta di un reagente o di un prodotto
2. Variazione della pressione totale, in genere cambiando il volume del recipiente
3. Variazione della temperatura

Variazione di concentrazione

Consideriamo la reazione



In una miscela all'equilibrio le concentrazioni sono tali che:

$$\frac{[\text{HI}]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{eq}}[\text{I}_2]_{\text{eq}}} = K_C$$

Supponiamo ora di aggiungere HI alla miscela di reazione: la concentrazione di HI aumenta da $[\text{HI}]_{\text{eq}}$ a

$$[\text{HI}]_{\text{tot}} = [\text{HI}]_{\text{eq}} + [\text{HI}]_{\text{agg.}} > [\text{HI}]_{\text{eq}} .$$

Di conseguenza il quoziente di reazione

$$Q_C = \frac{[\text{HI}]_{\text{tot}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{eq}}[\text{I}_2]_{\text{eq}}} > K_C$$

diventa maggiore di K_C e la reazione si sposta verso sinistra di modo che del HI si trasforma in H_2 e I_2 : si noti che in questo modo il sistema si oppone alla perturbazione che tendeva a far aumentare $[\text{HI}]$.

Nel caso invece che HI venga sottratto alla miscela si ha $[HI]_{\text{tot}} < [HI]_{\text{eq}}$ per cui $Q_C < K_C$ e la reazione si sposta verso destra.

Lo stesso criterio può essere applicato per prevedere l'effetto dell'aggiunta o sottrazione di H_2 o I_2 e conduce a risultati esattamente opposti.

L'aggiunta di un reagente o la sottrazione di un prodotto può essere utile industrialmente per aumentare la resa di una reazione spostata verso sinistra.

Ovviamente se una reazione ha una costante di equilibrio estremamente piccola all'equilibrio risultano presenti quasi esclusivamente i reagenti e non può essere spostato verso la formazione dei prodotti aggiungendo un eccesso di uno dei reagenti. Es.:



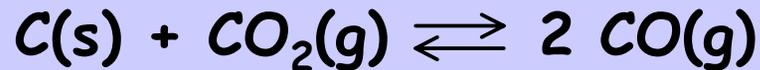
L'aggiunta di biossido di carbonio nel recipiente di reazione non ha effetto apprezzabile

Variazione di pressione

Una variazione di pressione può essere ottenuta mediante una variazione del volume del recipiente di reazione.

Infatti per un gas ideale $PV=\text{costante}$ e ad esempio dimezzando il volume si raddoppia la pressione e viceversa.

Consideriamo la reazione:



$$K_C = \frac{[CO]_{eq}^2}{[CO_2]_{eq}} \quad K_P = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$$

e analizziamo l'effetto del raddoppio della pressione totale (o dimezzamento del volume).

In seguito a tale variazione tutte le concentrazioni raddoppiano

$$[CO] = 2 [CO]_{eq}$$

$$[CO_2] = 2 [CO_2]_{eq}$$

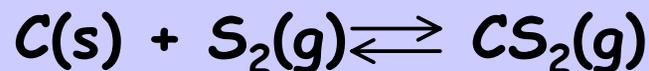
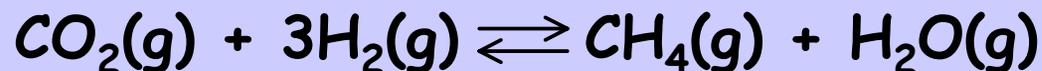
Quindi

$$Q_c = \frac{(2[\text{CO}]_{\text{eq}})^2}{2[\text{CO}_2]_{\text{eq}}} = 2 \frac{[\text{CO}]_{\text{eq}}^2}{[\text{CO}_2]_{\text{eq}}} = 2 K_c$$

Poiché $Q_c > K_c$ la reazione si sposta verso sinistra.

In generale una reazione all'equilibrio in seguito ad un aumento di pressione si sposta nella direzione in cui diminuisce il numero di moli di gas.

Esercizio: Come si sposta l'equilibrio in seguito ad un aumento di pressione per le seguenti reazioni?



Problema: L'equilibrio



ha $K_c=0,0211$ a $T=160^\circ\text{C}$. Una miscela all'equilibrio ha concentrazioni: $[\text{PCl}_5]=0,86\text{M}$, $[\text{PCl}_3]=0,135\text{M}$ e $[\text{Cl}_2]=0,135\text{M}$. Si dimezza il volume del recipiente di reazione. Calcolare le concentrazioni delle tre specie una volta raggiunto il nuovo equilibrio.

Calcoliamo le nuove concentrazioni: se dimezziamo il volume dalla definizione di concentrazione (moli/volume) si ha che le concentrazioni raddoppieranno, perciò

$$[\text{PCl}_5]=0,86 \times 2 = 1,72 \text{ M} \quad [\text{PCl}_3]=0,135 \times 2 = 0,27 \text{ M} \quad [\text{Cl}_2]=0,27 \text{ M}$$

Per il principio di Le Chatelier aumentando la pressione (abbiamo diminuito il volume) l'equilibrio si sposta dove il numero di moli di specie gassose diminuisce, in questo caso verso sinistra.

Scriviamo la tabella

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Conc. iniziali	1,72		0,27		0,27
Variazioni	+x		-x		-x
<hr/>					
Concentrazioni all'equilibrio	1,72+x		0,27-x		0,27-x

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \quad 0,0211 = \frac{(0,27 - x)(0,27 - x)}{(1,72 + x)}$$

$$0,0363 + 0,0211x = x^2 - 0,54x + 0,0729$$

$$x^2 - 0,561x + 0,0366 = 0$$

$$x = \frac{0,561 \pm \sqrt{0,315 - 0,146}}{2} = \frac{0,561 \pm 0,411}{2}$$

0,486

0,075

Scriviamo la tabella

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Conc. iniziali	1,72		0,27		0,27
Variazioni	+x		-x		-x
<hr/>					
Concentrazioni all'equilibrio	1,72+x		0,27-x		0,27-x

$$[\text{PCl}_5] = 1,72 + x = 1,72 + 0,075 = 1,795 \text{ mol/L}$$

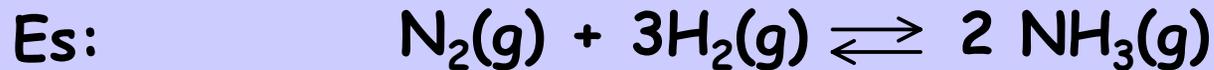
$$[\text{PCl}_3] = 0,27 - x = 0,27 - 0,075 = 0,195 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,27 - x = 0,27 - 0,075 = 0,195 \text{ mol/L}$$

Variazione di temperatura

La temperatura influenza molto la maggior parte delle reazioni chimiche. Abbiamo già visto che la velocità di reazione aumenta all'aumentare della temperatura.

Per quanto riguarda l'equilibrio chimico invece le costanti di equilibrio possono aumentare o diminuire al variare della temperatura.



A $T=25^\circ\text{C}$ $K=4,1 \times 10^8$

A $T=400^\circ\text{C}$ $K=0,50$

Per valutare la risposta di una reazione di equilibrio ad una variazione di temperatura è necessario conoscere la variazione di entalpia della reazione

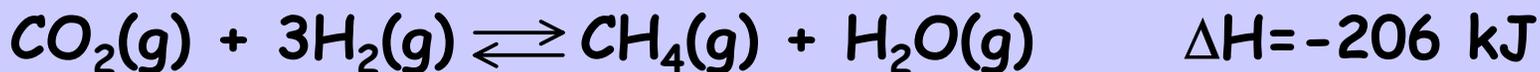
In generale se la temperatura viene aumentata si ha :

- Se $\Delta H > 0$ la reazione si sposta verso destra
- Se $\Delta H < 0$ la reazione si sposta verso sinistra
- Se $\Delta H = 0$ la reazione non varia

e viceversa se la temperatura diminuisce.

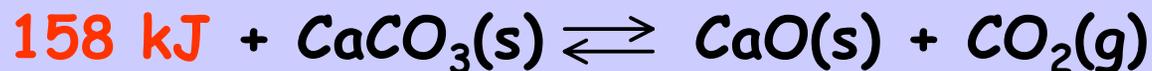
Infatti, secondo il principio di Le Chatelier, se aumentiamo (riduciamo) la temperatura di una miscela all'equilibrio fornendo (assorbendo) calore al (dal) sistema, esso si opporrà a tale variazione spostando l'equilibrio nella direzione in cui il calore viene consumato (prodotto).

Esempi:

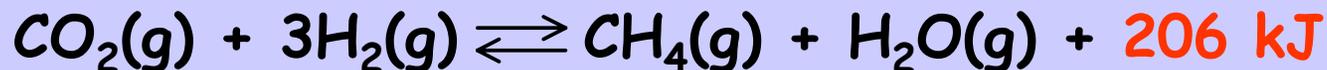


Può essere utile ricordare che:

Se $\Delta H > 0$ il calore si trova tra i "reagenti"



Se $\Delta H < 0$ il calore si trova tra i "prodotti"



e che l'equilibrio vada sempre nella direzione opposta alla variazione.

Scelta delle condizioni ottimali di reazione

Consideriamo la reazione industriale alla base della produzione di ammoniaca, il processo Haber:



- **Temperatura**: La reazione è cineticamente molto lenta, per aumentare la velocità di reazione si può aumentare la temperatura. Però la reazione è esotermica e, per il principio di Le Chatelier, un aumento di temperatura provoca uno spostamento dell'equilibrio verso i reagenti. Si fa avvenire la reazione allora ad una temperatura di compromesso (circa 450°C a cui $K_c = 0,159$) e in presenza di un catalizzatore (es. Fe)
- **Pressione**: Per il principio di Le Chatelier conviene operare a pressioni elevate
- **Concentrazioni**: Per aumentare la resa di reazione si può aumentare la concentrazione dei reagenti (in genere si lavora con elevate concentrazioni di N_2 che, essendo presente nell'atmosfera, è il reagente più a buon mercato) o diminuire la concentrazione dei prodotti (si raffredda la miscela di reazione facendo liquefare NH_3 che viene sottratta alla reazione)

Catalisi ed equilibrio chimico

Abbiamo visto che un catalizzatore aumenta la velocità di reazione senza entrare a far parte della stechiometria della reazione stessa.

Se la reazione catalizzata è una reazione di equilibrio, **il catalizzatore non influenza la composizione all'equilibrio della miscela di reazione ma aumenta solo la velocità con cui si raggiunge l'equilibrio.**

Ad esempio, la reazione di equilibrio:



è molto lenta e raggiunge l'equilibrio dopo molto tempo.

L'NO è un catalizzatore di tale reazione e se aggiunto ad una miscela di SO_2 e O_2 permette loro di raggiungere l'equilibrio molto rapidamente. La composizione della miscela all'equilibrio partendo da date quantità iniziali di SO_2 e O_2 è però esattamente uguale per la reazione catalizzata e quella non catalizzata.