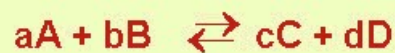


Cap.9

L'equilibrio chimico

In un'equazione che rappresenta una reazione chimica, la freccia (\rightarrow) sta ad indicare che la reazione avviene in modo completo verso la formazione dei prodotti, cioè come se essa fosse irreversibile. In realtà quasi tutte le **reazioni chimiche sono reversibili**, portano cioè solo ad una parziale trasformazione dei reagenti nei prodotti.

Questo fatto viene indicato con una doppia freccia:



A, B = reagenti. **C, D** = prodotti. *a, b, c, d* = coefficienti stechiometrici che bilanciano la reazione.

La scrittura rappresenta la trasformazione dei prodotti in reagenti e viceversa, e quando il sistema raggiunge **l'equilibrio**, tutti i componenti saranno presenti, ognuno con una concentrazione che non varia nel tempo (sempre che rimangano invariati le condizioni di pressione *p*, temperatura *T*, e numero di moli dei singoli componenti *n_i*).

Nota: le concentrazioni di partenza possono essere casuali, ma la reazione procede comunque, in base ai coefficienti stechiometrici propri della reazione.

L'equilibrio si può considerare raggiunto quando *la velocità di reazione diretta è eguale a quella della reazione inversa*: per questo l'equilibrio è indicato "**dinamico**", perché, ad equilibrio raggiunto, le reazioni diretta e inversa continuano ad avvenire, ma senza modificare le concentrazioni delle specie presenti.

La posizione dell'equilibrio, cioè le mutue concentrazioni dei componenti, dipende da vari fattori, ma, a parità di questi, non cambia, sia che si parta dai reagenti sia dai prodotti: il risultato finale, nelle stesse condizioni, è lo stesso.

Poiché all'equilibrio le **concentrazioni** dei componenti sono **costanti**, sarà **costante anche il loro rapporto**, espressa dalla "**legge di azione di massa**".



Per convenzione scriviamo al numeratore i prodotti, e al denominatore i reagenti della reazione così come riportata.

Gli esponenti sono i rispettivi coefficienti stechiometrici.

In generale in un equilibrio, se $K \gg 1$ la reazione è favorita verso la formazione dei prodotti, se $K \ll 1$ la reazione è spostata verso i reagenti.

Quando il sistema **non** è all'equilibrio il rapporto viene indicato con **Q, quoziente di reazione**

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

In questa espressione le concentrazioni di A, B, C e D non sono quelle all'equilibrio, bensì quelle presenti in un momento qualsiasi della reazione.

Se si modifica la concentrazione di un componente, automaticamente si modificano le altre in modo che il rapporto raggiunga il valore di K_c .

Infatti se $Q > K$, il sistema si modifica, la reazione retrocede in modo da aumentare il denominatore (reagenti) e ridurre il numeratore (prodotti), se viceversa $Q < K$, i reagenti interagiranno tra loro a formare i prodotti, in modo da aumentare il numeratore (prodotti) e ridurre il denominatore (reagenti).

La **costante di equilibrio** K_c è una **costante termodinamica**; dipende solo dalle sostanze in equilibrio e dalla **temperatura del sistema**; il pedice "c" indica che essa è espressa mediante unità di concentrazione (mol/dm³ o moli/L, **Molarità**).

Il valore di K_c è costante, esso rappresenta la **costante di equilibrio** solo quando il sistema è effettivamente all'equilibrio.

Queste espressioni dell'azione di massa ci permettono di calcolare come variano le concentrazioni degli altri componenti del sistema se variamo la concentrazione (o la pressione p_i o il numero di moli n_i) di uno di essi (sempre però a T costante).

$$\frac{[P_c]^c [P_d]^d}{[P_a]^a [P_b]^b} = K_P$$

Negli equilibri che coinvolgono reagenti e prodotti allo stato **gassoso**, la legge di azione di massa e la costante di equilibrio è definita in termini delle **pressioni parziali**, K_p .

Ricordare che nella legge di Dalton sulle miscele gassose ideali, ciascuna p_i è proporzionale a n_i .

Ricordando che la concentrazione per definizione è n_i/V , dalla equazione di stato dei gas $n_i/V = p_i/RT$, e facendo le opportune sostituzioni nella K_c si ottiene:

$$K_c = \frac{\left(\frac{p_c}{RT}\right)^c \left(\frac{p_d}{RT}\right)^d}{\left(\frac{p_a}{RT}\right)^a \left(\frac{p_b}{RT}\right)^b} = \frac{p_c^c p_d^d}{p_a^a p_b^b} \left(\frac{1}{RT}\right)^{(c+d-a-b)}$$

Riarrangiando, la K_p è uguale alla K_c moltiplicata per un fattore (RT) elevato ad un esponente che rappresenta la variazione del numero di moli caratteristico del processo.

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

se $\Delta n = (c+d-a-b) = 0$ **$K_p = K_c$**

$K_p = K_c$ solo quando non c'è variazione del numero di moli.

Sarà così, per esempio per la reazione di dissociazione dell'acido iodidrico in fase gassosa:



mentre per la reazione di sintesi dell'ammoniaca



Le relazioni che esprimono le K e la legge dell'azione di massa (esprese considerando le concentrazioni o le pressioni parziali) sono **perfettamente valide solo per soluzioni o gas che si comportano in modo ideale**.

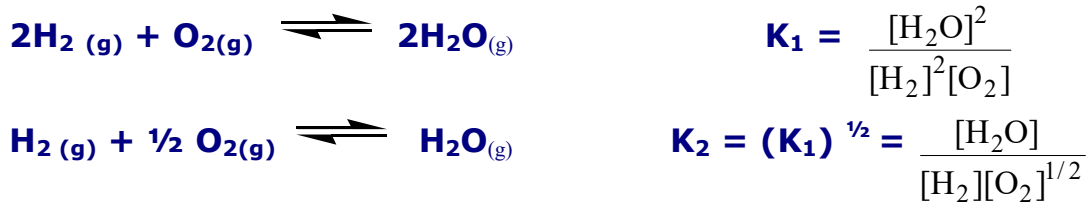
Relazioni tra costanti di equilibrio

La K , pur rappresentando la stessa situazione reale, assume valori diversi se la reazione è scritta in modo diverso. E' perciò importante sapere "come" è riportata la reazione, per dare il giusto valore e il giusto significato alla costante di equilibrio.

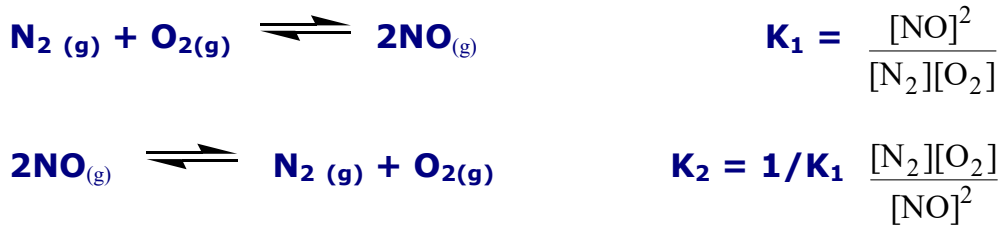
La costante di equilibrio dipende dal modo in cui è scritta la reazione !!

I seguenti esempi mettono in evidenza le relazioni tra costanti di equilibrio a seconda di come viene espressa la reazione di equilibrio:

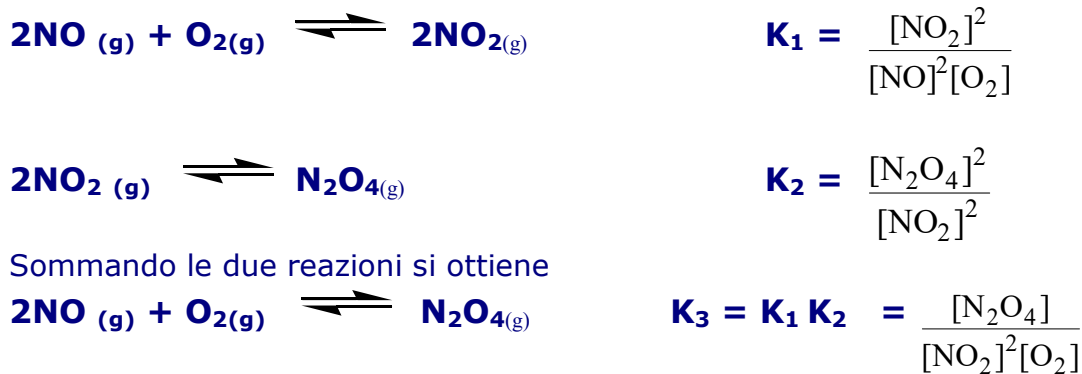
Dividendo i coefficienti per 2, la relativa costante K_2 è la radice quadrata di K_1 :



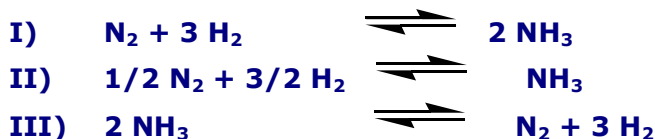
Invertendo la reazione, la relativa costante K_2 è l'inverso della K_1 :



Quando una reazione risulta quale addizione di altre due, la costante di equilibrio K_3 della reazione globale è il prodotto delle precedenti



consideriamo la reazione di formazione di NH_3 scritta in 3 modi diversi:



I $K_p^I = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$	II $K_p^{II} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}}$	III $K_p^{III} = \frac{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2}$
---	---	---

Le tre costanti sono legate tra loro:

$$K_I = K_{II}^2 = 1/K_{III}$$

E' evidente che

- Se **K** è numericamente **molto piccola**, la reazione di equilibrio è spostata verso i reagenti es.,



- Se **K** è numericamente **molto grande**, la reazione di equilibrio è spostata verso la formazione dei prodotti, es.



- **Ricordare che** solo una variazione di T fa variare la costante di equilibrio !.

EQUILIBRI ETEROGENEI

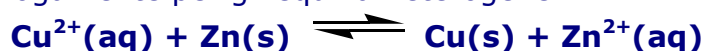
Negli equilibri di sistemi omogenei (quelli fin qui considerati), occorre tener conto di tutti i componenti, mentre nei **sistemi eterogenei** si considera che i componenti in fase condensata (solida o liquida) abbiano "**concentrazione costante**" e la relativa **concentrazione** può venire conglobata nella K di equilibrio.

Consideriamo per esempio la reazione di equilibrio:



$$K_p = p_{\text{CO}_2} \quad (\text{pressione di CO}_2)$$

dato che le "concentrazioni" di CaCO_3 e di CaO , essendo solidi (e purché presenti), sono costanti. Analogamente per gli equilibri eterogenei



e anche nel caso di un sale poco solubile



trascurando le specie allo stato solido, le costanti sono così definite:

$$K_c = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

L'aggiunta/rimozione di dei composti solidi non modifica l'equilibrio !

Principio di Le Chatelier (H.L. Le Chatelier, Francia, 1850-1936)

Se un sistema in equilibrio è soggetto ad una modificazione o perturbazione, il sistema reagisce in modo da annullare o minimizzare l'effetto della perturbazione.

Variazioni delle condizioni su un sistema all'equilibrio

-----Modificazioni della concentrazione

Se al seguente equilibrio eterogeneo,



si aggiunge del sale sodico Na_2SO_4 molto solubile e completamente dissociato, l'equilibrio retrocede verso sinistra e si osserverà la precipitazione di una quantità del sale BaSO_4 .

-----Modificazioni del volume (o della pressione)

Nell'equilibrio in fase gassosa $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

la costante **K** vale $[\text{N}_2\text{O}_4] / [\text{NO}_2]^2$

Una riduzione del volume della metà comporta il raddoppio delle concentrazioni, il quoziente di reazione Q risulterà minore di K ($Q < K$) e l'equilibrio si sposta a destra. Infatti la stechiometria della reazione indica che questa procede con riduzione del volume (2 moli di reagente che danno 1 mole di prodotto) e una riduzione del volume favorirà di conseguenza la formazione dei prodotti. L'equilibrio si sposta a destra.

Per esempio, se si impone dall'esterno un aumento di pressione, l'equilibrio si sposta verso una situazione di minore pressione; nel caso della reazione



di formazione dell'ammoniaca, vista sopra, poiché i reagenti comportano un numero maggiore di moli rispetto al prodotto (con rapporto 2/1) l'equilibrio si sposterà verso destra.

La pressione (e quindi variazione del volume) è però ininfluenza se non si verifica una variazione del numero di moli, come ad es. nella reazione:



-----Effetto della temperatura

Per prevedere lo spostamento dell'equilibrio in seguito ad una variazione di T , si può considerare il calore come se fosse un reagente o un prodotto di reazione. Ad esempio la reazione



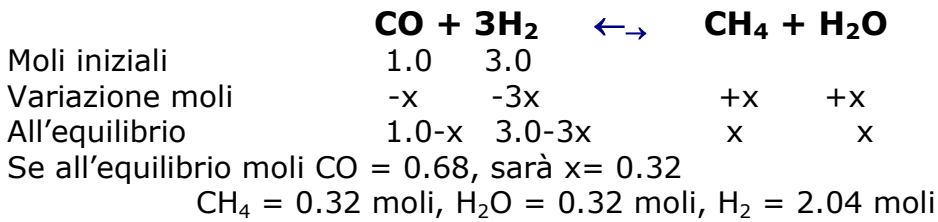
è esotermica ($\Delta H = -57 \text{ kJ}$) e il calore può essere inteso come un "prodotto" della reazione. Un aumento di temperatura e quindi di calore sposterà la reazione a sinistra verso i reagenti **e il valore di K diminuisce**.

Per la reazione esotermica indicata $K (273 \text{ K}, 0^\circ\text{C}) = 57.0$
 $K (298 \text{ K}, \text{temp ambiente}) = 6.9$

Un aumento di temperatura favorisce le reazioni endotermiche (che avvengono con assorbimento di calore), e la K aumenta e **sfavorisce quelle esotermiche** (che avvengono con cessione di calore), K diminuisce.

Esercizi equilibri gassosi

Esercizio 1. In un recipiente di 1L si introducono 1 mole di CO e 3 moli di idrogeno



Esercizio 2. La K_p di equilibrio per la reazione:



vale 2.4 atm a 375K. Assumendo che 6.7 g di SO₂Cl₂ siano evaporati in un bulbo di 1 L a 375K, calcolare:

- a) la pressione se SO₂Cl₂ (peso mol 167) non fosse dissociato
- b) le pressioni parziali p_{SO₂Cl₂}, p_{SO₂}, p_{Cl₂} all'equilibrio.

a) Dall'equazione di stato dei gas si ottiene la pressione di SO₂Cl₂ indissociato:

$$p = \frac{1}{1\text{L}} \times \frac{6.7\text{ g}}{134.97\text{ g/mol}} \times 0.082 \times 375\text{ K} = \mathbf{1.53\ atm}$$

b) Se il gas è dissociato, valutiamo le variazioni delle pressioni:



$$\mathbf{1.53\ atm - x} \qquad \qquad \mathbf{x} \qquad \mathbf{x}$$

E impostiamo l'espressione della K_p per la reazione:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2})(p_{\text{Cl}_2})}{p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}} = \frac{x^2}{1.53 - x} = 2.4$$

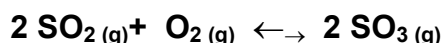
$$\text{da cui } x^2 + 2.4x - 3.672 = 0 \qquad \qquad x = 1.06$$

$$\begin{aligned} p_{\text{SO}_2} = p_{\text{Cl}_2} = x &= \mathbf{1.06\ atm} = \\ p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} &= \mathbf{1.53 - 1.06 = 0.47\ atm} \end{aligned}$$

$$P_{\text{tot}} = p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{Cl}_2} = 0.47 + 1.06 + 1.06 = 2.12\ atm$$

Si noti come a seguito della dissociazione la pressione totale è più alta rispetto il valore di 1.23 atm calcolata al punto "a" (per il maggior numero di moli di gas a seguito dissociazione)

Esercizio 3. La K_c per la reazione



vale 25.0 a 1000 K. In un recipiente di 2.5 L si introducono 0.16 mol di SO₃, 0.16 moli di SO₂, 0.10 moli di O₂.

a) Si valuti se la reazione è all'equilibrio e se non è così in quale direzione si sposterà la reazione.

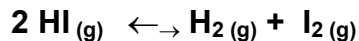
Come si modifica l'equilibrio nei seguenti casi:

- b) aumentando la concentrazione di SO₂;
- c) riducendo il volume del contenitore.

Calcolo del quoziente di reazione $Q_c = \frac{(0.16/2.5)^2}{(0.16/2.5)^2 (0.10/2.5)} = 25.0$

- a) Q_c coincide con K_c, quindi alle concentrazioni date il sistema è all'equilibrio.
- b) aumentando [SO₂], l'equilibrio si sposta verso i prodotti.
- c) riducendo il volume, il sistema si sposta verso la direzione in cui c'è riduzione del volume, cioè verso i prodotti.

Esercizio 4. La K_c per la reazione



vale 0.20 a 250 K. In un recipiente di 1.25 L si introducono 0.20 moli di H₂, 0.20 moli di I₂, 0.16 mol di HI.

- a) Si valuti se la reazione è all'equilibrio e se non è così in quale direzione si sposterà la reazione.

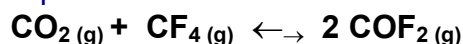
Come si modifica l'equilibrio nei seguenti casi:

- b) aumentando la concentrazione di HI;
- c) aumentando il volume del contenitore.

Calcolo del quoziente di reazione $Q_c = \frac{(0.20/1.25)(0.20/1.25)}{(0.16/1.25)^2} = 1.56$

- a) Q_c > K_c, con le concentrazioni date l'equilibrio si sposterà verso i reagenti
- b) aumentando [HI], l'equilibrio si sposta verso i prodotti.
- c) l'equilibrio è insensibile alla variazione del volume, perché la reazione avviene senza variazione del numero di moli.

Esercizio 5. Considerate l'equilibrio:



A 1000 °C la costante di equilibrio vale 0.50. Quali sono le pressioni parziali di tutti i gas all'equilibrio se la pressione iniziale di CO₂ e CF₄ è 0.713 atm ?

Ovviamente CO₂ e CF₄ reagiranno e potremo scrivere l'espressione della K

$$K_p = \frac{(2x)^2}{(0.713-x)(0.713-x)} = \frac{(2x)^2}{(0.713-x)^2} = 0.50$$

Da cui risolvendo l'equazione di 2° grado e scartando la soluzione negativa
x = 0.186

p_{CO2} = p_{CF4} = 0.527 atm, p_{COF2} = 0.372 atm

Esercizio 6. Il carbonio reagisce con il biossido di C a formare monossido di C. Se all'equilibrio la pressione di CO₂ = 2 atm, di CO = 1.95 atm, calcolare la costante di equilibrio

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(1.95)^2}{(2.0)} = 1.90$$