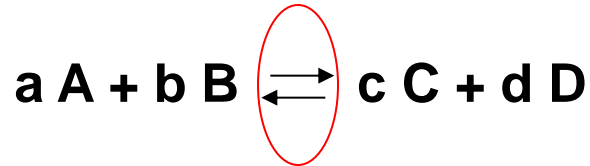


EQUILIBRIO CHIMICO [riprendere la lezione: equazioni (inciso)]



Caso particolare:

$$V_d = k_d [A]^m [B]^n$$

$$V_i = k_i [C]^o [D]^p$$

La velocità delle due reazioni dipende da k (d o i) (legata alla T) e dalla concentrazione dei reagenti e dei prodotti.

Mano a mano che si consumano reagenti la loro concentrazione cala nel tempo, così come v_d .

Contemporaneamente cresce la concentrazione dei prodotti e la velocità della reazione inversa.

Quando le due velocità si equivalgono si raggiunge una situazione di “equilibrio dinamico” e “al netto” le concentrazioni di reagenti e prodotti non variano nel tempo.

La reazione non procede più in nessuno dei due versi possibili!!!

...Ci possono essere fondamentalmente tre casi possibili

$$K_d \simeq K_i$$

La reazione non procede più quando:

$$[C]^o[D]^p = [A]^m[B]^n$$

In queste condizioni ho quantità rilevanti di reagenti e di prodotti all'equilibrio

$$K_d \gg K_i$$

Es. $k_d = 10000$, $k_i = 1$

$$10000[A]^m[B]^n = [C]^o[D]^p \quad \text{assumendo } m, n, o, p \text{ tutti uguali a } 1$$

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = 10000$$

All'equilibrio ho quantità irrisorie di reagenti (in questo caso si dice che la reazione è andata a completezza).
Dalla equazione chimica si elimina la doppia freccia!!



$$K_d \ll K_i$$

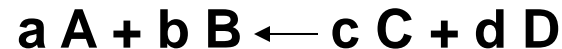
$$\text{Es. } k_d = 1, k_i = 10000$$

$$[A]^m[B]^n = 10000[C]^o[D]^p \quad \text{assumendo } m, n, o, p \text{ tutti uguali a } 1$$

$$\frac{[A][B]}{[C][D]} = 10000$$

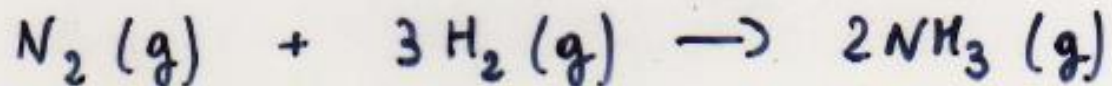
All'equilibrio ho quantità irrisorie di prodotti (in questo caso si dice che la reazione ha l'equilibrio completamente spostato verso i reagenti).

Dalla equazione chimica si elimina la doppia freccia!!

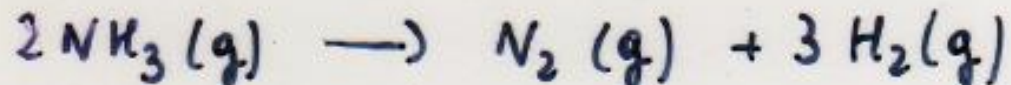


SINTESI AMMONIACA alla T= 500°C

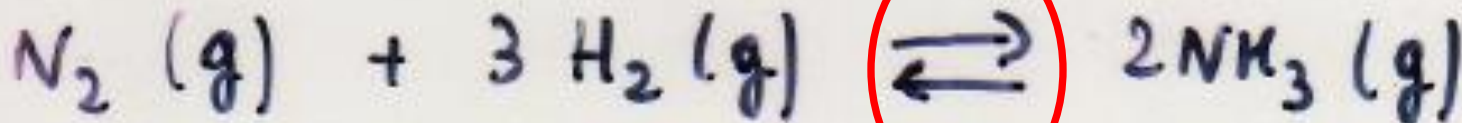
Avviene la reazione diretta:



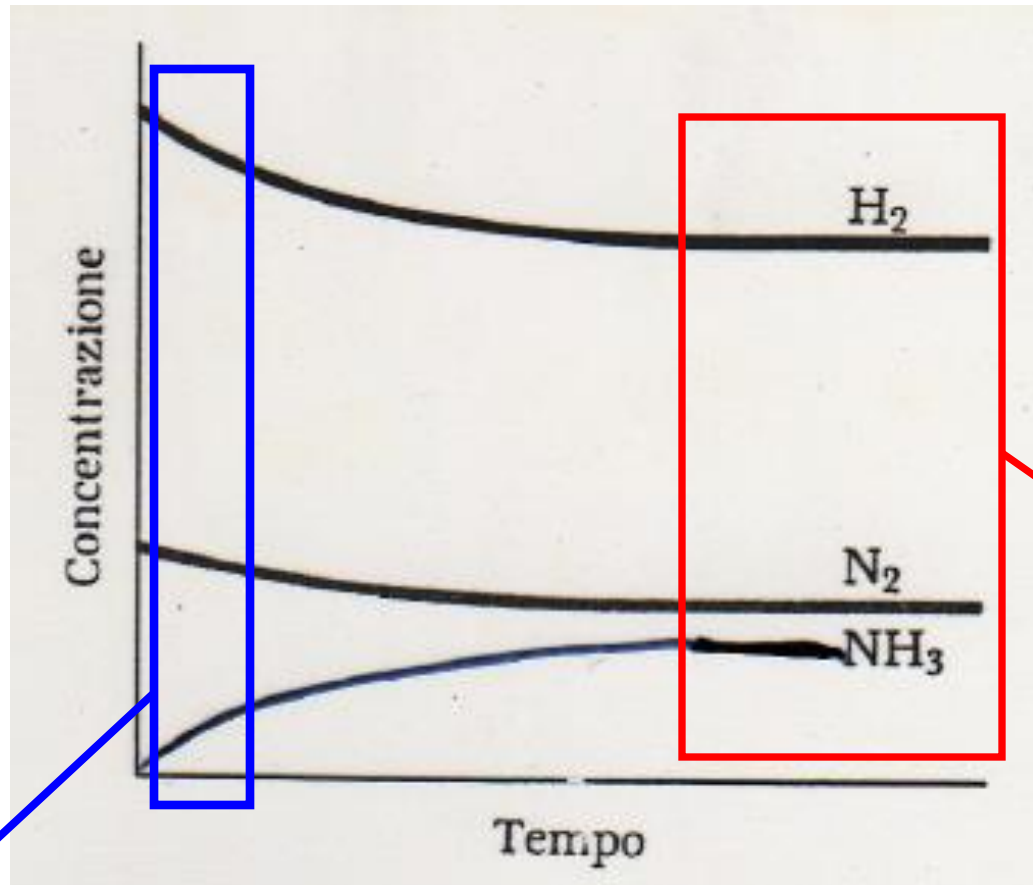
Ma anche quella inversa:



Quando le velocità delle due reazioni si eguagliano, allora le concentrazioni delle specie non variano più nel tempo: Si raggiunge una situazione di **EQUILIBRIO DINAMICO** simboleggiato da una doppia freccia:



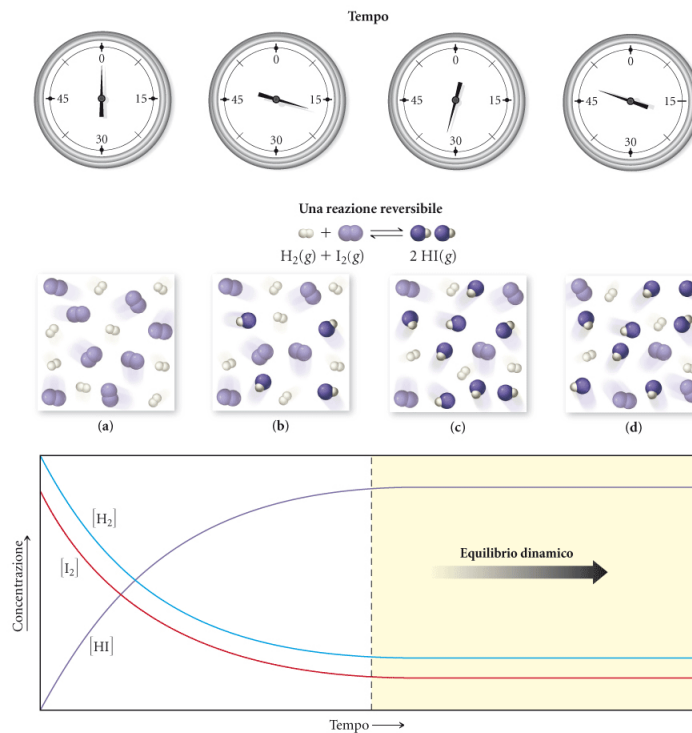
Concentrazione vs tempo



Studio dell'equilibrio di reazione

Studio di tipo cinetico

Equilibrio dinamico

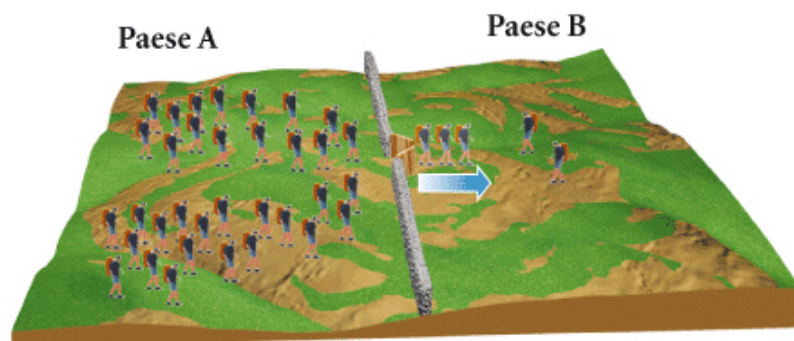


Contestualmente all'aumentare delle concentrazioni dei prodotti e alla diminuzione di quelle dei reattivi, si osserva una diminuzione della velocità della reazione diretta ed un aumento della velocità di quella inversa.

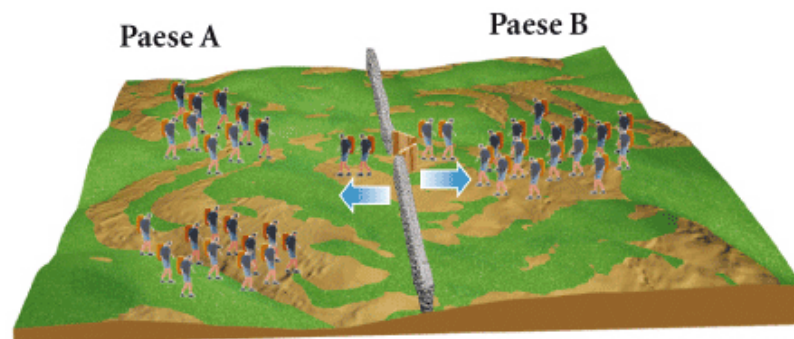
Equilibrio dinamico: velocità della reazione diretta = velocità della reazione inversa. Le concentrazioni dei reattivi e dei prodotti non variano più nel tempo.

▲ **FIGURA 14.2 Equilibrio dinamico** Una reazione chimica raggiunge l'equilibrio quando le concentrazioni dei reattivi e dei prodotti non variano nel tempo. La figura in alto mostra come al raggiungimento dell'equilibrio si arrivi ad una distribuzione molecolare stabile. La figura in basso mostra i grafici della concentrazione in funzione del tempo della reazione $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$. Al raggiungimento dell'equilibrio entrambe le reazioni diretta ed inversa avvengono alla stessa velocità e di conseguenza le concentrazioni dei reattivi e dei prodotti non subiscono più variazioni.

Equilibrio dinamico: un'analogia



Situazione iniziale
Movimento della popolazione da A a B



Equilibrio
Uguale velocità di migrazione tra i due paesi

◀ FIGURA 14.3 Analogia tra i flussi migratori e l'equilibrio chimico

A causa di una sovrappopolazione del paese A rispetto al paese B, le persone cominciano a migrare da A verso B. Mano a mano che lo spostamento procede, la popolazione di A diminuisce e quella di B aumenta. Contestualmente si osserverà che la velocità di migrazione dal paese A verso il paese B diminuisce mentre quella dal paese B verso il paese A aumenta. Al raggiungimento dell'equilibrio le due velocità migratorie saranno identiche.



Nivaldo J. Tro

Chimica - Un approccio molecolare

EdISES

COSTANTE di EQUILIBRIO

Esempio



Acido carbossilico

alcool

estere

Partiamo da diverse miscele iniziali di reagenti e determiniamo le composizioni in **condizioni di equilibrio**. In particolare calcoliamo il quoziente:

$$\frac{[\text{estere}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{acido}] [\text{alcool}]}$$

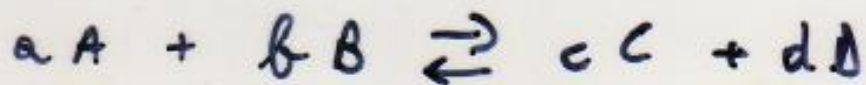
Tale valore è sempre costante una volta raggiunto l'equilibrio (nei limiti dell'incertezza sperimentale). Prende il nome di **costante di equilibrio**

Se esprimiamo le quantità delle varie specie come concentrazioni, esse sono diverse da caso a caso, ma il valore di tale rapporto è costante una volta raggiunto l'equilibrio

Se le concentrazioni sono espresse in molarità si parla di **K_c**

$$K_c = \frac{[\text{estere}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{acido}] [\text{alcol}]}$$

GENERALMENTE

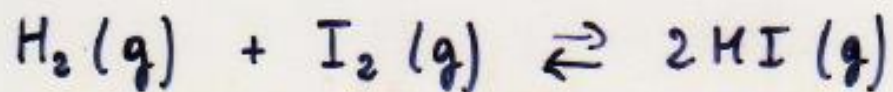


[A], [B], [C],... concentrazioni molari all'equilibrio.

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

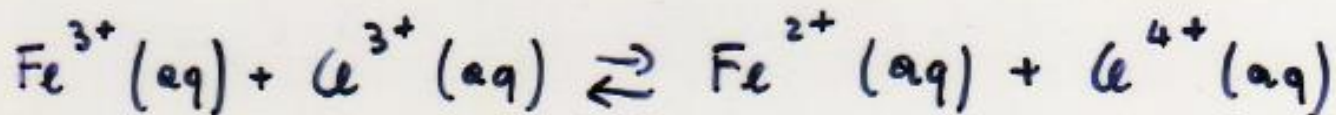
K_c ha le dimensioni di una potenza di M a seconda dei coefficienti stechiometrici

Esempi:



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 160$$

a 500°C



$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]} = 4 \cdot 10^{-4} \quad (298 \text{ K})$$

Per reazioni dell'ultimo tipo (stesso numero di molecole a destra e a sinistra):

$$K_c > 1$$

Reazione spostata verso i prodotti

$$K_c < 1$$

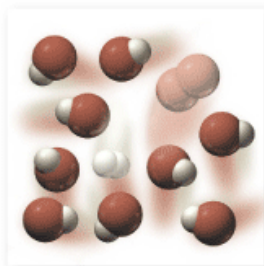
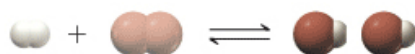
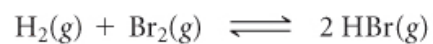
Reazione spostata verso i reagenti

$$K_c \gg 10^3$$

Reazione che procede a completezza

$$K_c \ll 1$$

Reazione completamente spostata verso i reagenti o reazione che non procede

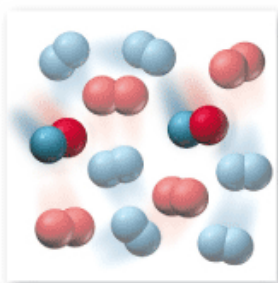
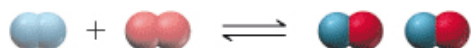


$$K = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2][\text{Br}_2]} = \text{valore elevato}$$

◀ **FIGURA 14.4** Significato del valore elevato di una costante d'equilibrio

Un valore elevato di una costante d'equilibrio indica che il punto d'equilibrio è fortemente spostato a destra: la concentrazione dei prodotti è alta e quella dei reattivi è bassa.





$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \text{valore piccolo}$$

◀ **FIGURA 14.5** significato del valore basso di una costante d'equilibrio

Un valore basso di una costante d'equilibrio indica che il punto d'equilibrio è fortemente spostato a sinistra: la concentrazione dei prodotti è bassa e quella dei reattivi è alta.

Tabella 13.2 Costanti di equilibrio K_c di alcune reazioni

Reazione	Temperatura, K	K_c
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$	300	$4,0 \times 10^{31}$
	500	$4,0 \times 10^{18}$
	1000	$5,1 \times 10^8$
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$	300	$1,9 \times 10^{17}$
	500	$1,3 \times 10^{10}$
	1000	$3,8 \times 10^4$
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$	298	794
	500	160
	700	54
	763	46
$2\text{BrCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	300	377
	500	32
	1000	5
$2\text{HD}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g})$	100	0,52
	500	0,28
	1000	0,26
$\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{F}(\text{g})$	500	$7,3 \times 10^{-13} \text{ M}$
	1000	$1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$
	1200	$2,7 \times 10^{-1} \text{ M}$
$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{g})$	1000	$1,2 \times 10^{-7} \text{ M}$
	1200	$1,7 \times 10^{-5} \text{ M}$
$\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Br}(\text{g})$	1000	$4,1 \times 10^{-7} \text{ M}$
	1200	$1,7 \times 10^{-5} \text{ M}$
$\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$	800	$3,1 \times 10^{-5} \text{ M}$
	1000	$3,1 \times 10^{-3} \text{ M}$
	1200	$6,8 \times 10^{-1} \text{ M}$

COSTANTI di EQUILIBRIO di alcune REAZIONI

Esercizio:

Calcolare le dimensioni di K_c nella reazione di esterificazione dell'acido acetico con alcool etilico e nella reazione di formazione dell'ammoniaca.

Dalla tabella precedente si può evincere che:

**OGNI REAZIONE HA UNA SUA K_c IL CUI VALORE
DIPENDE SOLO DALLA TEMPERATURA**

PROBLEMA: E' possibile aumentare la resa di una reazione una volta raggiunto l'equilibrio?

Esercizio:

Si consideri la reazione di esterificazione vista in precedenza e si ponga uguale a 4 la K_c ad una particolare temperatura. Le concentrazioni iniziali di acido e di etanolo siano entrambi 1M. Quali sono le concentrazioni all'equilibrio delle varie specie?

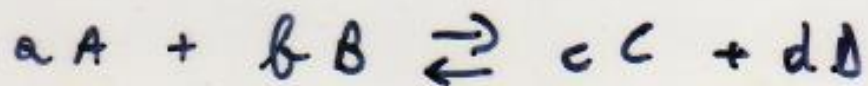
R- $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0.33 \text{ M}$; $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = 0.67 \text{ M}$

E' possibile consumare tutto l'acido acetico e tutto l'etanolo?

R- Sì, basta allontanare l'acetato di etile dall'ambiente di reazione!
(principio di Le Chatelier: all'equilibrio il sistema reagisce opponendosi alla causa che perturba l'equilibrio). Sottraggo l'estere, il sistema reagisce producendo l'estere.

Valore di K_c : utile guida per la previsione del verso di una reazione

Data la reazione:



Se non siamo all'equilibrio:

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

Non rappresenta la costante di equilibrio, avendo le concentrazioni valori arbitrari. Tale rapporto prende il nome di **quoziente di reazione (Q_c)**

Se $Q_c \neq K_c$ il sistema non è all'equilibrio.

3 casi..

$$Q_c > K_c$$

La reazione tende a formare reagenti

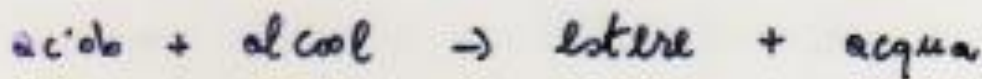
$$Q_c < K_c$$

La reazione tende a formare prodotti

$$Q_c = K_c$$

Siamo esattamente all'equilibrio

Esempi:



1

1

-

-

→ $Q_c??$

-

-

1

1

→ $Q_c??$

Nel primo caso la reazione tenderà a formare, nel secondo caso tenderà a formare.....

REAZIONI IN FASE GAS: definizione di Kp



Per l'equazione di stato dei gas vale:

$$p_A V = n_A RT \quad p_A = \frac{n_A}{V} RT = [A] RT$$

Se invece di Kc utilizzassimo una costante di equilibrio espressa in funzione delle pressioni parziali, cioè Kp?

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Che relazione c'è tra Kc e Kp??

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

Cioè:

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

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

Caso particolare:

$$\text{Se } \Delta n = 0 \quad K_c = K_p.$$

EQUILIBRIO in REAZIONI IN FASI ETEROGENEE

Se le specie interagenti sono in fasi diverse:



2 fasi solide e una fase gassosa; all'equilibrio:

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

Per un solido puro la concentrazione dipende solo dalla densità:

$$d = M \times \text{P.M.} \text{ (dimostrare)}$$

Durante la reazione allora $[CaO]$ e $[CaCO_3]$ rimangono costanti, mentre $[CO_2]$ varia, perché?

Perché i gas non hanno né forma né volume propri, mentre i solidi sì!!

Quindi:

$$\left. \begin{array}{l} [CaO] = \text{cost.} \\ [CaCO_3] = \text{cost.} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{K_c' [CaCO_3]}{[CaO]} = [CO_2] = K_c$$

$$K_c = [CO_2]$$

e $K_p = p_{CO_2}$

Esercizio:

Si scaldi $CaCO_3$ a $800^\circ C$ in un recipiente chiuso. K_p vale, a questa temperatura, 0.22 atm. Quanto vale la pressione parziale di CO_2 ? La p_{CO_2} varia al variare della quantità iniziale di $CaCO_3$? Cosa succederebbe a $CaCO_3$ in un recipiente aperto?

RISPOSTA dell'EQUILIBRIO alle PERTURBAZIONI



L'AGGIUNTA DI UN PRODOTTO O DI UN REAGENTE FA' SPOSTARE L'EQUILIBRIO

L'equilibrio reagisce in modo da opporsi alla causa che ne ha determinato la perturbazione (principio di Le Chatelier).

Se aggiungessi H_2O , come reagirebbe il sistema?? Se invece aggiungessi acido??

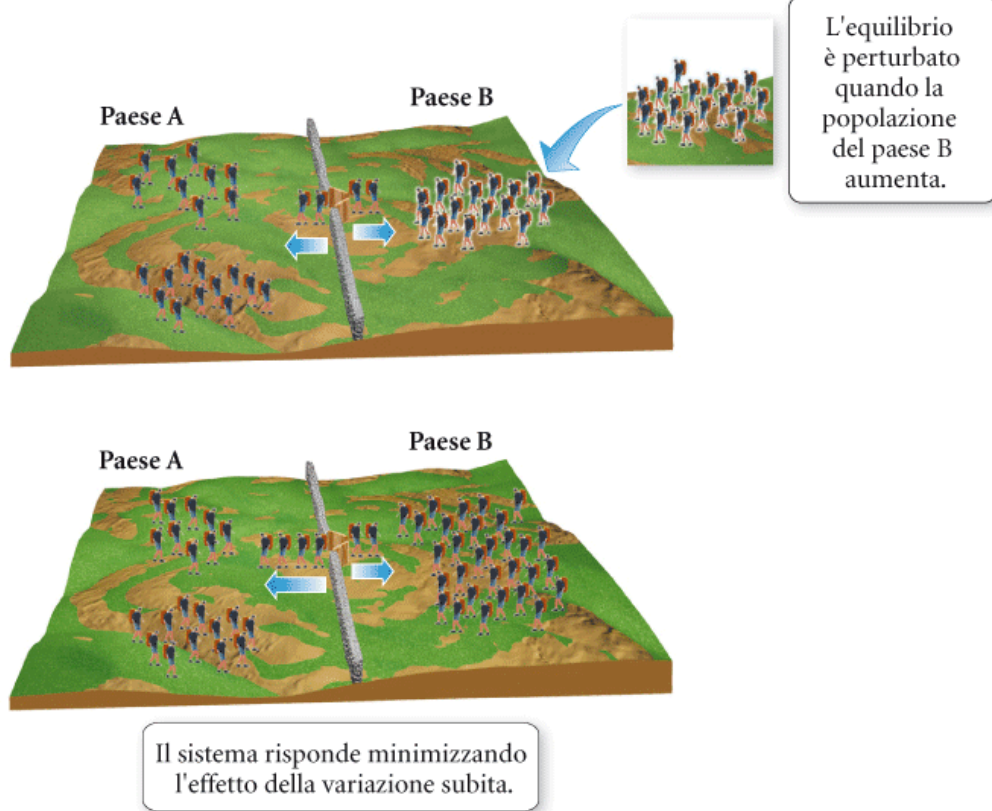
Matematicamente si analizza il Q_c in paragone alla K_c .

In caso di aggiunta di H_2O \longrightarrow $Q_c > K_c$ \longrightarrow l'equilibrio si sposta verso i reagenti.

In caso di aggiunta di acido \longrightarrow $Q_c < K_c$ \longrightarrow l'equilibrio si sposta verso i prodotti.

Il sistema tende a ripristinare la K_c

Il principio di Le Châtelier: l'analogia con i flussi migratori



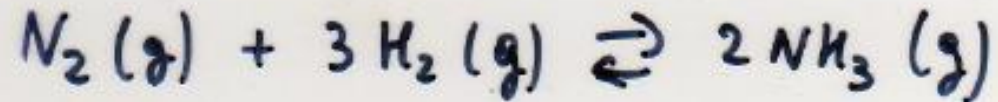
Nivaldo J. Tro
Chimica - Un approccio molecolare
EdiSES

◀ **FIGURA 14.8** L'analogia tra i flussi migratori e il principio di Le Châtelier
Un aumento demografico nel paese B provoca uno spostamento dell'equilibrio verso sinistra. La popolazione migra dal paese B (diventato troppo affollato) al paese A fino a quando l'equilibrio si ristabilisce.

EFFETTO della PRESSIONE (FASE GASSOSA)

l'equilibrio reagisce ad un aumento della pressione spostandosi nella direzione che rende minimo l'aumento.

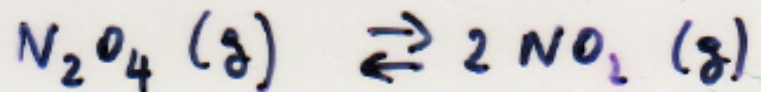
Es.



Da sinistra a destra si ha una diminuzione del numero di moli e quindi, per la legge dei gas ideali, anche una diminuzione della pressione. Un aumento di P (diminuzione di Volume) fa spostare l'equilibrio verso i prodotti.

Esercizio:

Data la reazione:

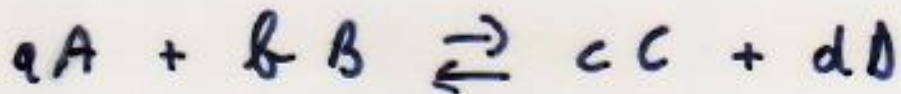


Come si sposta l'equilibrio in seguito ad un aumento della pressione??

EFFETTO della TEMPERATURA

N.B. Effetti quali variazioni di concentrazione delle specie, variazioni di Pressione (volume) hanno l'effetto di spostare l'equilibrio ma **non** fanno variare il valore della K_c

Per effetto della variazione di T la K_c varia.



Reazione endotermica: aumentando T aumenta la K_c

Reazione esotermica: aumentando T diminuisce K_c

$$\Delta H < 0$$

K_c cala al crescere di T

$$\Delta H > 0$$

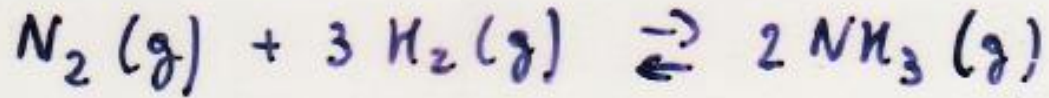
K_c cresce al crescere di T

DIPENDENZA K_p da TEMPERATURA: equazione di VAN'T HOFF

$$\ln \frac{K_p'}{K_p} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

Conoscendo K_p alla temperatura T ed il ΔH^0 , si ricava agevolmente la K_p' alla temperatura T' .

CONCETTO di EQUILIBRIO sfruttato nell'INDUSTRIA



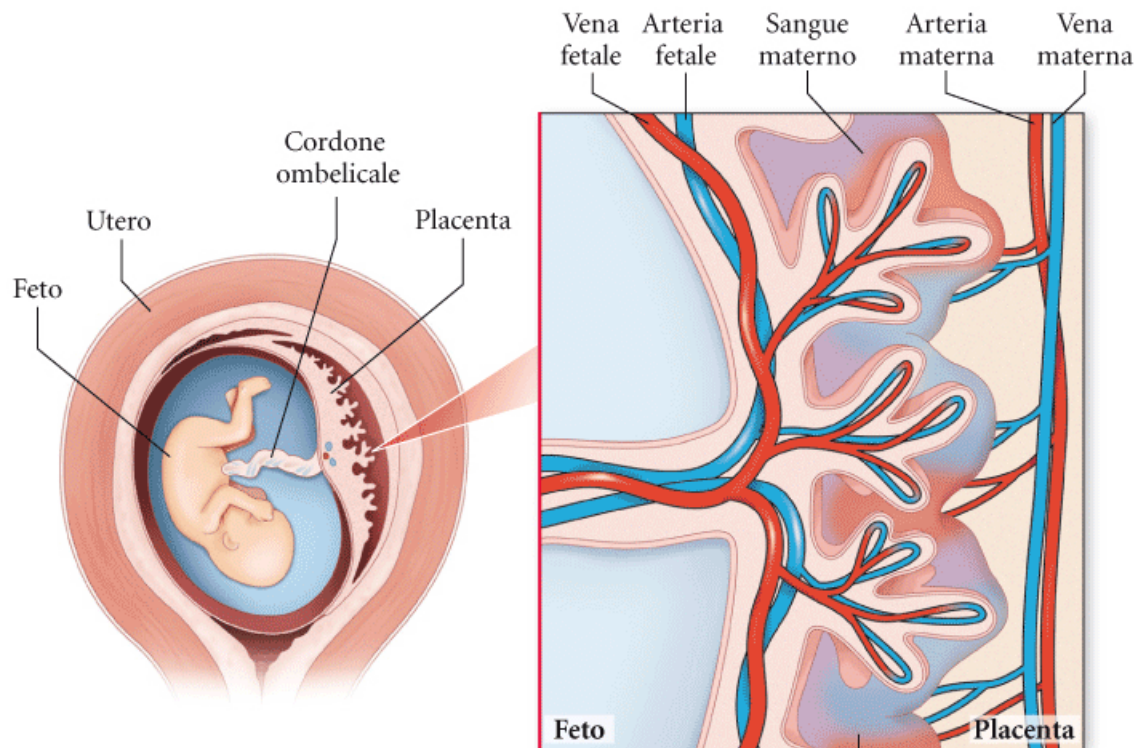
Processo Haber

Processo esotermico, per aumentare la resa di reazione bisogna diminuire la temperatura. Ma abbassando la temperatura la velocità di reazione si abbassa molto.

Che fare per aumentare la resa in ammoniaca senza senza abbassare troppo la velocità di reazione??

Si usa un **catalizzatore**! Non cambia il valore di K_c ma rende più veloci, in uguale misura, le reazioni diretta ed inversa. Inoltre lavorando ad alte P si può spostare l'equilibrio a destra.

Ricapitolando, in quali condizioni si ottengono alte rese di NH_3 ???



Attraverso la placenta il sangue materno e quello fetale scambiano sia il nutrimento sia le scorie metaboliche.

◀ **FIGURA 14.1 Scambio dell'ossigeno tra la circolazione materna e quella fetale** Nella placenta il sangue fetale fluisce in prossimità di quello materno, senza alcun contatto diretto. Poiché la reazione tra l'emoglobina fetale e l'ossigeno ha una costante di equilibrio maggiore rispetto a quella relativa alla reazione tra l'emoglobina materna e l'ossigeno, il feto può ricevere ossigeno dal sangue materno.