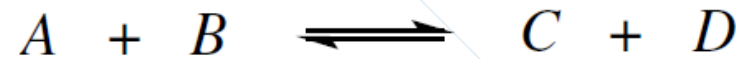


REAZIONI CHIMICHE EQUILIBRIO CHIMICO

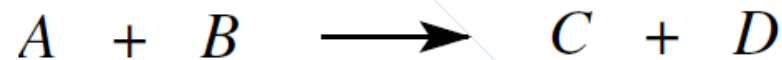
Reazioni chimiche

Le reazioni chimiche, in generale, non procedono fino a completa scomparsa dei reagenti in prodotti:

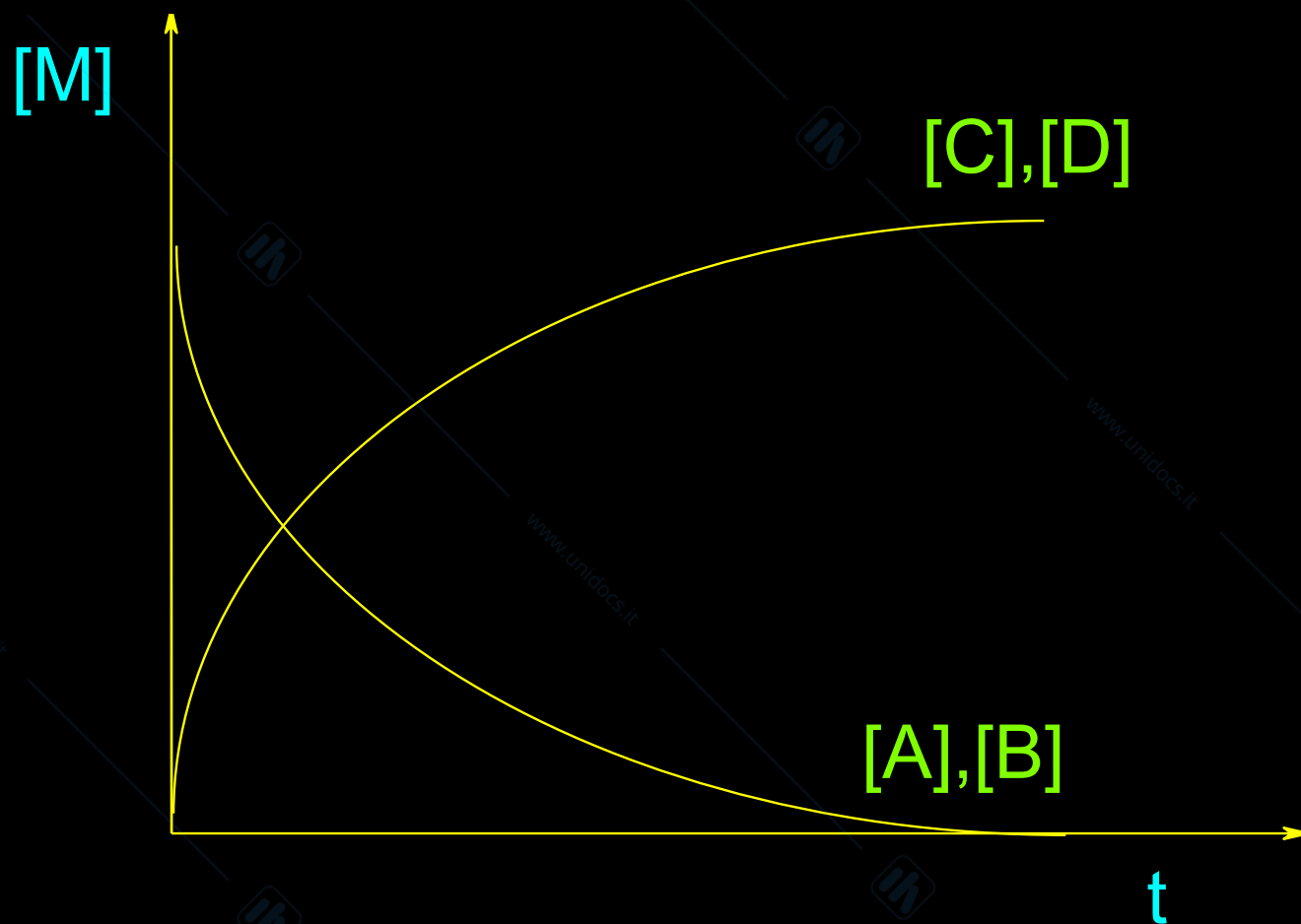
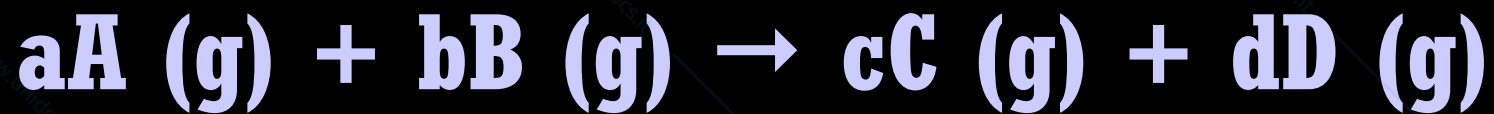


ma fino ad un equilibrio nel quale reagenti e prodotti non cambiano la loro concentrazione.

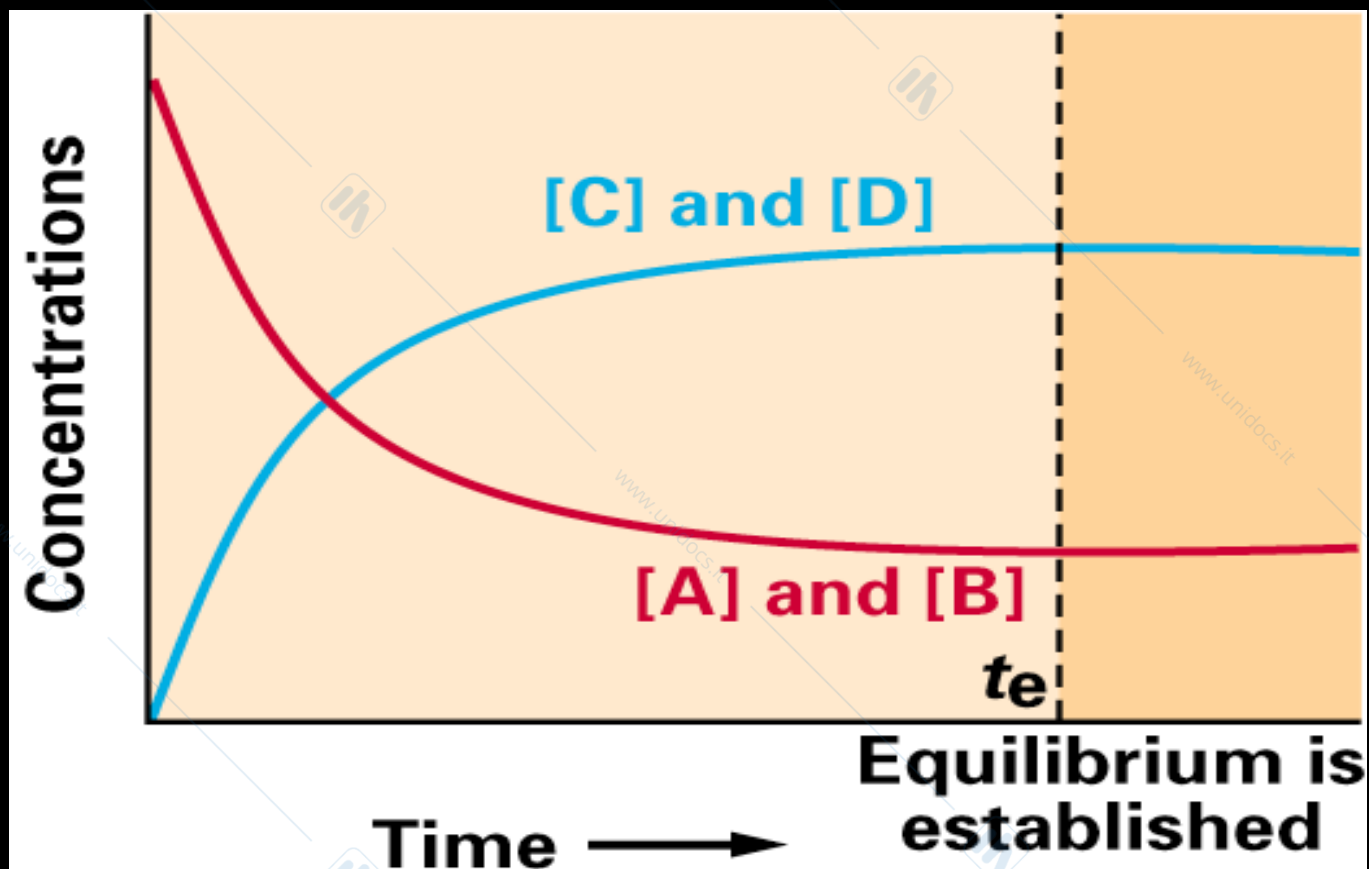
Può avvenire che all'equilibrio la concentrazione dei reagenti sia trascurabile e la reazione si può considerare completa:

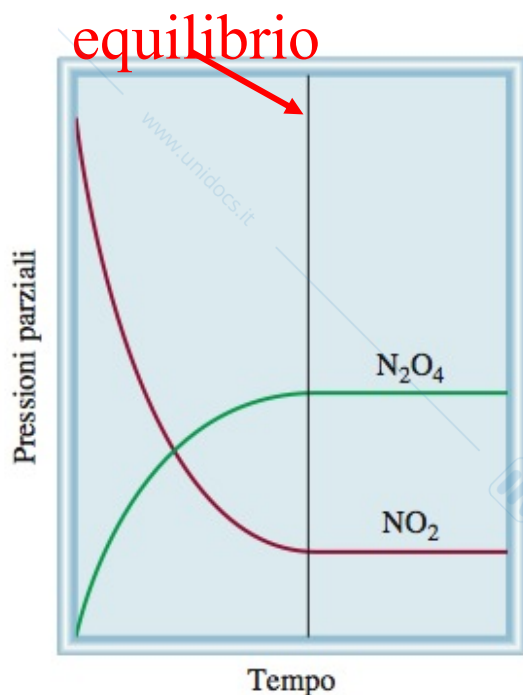
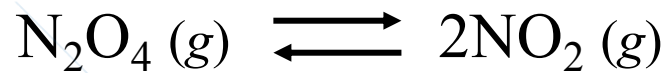


Alcune reazioni avvengono in modo completo

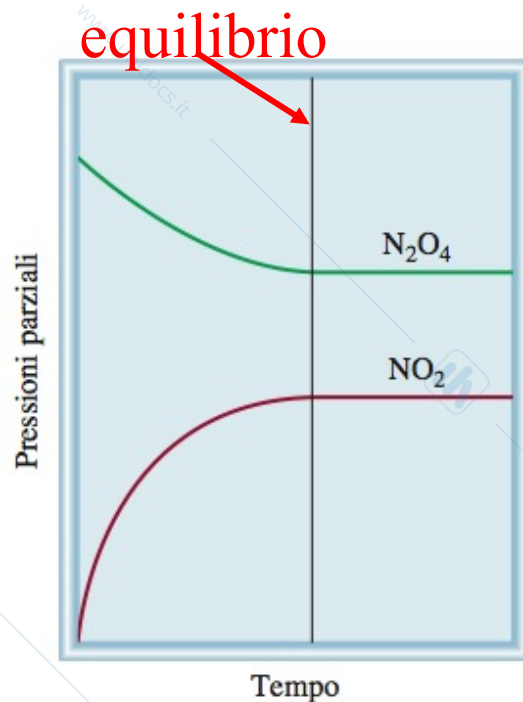


Altre reazioni, invece, non arrivano a completamente

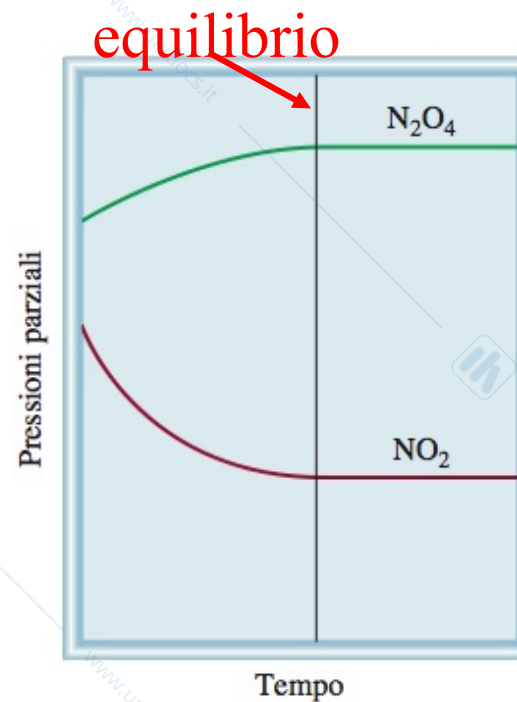




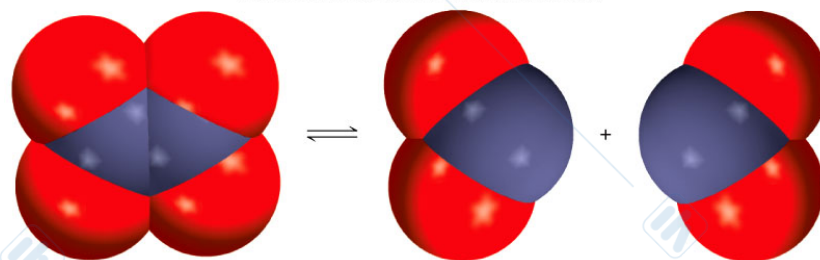
All'inizio
solo NO_2

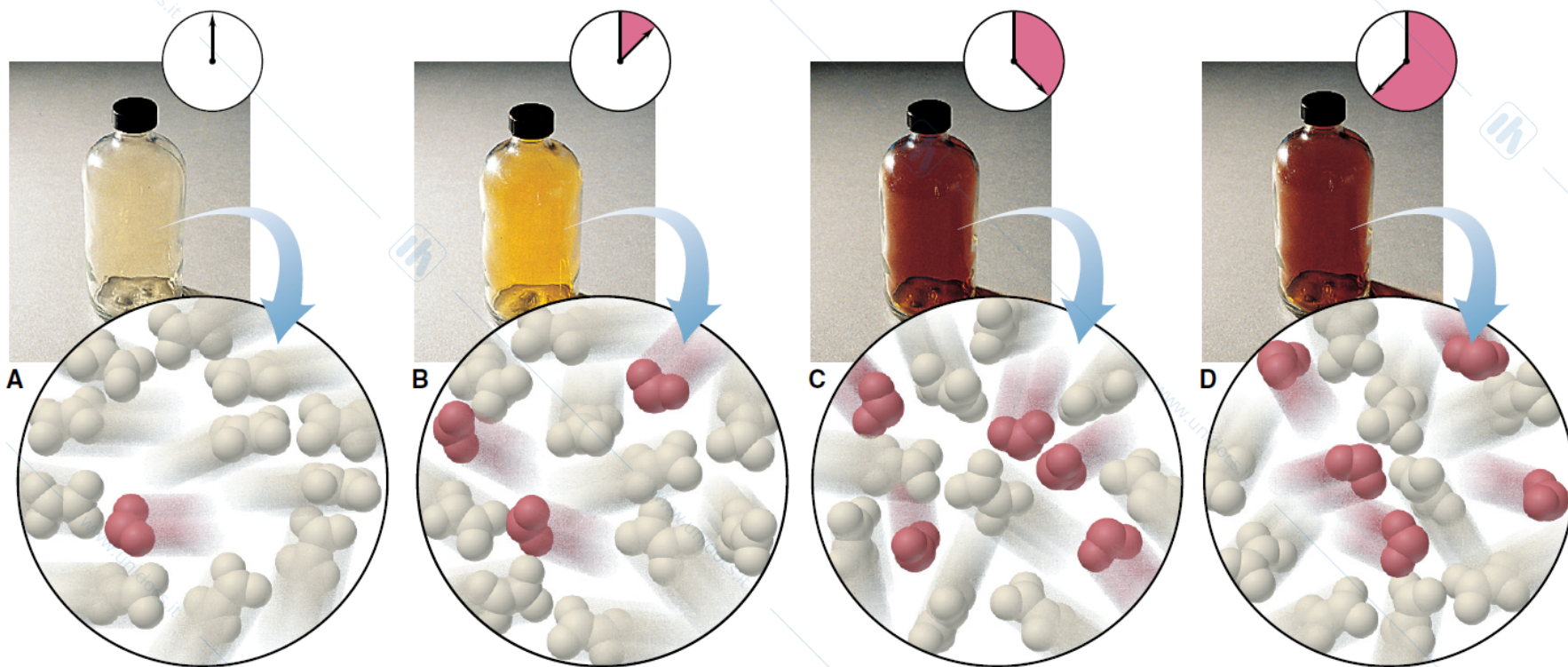


All'inizio
solo N_2O_4



All'inizio
 NO_2 e N_2O_4





In appropriate condizioni, tutte le reazioni possono avvenire nei due sensi e raggiungono uno stato di *equilibrio*.

All'equilibrio, le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti non variano più nel tempo perché le *velocità* delle reazioni diretta e inversa sono uguali.

All'equilibrio :

$$\text{velocità}_{\text{diretta}} = \text{velocità}_{\text{inversa}}$$

L'equilibrio chimico è un *equilibrio dinamico*: le reazioni continuano ad avvenire ma non si osserva una trasformazione netta perché le trasformazioni in un senso sono bilanciate da quelle nel verso opposto.

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

Il valore di K_c specifica il tipo di reazione

$K_c > 10$

Reazione completa

$K_c < 0,1$

**Reazione che in
pratica non avviene**

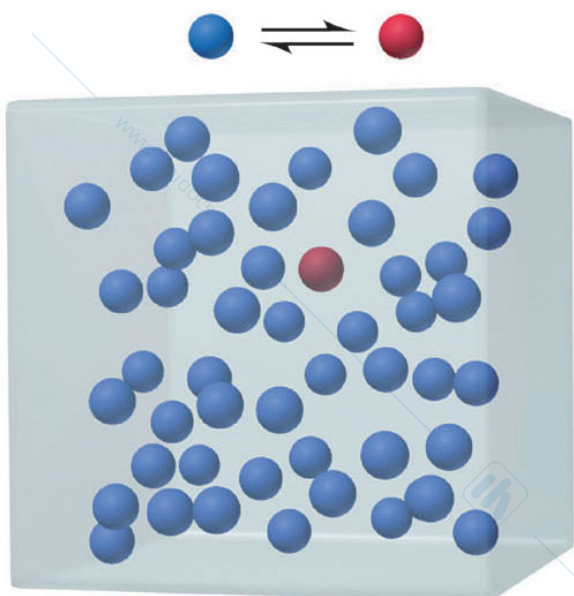
$0,1 < K_c < 10$

Stato di equilibrio

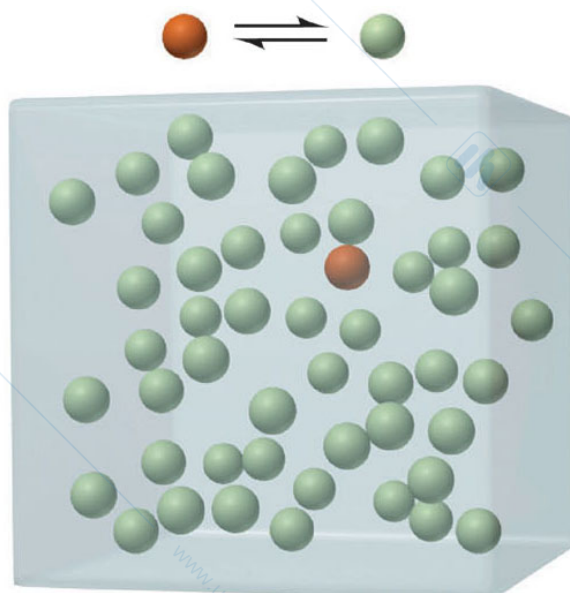
• **K_c è la costante di equilibrio**

• **K_c è definita ad una data temperatura come:**

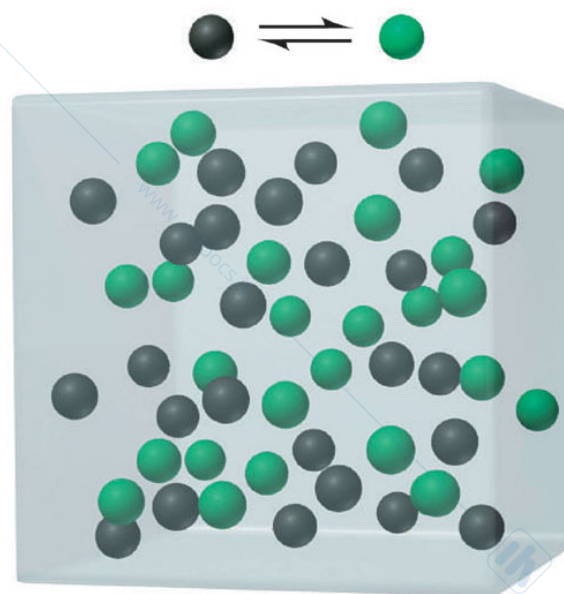
il prodotto delle concentrazioni di equilibrio (in M) dei prodotti, ognuna innalzata ad una potenza pari al coefficiente stechiometrico nella equazione bilanciata, diviso per il prodotto delle concentrazioni di equilibrio (in M) dei reagenti, ognuna innalzata ad una potenza pari al coefficiente stechiometrico nella equazione bilanciata



K piccola
 La miscela di reazione
 contiene
 sostanzialmente i
 reagenti.



K grande
 La miscela di reazione
 contiene
 sostanzialmente i
 prodotti.



K intermedia

Il quoziente di reazione Q

Per la generica reazione



Il quoziente di reazione è:

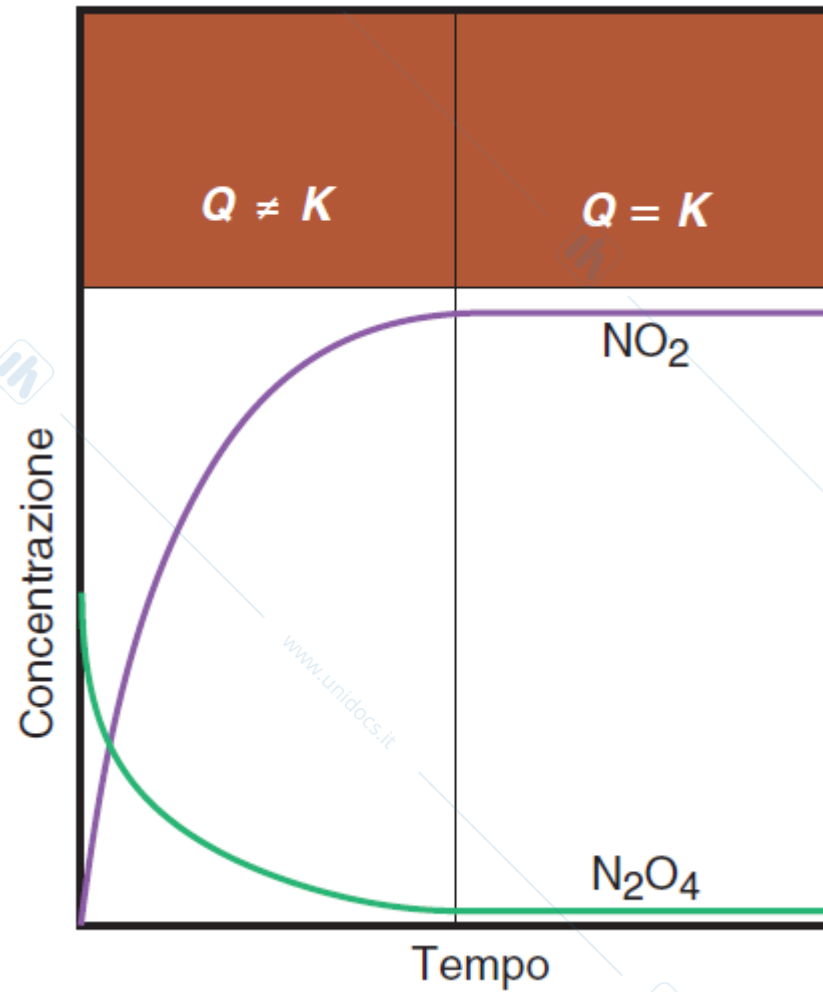
$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Q dà il rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti in *qualsiasi* momento della reazione.

All'equilibrio: $Q = K$

Per un particolare sistema e una particolare temperatura, si raggiunge lo stesso stato di equilibrio indipendentemente da come è fatta svolgere la reazione. Il valore di Q indica se il sistema ha raggiunto l'equilibrio, quanto dista da esso se non l'ha raggiunto, e in quale verso sta variando per raggiungere l'equilibrio.

La variazione di Q nella reazione $N_2O_4-NO_2$





$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 4$$

$$V = 1 \text{ litro}$$

Condizioni iniziali: $n_A = n_B = 1$

$$Q = \frac{0 \times 0}{1 \times 1} = 0 < K_c$$

Il sistema è fuori equilibrio e quindi si ha reazione fino a che $Q = K_c$

All'equilibrio: $n_A = n_B = 1-x$; $n_C = n_D = x$

$$K_c = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 4$$

$$x = \begin{cases} \cancel{x} \\ 0,67 \end{cases}$$

$$n_C^{eq} = n_D^{eq} = 0,67$$

$$n_A^{eq} = n_B^{eq} = 0,33$$



$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 4$$

$$V = 1 \text{ litro}$$

Condizioni iniziali: $n_C = n_D = 1$

$$Q = \frac{1 \times 1}{0 \times 0} = \infty > K_c$$

Il sistema è fuori equilibrio e quindi si ha reazione fino a che $Q = K_c$

All'equilibrio: $n_A = n_B = x$; $n_C = n_D = 1-x$

$$K_c = \frac{(1-x)^2}{x^2} = 4 \quad x = \begin{cases} -x \\ 0,33 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} n_C^{eq} &= n_D^{eq} = 0,67 \\ n_A^{eq} &= n_B^{eq} = 0,33 \end{aligned}$$



$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 4$$

$$V = 1 \text{ litro}$$

Condizioni iniziali: $n_A = n_B = n_C = n_D = 0,5$

$$Q = \frac{0,5 \times 0,5}{0,5 \times 0,5} = 1 < K_c$$

Il sistema è fuori equilibrio e quindi si ha reazione fino a che $Q = K_c$

All'equilibrio: $n_A = n_B = 0,5 - x$; $n_C = n_D = 0,5 + x$

$$K_c = \frac{(0,5 + x)^2}{(0,5 - x)^2} = 4$$

$$x = \begin{cases} 1,5 \\ 0,17 \end{cases}$$

$$n_C^{eq} = n_D^{eq} = 0,67$$

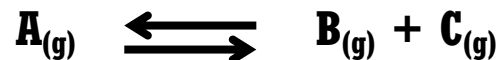
$$n_A^{eq} = n_B^{eq} = 0,33$$

Direzione della reazione e valori relativi di Q e K



Altri modi di esprimere la costante di equilibrio

Se sono presenti componenti gassosi:



$$[\text{A}] = \frac{p_{\text{A}}}{RT}$$

$$K_c = \frac{[\text{B}][\text{C}]}{[\text{A}]} = \frac{p_{\text{B}}}{RT} \frac{p_{\text{C}}}{RT} \frac{RT}{p_{\text{A}}}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{B}} p_{\text{C}}}{p_{\text{A}}} \quad K_c = K_p \frac{1}{RT} = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

Altri modi di esprimere la costante di equilibrio

Se sono presenti componenti gassosi:

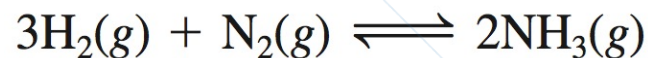


$$p_A = x_A P$$

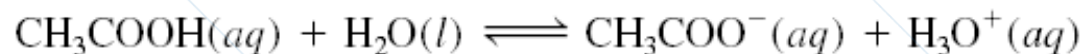
$$K_p = \frac{p_B p_C}{p_A} = \frac{x_B P x_C P}{x_A P}$$

$$K_x = \frac{x_B x_C}{x_A} \quad K_p = K_x P = K_x P^{\Delta v}$$

Gli *equilibri omogenei* sono reazioni d'equilibrio nelle quali tutte le specie che partecipano alla reazione sono *nella stessa fase*.



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



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-(aq)][\text{H}_3\text{O}^+(aq)]}{[\text{CH}_3\text{COOH}(aq)]}$$

K e Q per equilibri eterogenei

Un equilibrio **eterogeneo** coinvolge reagenti e/o prodotti in fasi diverse.



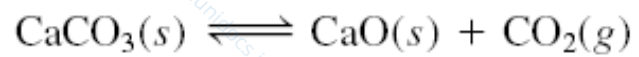
Un solido o un liquido puro hanno “concentrazione” costante, in quanto se si aumenta la quantità aumenta automaticamente il volume.

Es. Cu(s) (d = 8,96 g/ml). Se prendo 8,96 g di Cu(s) C = 8,96:63 = 0,142 moli/ml. Se prendo 17,92 g, C = 17,92:63 = 0,284 moli/2 ml

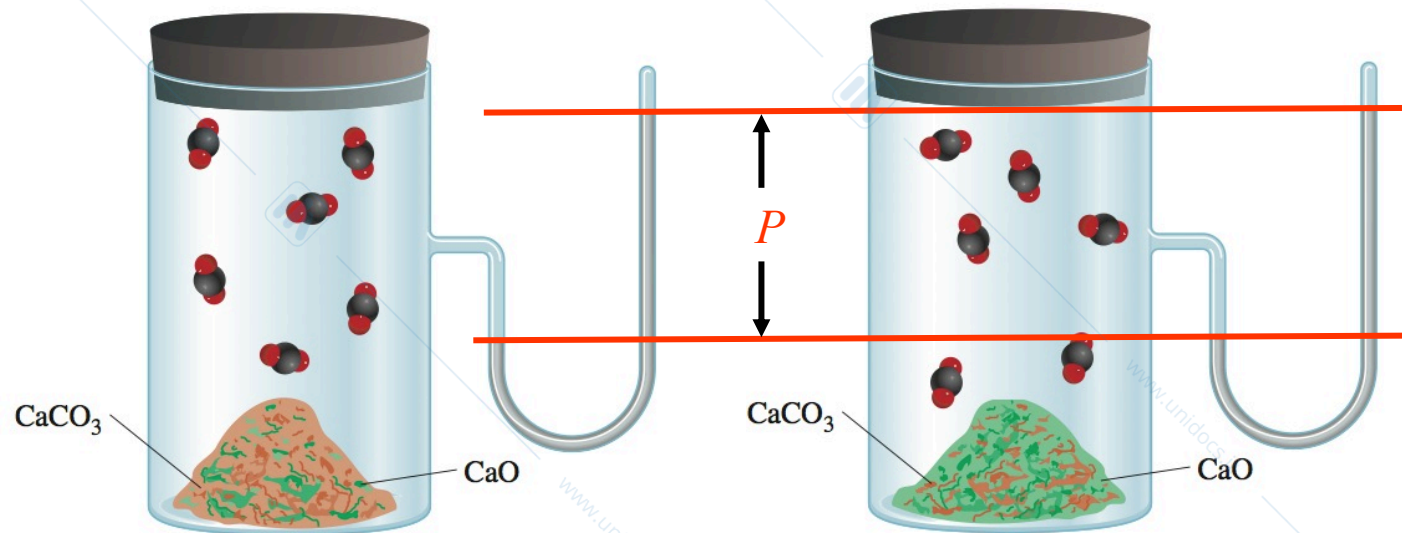
Le espressioni di **Q** e **K** includono solo le specie la cui concentrazione **cambia** mentre la reazione procede verso l'equilibrio.

I liquidi e i solidi puri si omettono dalle espressioni di **Q** o **K**.

Per la decomposizione termica di CO₂: Q = [CO₂]



il valore della costante d'equilibrio è indipendente dalle quantità di CaO e CaCO₃ presenti



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

Gibbs dimostrò che la variazione di energia libera di una qualsiasi reazione chimica (ΔG) dipende dalla variazione di energia libera standard (ΔG°) – una costante termodinamica tipica della reazione – e da un termine che esprime le concentrazioni iniziali di reagenti e prodotti:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]_i^c \cdot [D]_i^d}{[A]_i^a \cdot [B]_i^b} \quad (2)$$

Dove $[A]_i$, $[B]_i$, $[C]_i$ e $[D]_i$ sono le concentrazioni iniziali delle rispettive sostanze, R è la costante universale dei gas e T la temperatura assoluta (in kelvin).

Il ΔG indica dunque quanto una reazione sia lontana dalla posizione di equilibrio. All'equilibrio chimico, $\Delta G = 0$, ossia il sistema non può più svolgere né assorbire energia rispetto all'ambiente. In queste condizioni, le concentrazioni iniziali dei reagenti e dei prodotti corrispondono a quelle all'equilibrio, pertanto è possibile sostituire $[A]_i^a$ con $[A]^a$, $[B]_i^b$ con $[B]^b$ e così via, nell'equazione (2).

Dato che $[C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b = K_{\text{eq}}$, ne consegue che all'equilibrio la relazione (2) diventa:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad (3)$$

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

La relazione fra ΔG^0 e K a 298 K

ΔG^0 (kJ)	K	Significato
200	9×10^{-36}	{ praticamente nessuna reazione diretta; la reazione inversa va a completamento
100	3×10^{-18}	
50	2×10^{-9}	
10	2×10^{-2}	
1	7×10^{-1}	{ la reazione diretta e la reazione inversa hanno lo stesso grado di avanzamento
0	1	
-1	1,5	{ la reazione diretta va a completamento; in pratica non avviene la reazione inversa
-10	5×10^1	
-50	6×10^8	
-100	3×10^{17}	
-200	1×10^{35}	



Fattori che influenzano gli equilibri

Principio di Le Châtelier

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

Un sistema è perturbato quando una variazione delle condizioni lo allontana temporaneamente dall'equilibrio.

Il sistema risponde alla perturbazione con uno *spostamento* della *posizione* di equilibrio.

Uno spostamento a *sinistra* consiste in una reazione dai prodotti ai reagenti.

Uno spostamento a *destra* consiste in una reazione dai reagenti ai prodotti.

Le perturbazioni considerate sono variazioni di:

- concentrazione**
- pressione**
- temperatura**

L'effetto della variazione di concentrazione

Se la concentrazione di un componente aumenta, il sistema reagisce per consumarne una certa quantità.

- Se si aggiunge un reagente, l'equilibrio si sposta a destra.
- Se si aggiunge un prodotto, l'equilibrio si sposta a sinistra.

Se la concentrazione di un componente diminuisce, il sistema reagisce per produrne una certa quantità.

- Se si rimuove un reagente, l'equilibrio si sposta a sinistra.
- Se si rimuove un prodotto, l'equilibrio si sposta a destra.

Sono coinvolte solo le sostanze che compaiono nell'espressione di Q

Una variazione di concentrazione ha effetto sull'equilibrio ma non sul valore di K



$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 4$$

V = 1 litro

Condizioni iniziali: $n_A = n_B = 1$



$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 4$$

$$V = 1 \text{ litro}$$

Condizioni iniziali: $n_A = n_B = 1$

$$Q = \frac{0 \times 0}{1 \times 1} = 0 < K_c$$

Il sistema è fuori equilibrio e quindi si ha reazione fino a che $Q = K_c$

All'equilibrio: $n_A = n_B = 1-x$; $n_C = n_D = x$

$$K_c = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 4$$

$$x = \begin{cases} \cancel{x} \\ 0,67 \end{cases}$$

$$n_C^{eq} = n_D^{eq} = 0,67$$

$$n_A^{eq} = n_B^{eq} = 0,33$$



$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 4$$

V = 1 litro

Aggiungiamo 2 moli di A



$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 4$$

$$V = 1 \text{ litro}$$

Aggiungiamo 2 moli di A

$$Q = \frac{0,67 \times 0,67}{0,33 \times 2,33} = 0,59 < K_c$$

Il sistema è fuori equilibrio e quindi si ha reazione fino a che $Q = K_c$

All'equilibrio:

$$n_A = 0,33 - x; n_B = 2,33 - x; \quad n_C = n_D = 0,67 + x$$

L'effetto dell'aggiunta di Cl_2 sul sistema $\text{PCl}_3\text{-Cl}_2\text{-PCl}_5$

Concentrazione (M)	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_5(\text{g})$
Equilibrio iniziale	0,200		0,125		0,600
Perturbazione			+0,075		
Nuova conc. iniziale	0,200		0,200		0,600
Variazione	$-x$		$-x$		$+x$
Nuovo equilibrio	$0,200 - x$		$0,200 - x$		$0,600 + x$

L'effetto di una variazione di pressione (Volume)

Le variazioni di pressione influenzano gli equilibri in cui sono coinvolte specie gassose.

- La variazione di pressione parziale è equivalente alla variazione di concentrazione di un componente gassoso e causa lo spostamento dell'equilibrio.
- L'aggiunta di un gas inerte non ha effetto sulla posizione dell'equilibrio se il volume è costante: tutte le concentrazioni e pressioni parziali rimangono costanti.
- Una variazione di volume causa lo spostamento dell'equilibrio se $\Delta n_{\text{gas}} \neq 0$.

Le variazioni di pressione (volume) non hanno effetto sul valore di K .

Pressione – Una variazione di pressione non cambia il valore di K_c , ma può determinare riarrangiamento delle concentrazioni delle specie gassose



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

$$\Delta v = 0$$

Nessun effetto

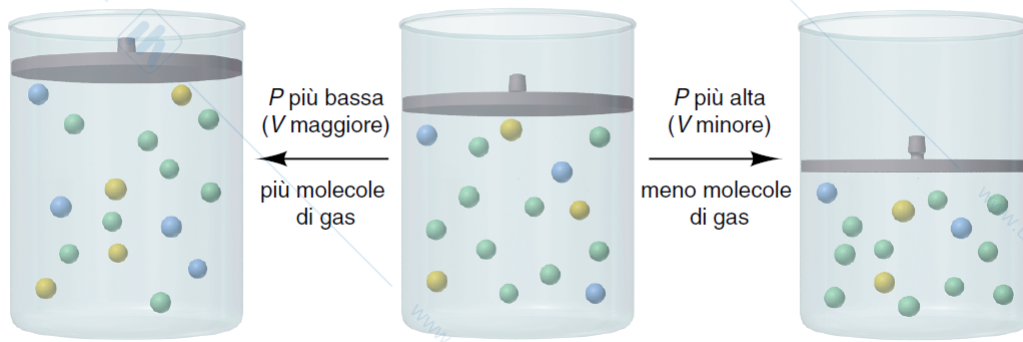
$$\Delta v > 0$$

Se P aumenta, la reazione si sposta verso sx

$$\Delta v < 0$$

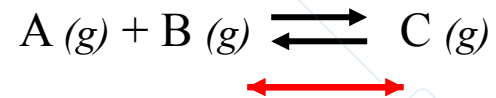
Se P aumenta, la reazione si sposta verso dx

L'effetto di una variazione di pressione su un sistema in equilibrio



Principio di Le Châtelier

Variazioni di pressione (e volume) (riepilogo)



variazione

la pressione aumenta
la pressione diminuisce
il volume aumenta
il volume diminuisce

l'equilibrio si sposta verso

il lato con meno molecole di gas
il lato con più molecole di gas
il lato con più molecole di gas
il lato con meno molecole di gas

L'effetto di una variazione di temperatura

Per determinare l'effetto di una variazione di temperatura su un equilibrio, si considera il calore come un componente del sistema.

Il calore è un *prodotto* in una reazione *esotermica* ($\Delta H_r^0 < 0$)

Il calore è un *reagente* in una reazione *endotermica* ($\Delta H_r^0 > 0$)

Un *aumento* di temperatura *aggiunge* calore e favorisce le reazioni endotermiche.

Una *diminuzione* di temperatura *sottrae* calore e favorisce le reazioni esotermiche.

Temperatura e Costante d'equilibrio

Il solo parametro che influenza il valore di K per un dato sistema in equilibrio è la *temperatura*.

Per una reazione con $\Delta H_r^0 > 0$, un aumento di temperatura causa un aumento di K .

Per una reazione con $\Delta H_r^0 < 0$, un aumento di temperatura causa una diminuzione di K .

L'equazione di van't Hoff mostra quantitativamente la relazione tra K e T :

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

**$R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
 K_1 è la costante di equilibrio a T_1**

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 $\Delta H_r^\circ > 0$ diminuisce se $\Delta H_r^\circ < 0$
diminuzione di T	verso il rilascio di calore	aumenta se $\Delta H_r^\circ < 0$ diminuisce se $\Delta H_r^\circ > 0$