

L'EQUILIBRIO CHIMICO

Lo **stato di equilibrio** rappresenta una situazione in cui una grandezza ben definita rimane **costante**.

Equilibrio **FISICO**

Equilibrio **CHIMICO**



L'EQUILIBRIO CHIMICO

a **Reazioni:**
Soluzioni di CaCl_2 (sinistra) e NaHCO_3 (destra). Gli ioni Na^+ e Cl^- sono ioni spettatori (pag. 129; non mostrati)

b Le soluzioni vengono miscelate

Reazione diretta

Prodotti:
 H_2O ,
un precipitato gassoso di CaCO_3
e CO_2 gassoso

$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ $\text{CaCO}_3(\text{s})$ $\text{CO}_2(\text{g})$



d Il CaCO_3 si scioglie quando la soluzione viene saturata con CO_2 .

c La reazione può essere invertita facendo gorgogliare CO_2 gassoso nella sospensione di CaCO_3 .

Reazione inversa

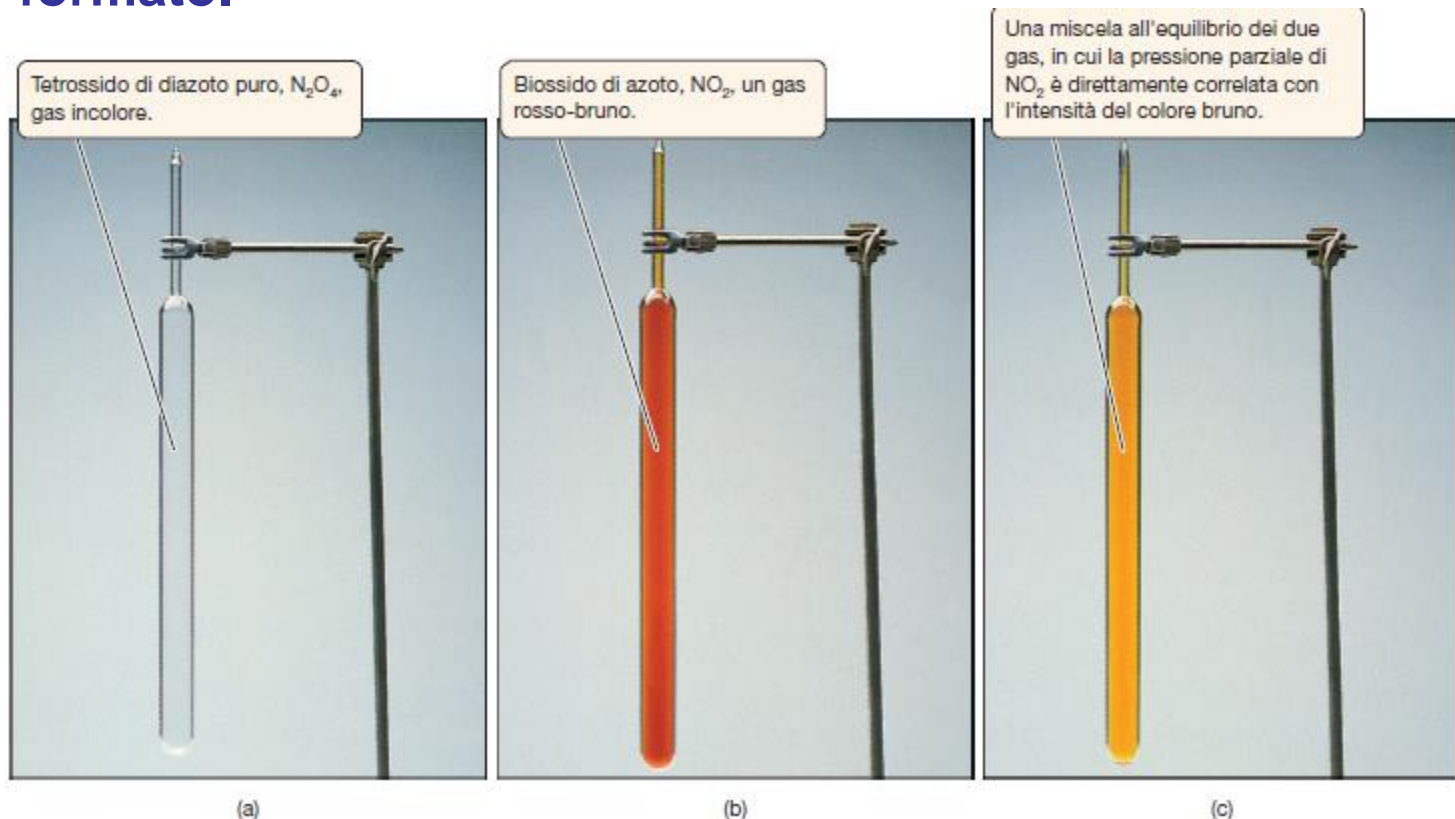
Intervallo di tempo...

$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

LE PROPRIETA' DELL'EQUILIBRIO CHIMICO

1. Le reazioni di equilibrio sono reazioni **reversibili**;
2. L'equilibrio è uno stato **dinamico**;
3. All'equilibrio le **concentrazioni dei reagenti e dei prodotti sono costanti nel tempo**;
4. L'equilibrio che si raggiunge è sempre lo stesso **indipendentemente dalla direzione della reazione che lo ha formato**.



L'EQUILIBRIO CHIMICO

Tabella 12.1 Avvicinamento all'equilibrio nel sistema
 $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$ (a 100 °C)

Tempo (s)	0	20	40	60	80	100
$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ (atm)	1.00	0.60	0.35	0.22*	0.22	0.22
P_{NO_2} (atm)	0.00	0.80	1.30	1.56	1.56	1.56

* I numeri in neretto indicano le pressioni all'equilibrio.

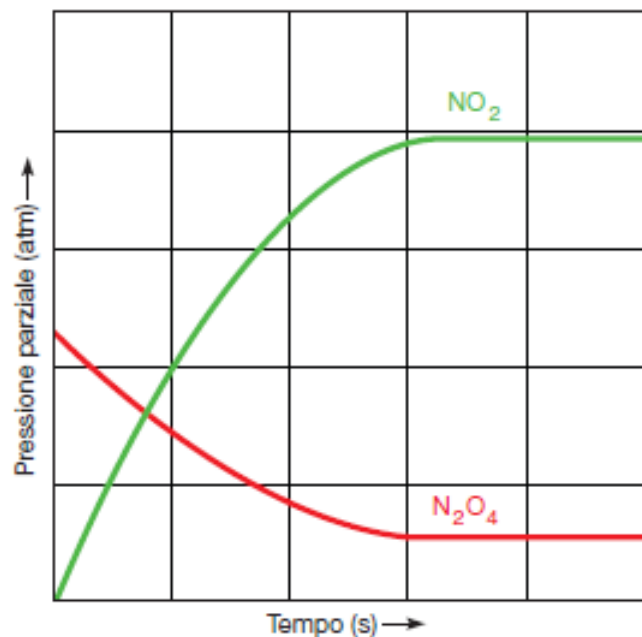


Tabella 12.2 Misure all'equilibrio nel sistema
 $\text{N}_2\text{O}_4\text{-NO}_2$ a 100 °C

		Pressione iniziale (atm)	Pressione di equilibrio (atm)
Esp. 1	N_2O_4	1.00	0.22
	NO_2	0.00	1.56
Esp. 2	N_2O_4	0.00	0.07
	NO_2	1.00	0.86
Esp. 3	N_2O_4	1.00	0.42
	NO_2	1.00	2.16

LA COSTANTE DI EQUILIBRIO

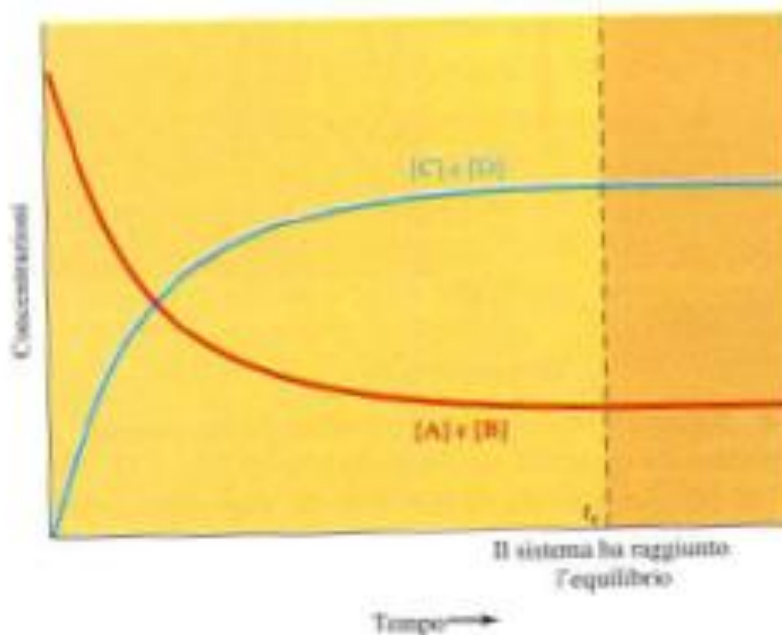
Reazioni reversibili = reazioni chimiche che avvengono in entrambe le direzioni



Reazione diretta : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Reazione inversa: $cC + dD \rightarrow aA + bB$

Si ha un **equilibrio chimico** (equilibrio dinamico) quando le due reazioni opposte avvengono contemporaneamente e con la stessa velocità



Le reazioni chimiche raggiungono uno stato di equilibrio nel quale le velocità delle reazioni diretta e inversa si eguagliano e non si verifica alcun cambiamento netto di composizione

LA COSTANTE DI EQUILIBRIO

In condizioni d'equilibrio il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti della reazione elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, ed il prodotto delle concentrazioni dei reagenti, elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, è costante a temperatura costante.



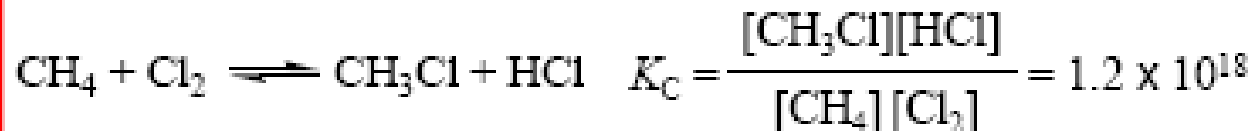
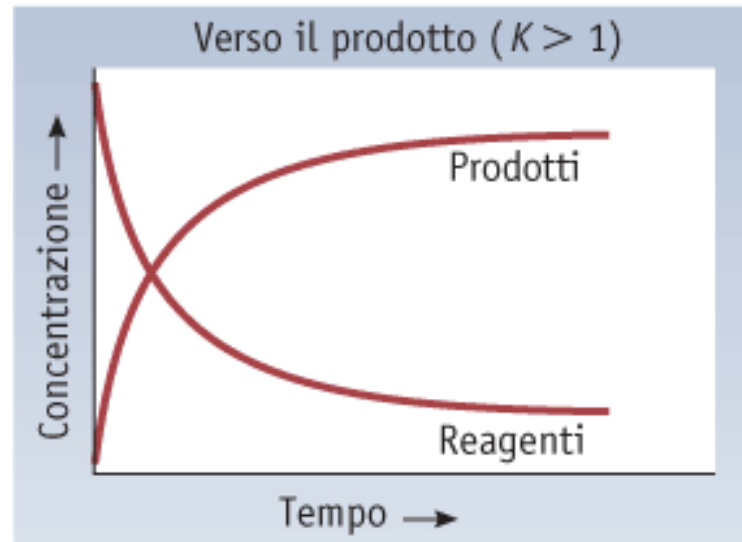
K_C

- E' costante ad una data temperatura
- Varia al variare della temperatura
- Non dipende dalle concentrazioni iniziali
- Non ha unità di misura ($K = e^{-\Delta G / RT}$)

Le concentrazioni all'equilibrio hanno valori tali da dare sempre lo stesso valore di K_C indipendentemente dalle concentrazioni iniziali dei vari prodotti.

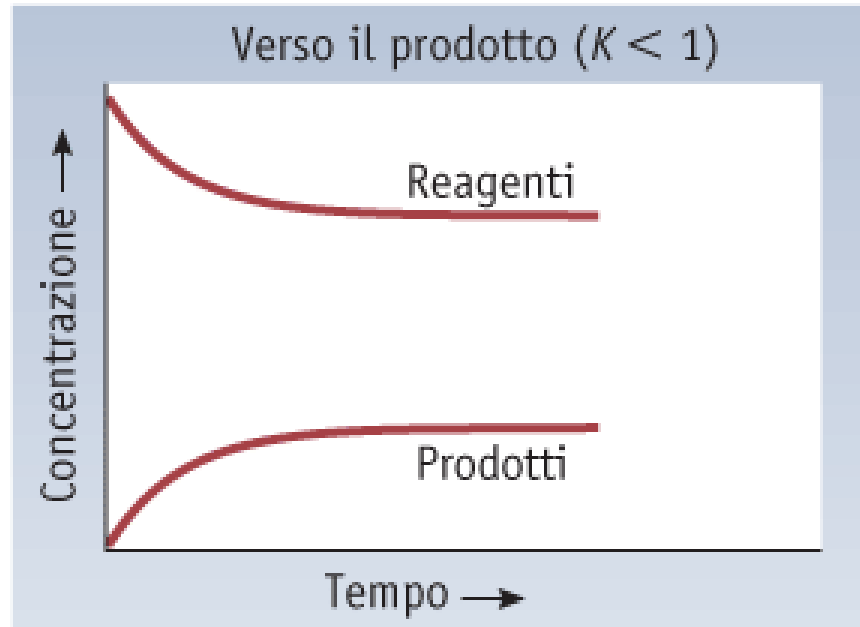
LA COSTANTE DI EQUILIBRIO

La costante d'equilibrio permette di prevedere in quale direzione evolve il sistema di reazione per raggiungere lo stato di equilibrio (K_C grande \Rightarrow formazione dei prodotti favorita)



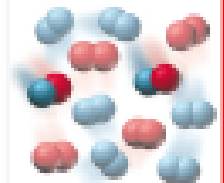
*la reazione è
spostata verso
i prodotti*

LA COSTANTE DI EQUILIBRIO



$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = 4.5 \times 10^{-31}$$

*la reazione è
spostata verso i
reagenti*



LA COSTANTE DI EQUILIBRIO

TABELLA 16.1 Valori di costanti di equilibrio per alcune reazioni selezionate

Reazione	Costante di equilibrio, K (a 25 °C)	Reazione spostata verso
<i>Reazione di combinazione di non metalli</i>		
$S(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g)$	4.2×10^{52}	$K > 1$; prodotti
$2 H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 H_2O(g)$	3.2×10^{81}	$K > 1$; prodotti
$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$	3.5×10^8	$K > 1$; prodotti
$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO(g)$	1.7×10^{-3} (a 2300 K)	$K < 1$; reagenti
<i>Reazioni di ionizzazione di acidi e basi deboli</i>		
$HCO_2H(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HCO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$ acido formico	1.8×10^{-4}	$K < 1$; reagenti
$CH_3CO_2H(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$ acido acetico	1.8×10^{-5}	$K < 1$; reagenti
$H_2CO_3(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$ acido carbonico	4.2×10^{-7}	$K < 1$; reagenti
$NH_3(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$ ammoniaca	1.8×10^{-5}	$K < 1$; reagenti
<i>Reazioni di dissoluzione di solidi "insolubili"</i>		
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	3.8×10^{-9}	$K < 1$; reagenti
$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$	1.8×10^{-10}	$K < 1$; reagenti

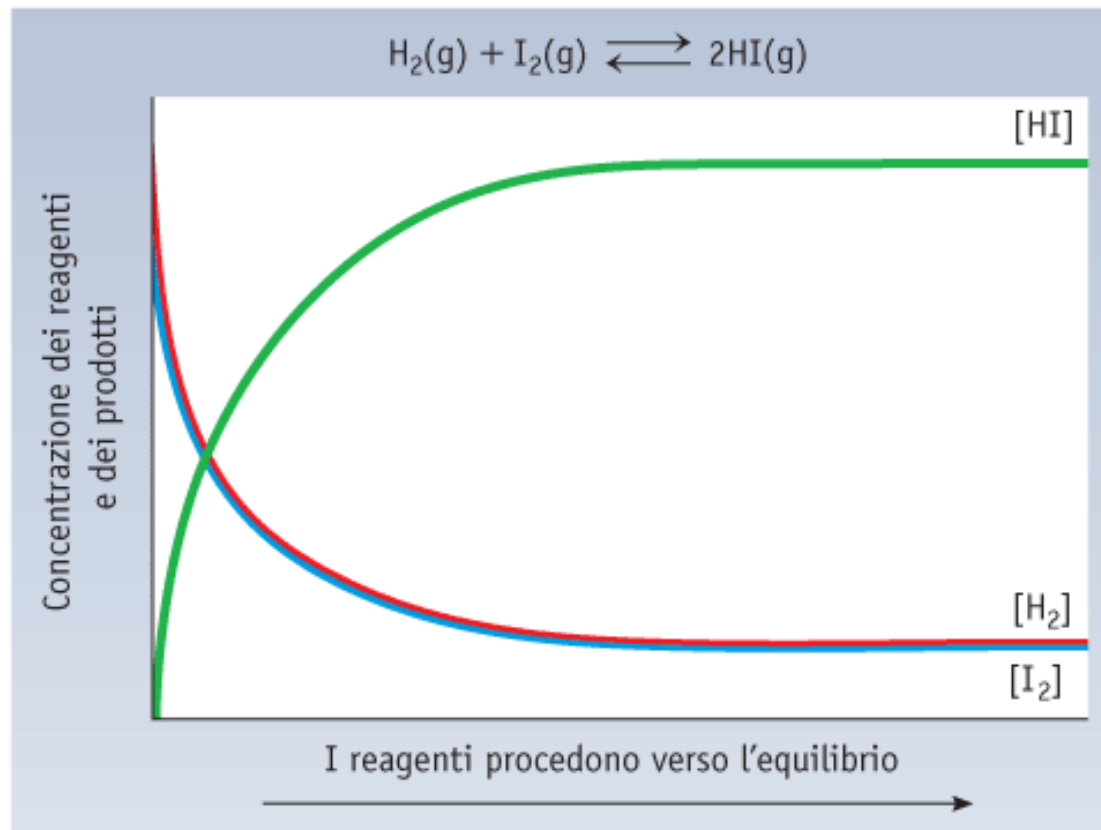
LA COSTANTE DI EQUILIBRIO

Tabella 12.3 Dipendenza di k dalla forma della reazione chimica

Forma dell'equazione	Espressione di K	Relazione con K	Regola
$R(g) \rightleftharpoons Y(g)$		$k = \frac{P_Y}{P_R}$	
$Y(g) \rightleftharpoons R(g)$	$K' = \frac{P_R}{P_Y}$	$K' = \frac{1}{K}$	Regola del reciproco
$nR(g) \rightleftharpoons nY(g)$	$K'' = \frac{(P_Y)^n}{(P_R)^n}$	$K'' = K^n$	Regola del coefficiente
$R(g) \rightleftharpoons A(g)$	$K_1 = \frac{P_A}{P_R}$		
$A(g) \rightleftharpoons Y(g)$	$K_2 = \frac{P_Y}{P_A}$		
$R(g) \rightleftharpoons Y(g)$		$K = K_1 \times K_2$	Regola degli equilibri multipli

CALCOLI CON LE REAZIONI DI EQUILIBRIO:

LA TABELLA ICE



EQUILIBRI ETEROGENEI

1. La posizione dell'equilibrio è **indipendente dalla quantità di solido o liquido**, finchè è presente almeno una piccola quantità di essi;
2. **Non** è necessario che i termini dei liquidi o dei solidi puri **compaiano** nell'espressione di **K**.



Charles D. Winters

Un sistema eterogeneo all'equilibrio:
I₂ solido-I₂ gassoso.

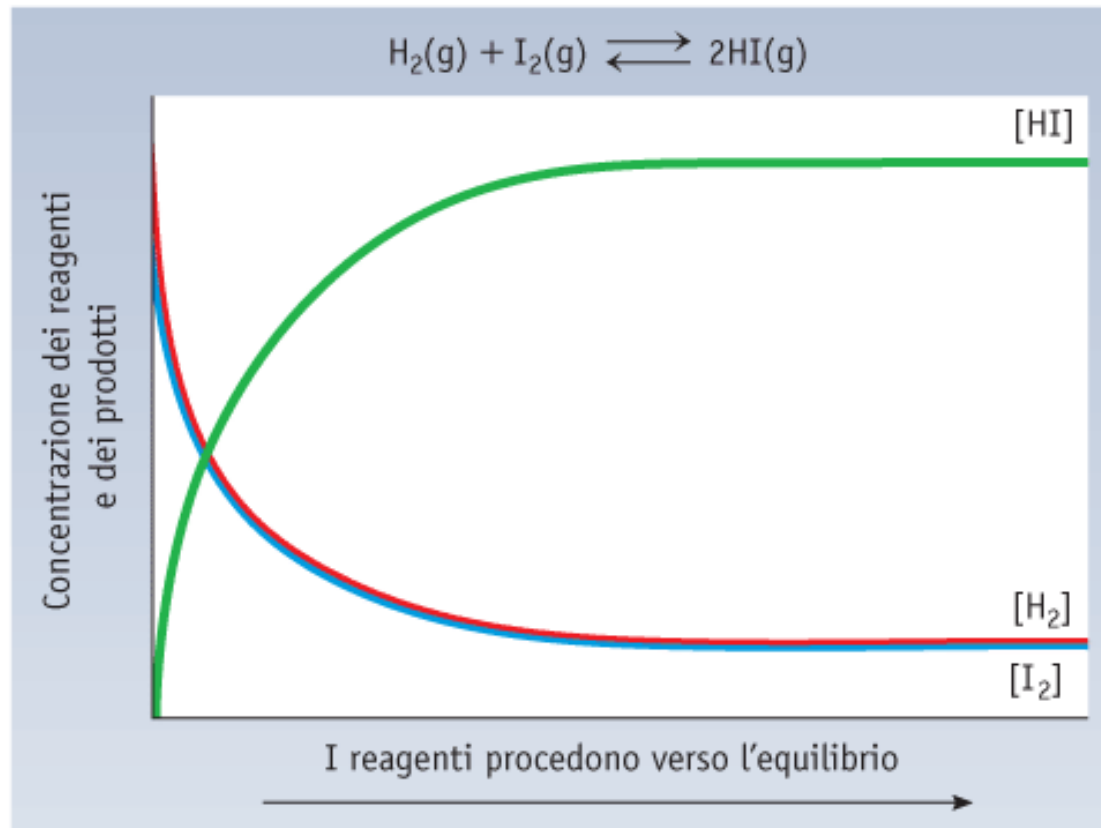
Tabella 12.4

Espressioni delle costanti di equilibrio per
 $\text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$

	Esp. 1	Esp. 2	Esp. 3	Esp. 4
Massa di H ₂ O(l)	8 g	6 g	4 g	2 g
$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (atm)	3×10^{-2}	3×10^{-2}	3×10^{-2}	3×10^{-2}
K_I	9×10^{-6}	9×10^{-6}	9×10^{-6}	9×10^{-6}
K_{II}	3×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}

$$K_I = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{H}_2}} \quad K_{II} = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{H}_2}}$$

IL QUOZIENTE DI REAZIONE



IL QUOZIENTE DI REAZIONE

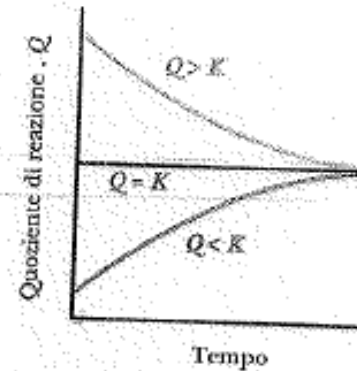
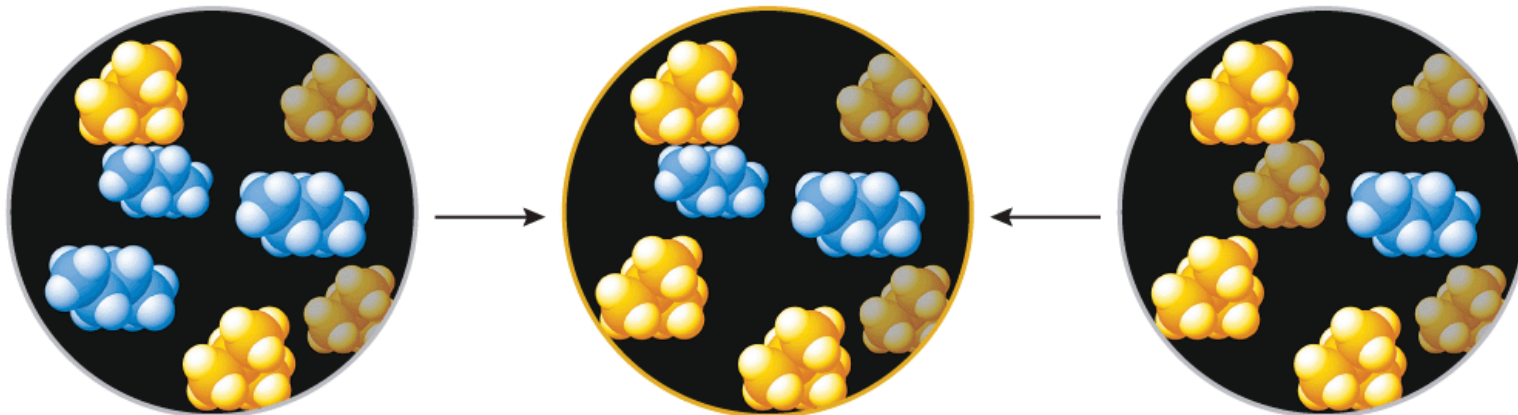


FIGURA 30-5

La relazione tra quoziente di reazione e costante di equilibrio.



(a) **Non all'equilibrio. $Q < K$.**

In questo caso nel contenitore sono presenti 4 molecole di isobutano e 3 molecole di butano. La reazione procederà per convertire butano in isobutano per raggiungere l'equilibrio.

(b) **All'equilibrio. $Q = K$.**

In questo caso nel contenitore sono presenti 5 molecole di isobutano e 2 molecole di butano. La reazione è all'equilibrio.

(c) **Non all'equilibrio. $Q > K$.**

In questo caso nel contenitore sono presenti 6 molecole di isobutano e 1 molecola di butano. La reazione procederà per convertire isobutano in butano per raggiungere l'equilibrio.

FIGURA 16.5 L'interconversione di isobutano in butano. Solo quando le concentrazioni di isobutano e butano sono in rapporto $[\text{isobutano}/\text{butano}] = 2.5$ il sistema è all'equilibrio. (b) Con qualunque altro rapporto di concentrazione, una molecola verrà convertita in un'altra fino a che si raggiunge l'equilibrio.

IL QUOZIENTE DI REAZIONE

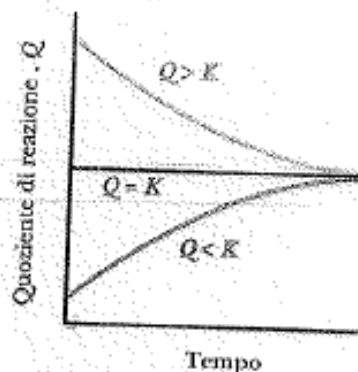


FIGURA 30-5

La relazione tra quoziente di reazione e costante di equilibrio.

Tabella 12.5

Avvicinamento all'equilibrio del sistema $A \rightleftharpoons B$ per cui $K = 1.00$

	Esperimento 1*				Esperimento 2*			
t	0	20	40	60	0	20	40	60
conc. B	1.00	1.35	1.50	1.50	2.00	1.65	1.50	1.50
conc. A	2.00	1.65	1.50	1.50	1.00	1.35	1.50	1.50
$Q = [B]/[A]$	0.500	0.818	1.00	1.00	2.00	1.22	1.00	1.00
	$Q < K$		$Q = K$		$Q > K$		$Q = K$	

*In entrambi gli esperimenti, i sistemi alla destra della linea tratteggiata hanno raggiunto l'equilibrio.

IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER O PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE

Quando si disturba con una sollecitazione esterna un sistema all'equilibrio, il sistema stesso reagisce in modo da annullare, per quanto possibile, gli effetti di tale sollecitazione



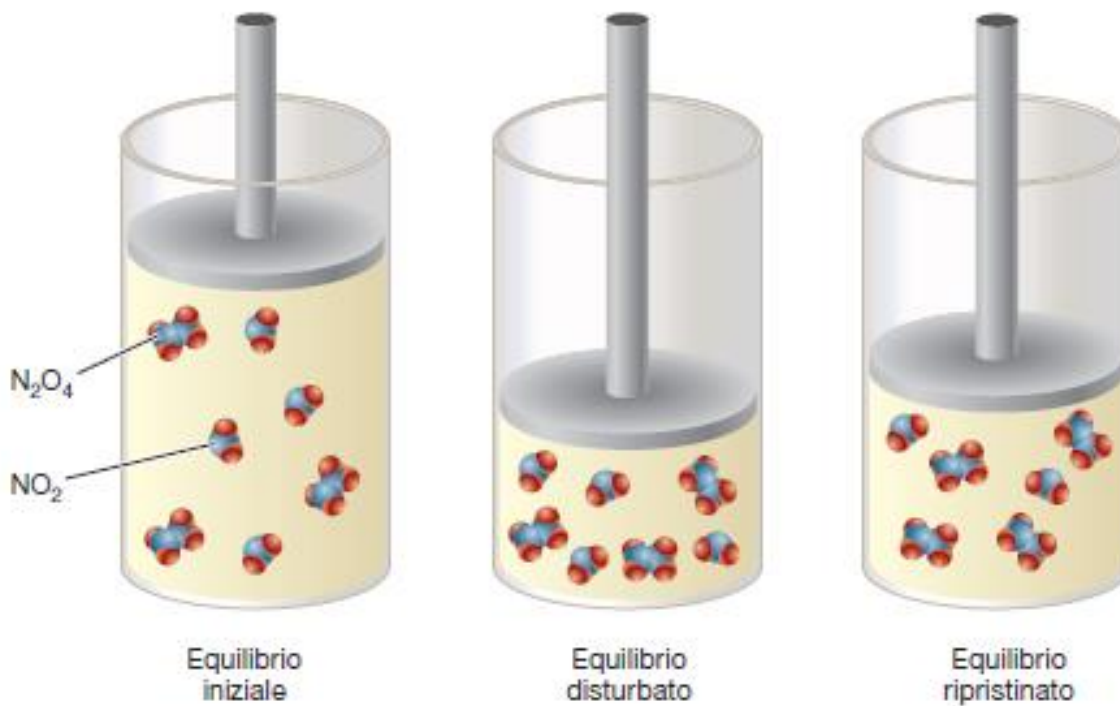
L'effetto della **concentrazione**

Se si aggiunge una certa quantità di reagente A o B (a *T costante*) avverrà la reazione che porta alla sua scomparsa

Se si sottrae una certa quantità di prodotto C o D (a *T costante*) avverrà la reazione che porta alla sua formazione

IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER O PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE

L'effetto della **pressione** o del volume



IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER O PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE

L'effetto della pressione o del volume

Tabella 12.7 Effetto della pressione sulla posizione degli equilibri gassosi

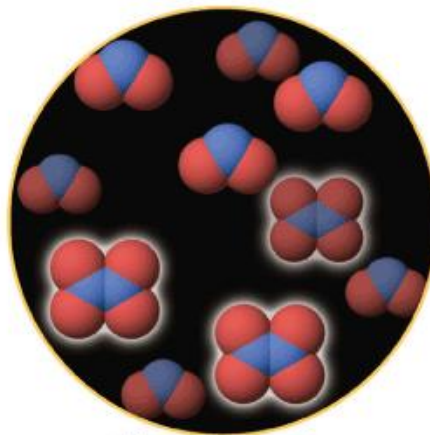
Sistema	Δn_{gas}^*	Aumento di P_{tot}	Diminuzione di P_{tot}
1. $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$	+1	←	→
2. $\text{SO}_2(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_3(g)$	$-\frac{1}{2}$	→	←
3. $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$	-2	→	←
4. $\text{C}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$	+1	←	→
5. $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g)$	0	0	0

* Δn_{gas} è la variazione del numero di moli del gas che ha luogo nel corso della reazione diretta.

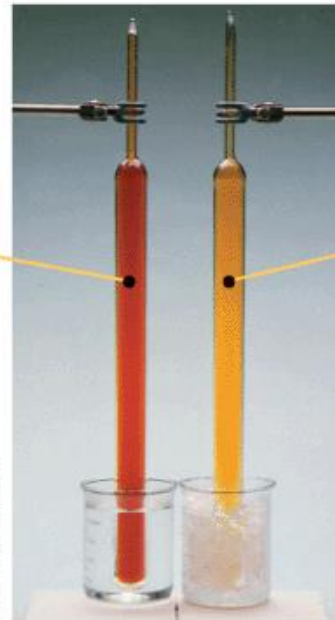
IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER O PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE

L'effetto della temperatura

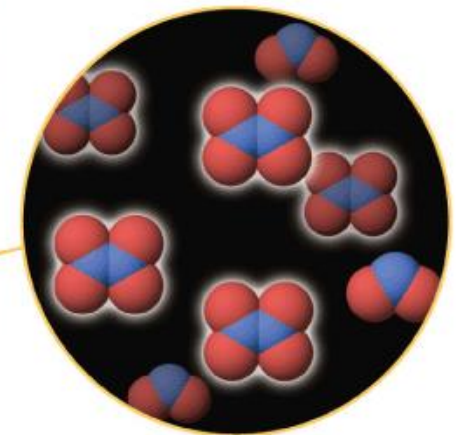
FIGURA 16.8 Effetto della temperatura sull'equilibrio. Entrambi i tubi nella fotografia contengono NO_2 (rosso-bruno) e N_2O_4 (incolore) all'equilibrio. K è più grande a temperatura più bassa poiché l'equilibrio favorisce l'incolore N_2O_4 . Questo si osserva chiaramente nel tubo di destra, dove il gas nel bagno di ghiaccio è solo leggermente colorato, indicando una bassa concentrazione del gas rosso-bruno NO_2 . A 50°C (tubo di sinistra), l'equilibrio è spostato verso NO_2 , come indicato dall'intensa colorazione rosso-bruna.



Temperatura più elevata



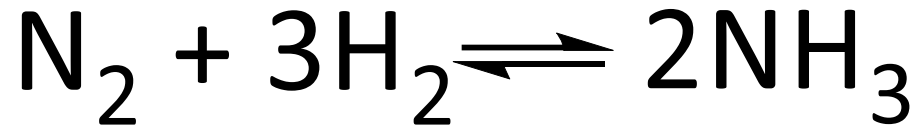
Marna G. Clarke



Temperatura più bassa

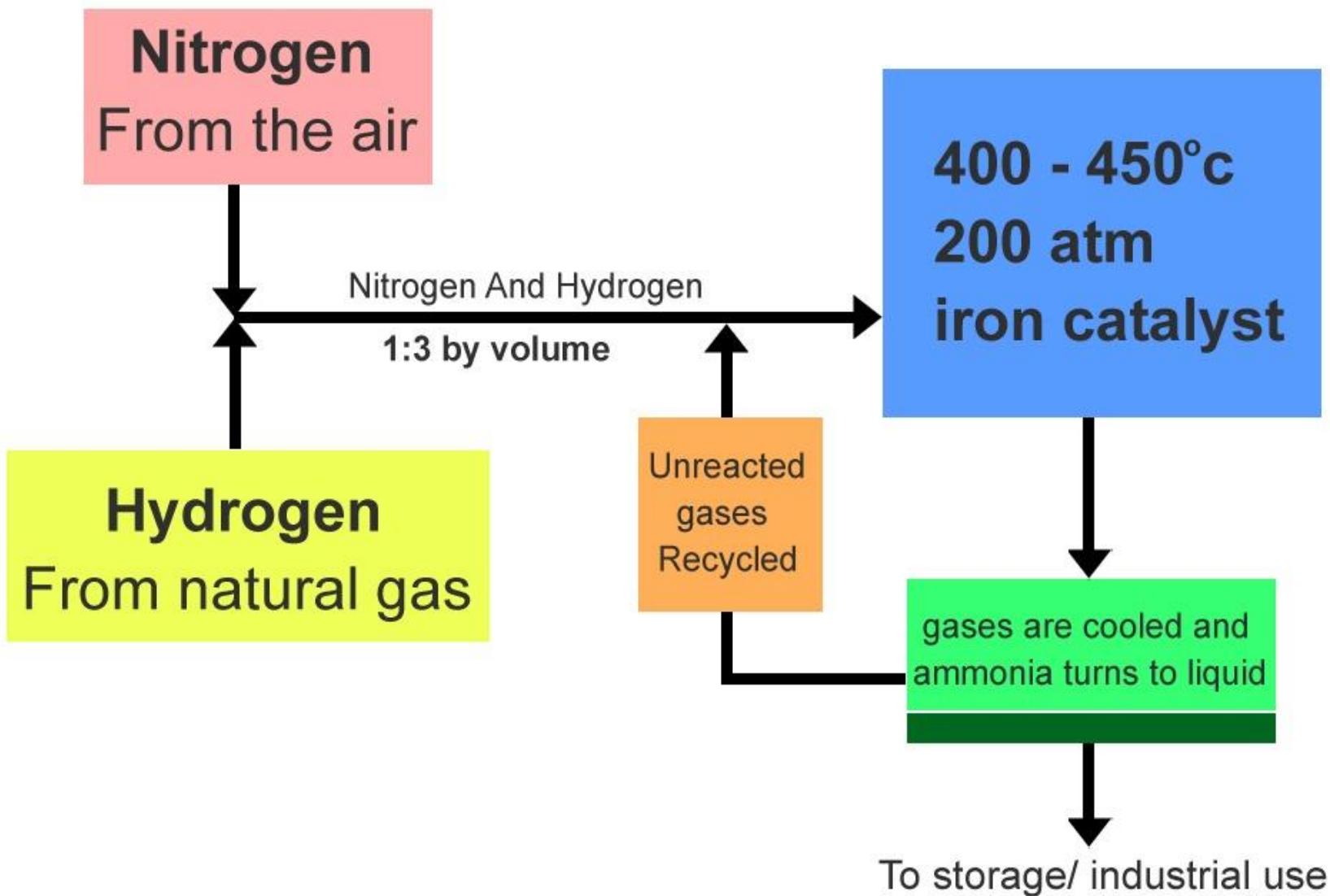
Percentuale di ammoniaca **all'equilibrio** in funzione di temperatura e pressione

-94.4 kJ/mol

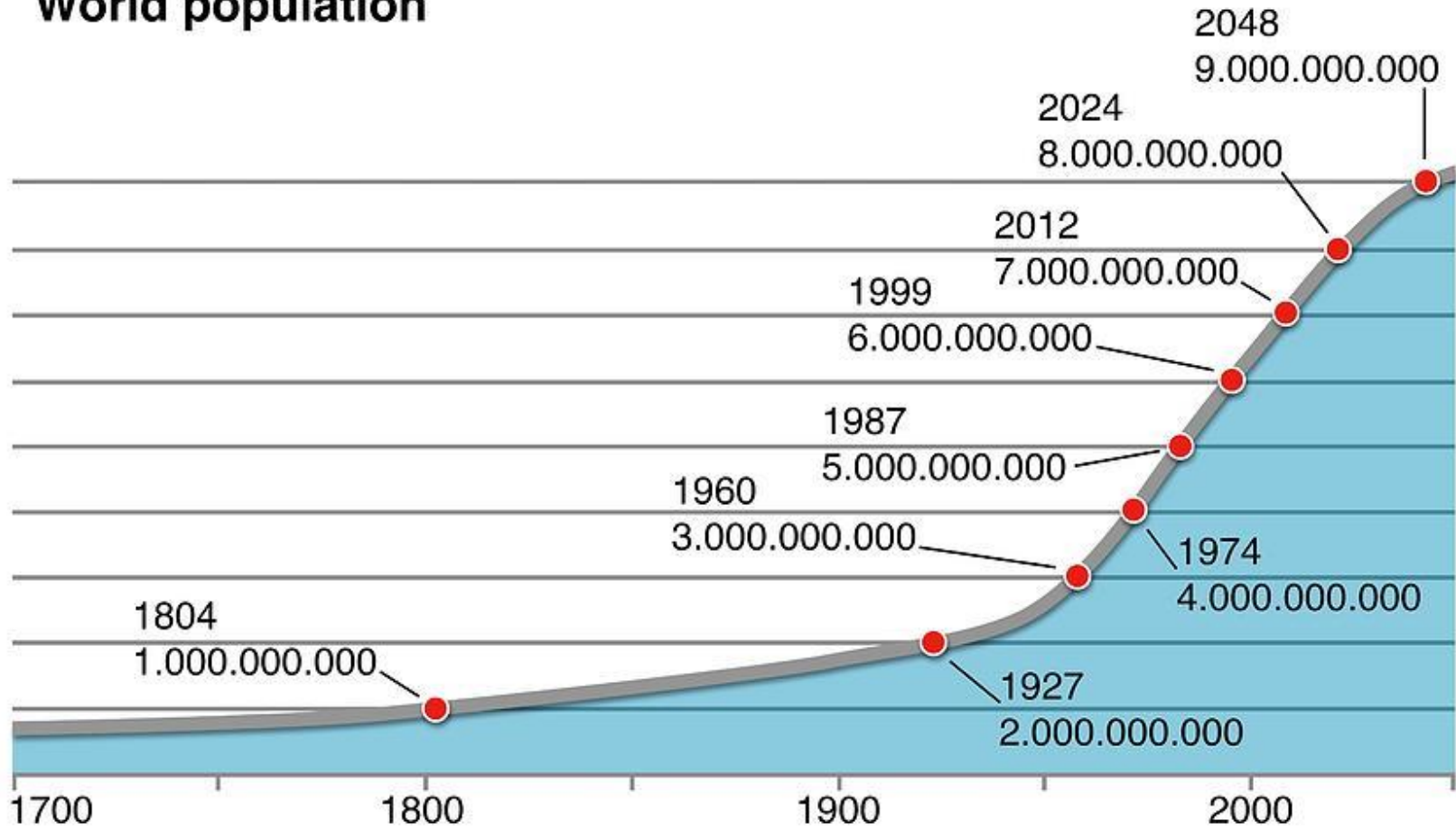


T (°C)	1 atm	30 atm	100 atm	200 atm
200	15,3	67,6	80,6	85,8
300	2,18	31,8	42,1	62,8
500	0,129	3,62	10,4	17,6
600	0,049	1,43	4,47	8,25

F. Haber, R. Le Rossignol *Zeitschrift für Elektrochemie* **1907**, 14, 513-514.



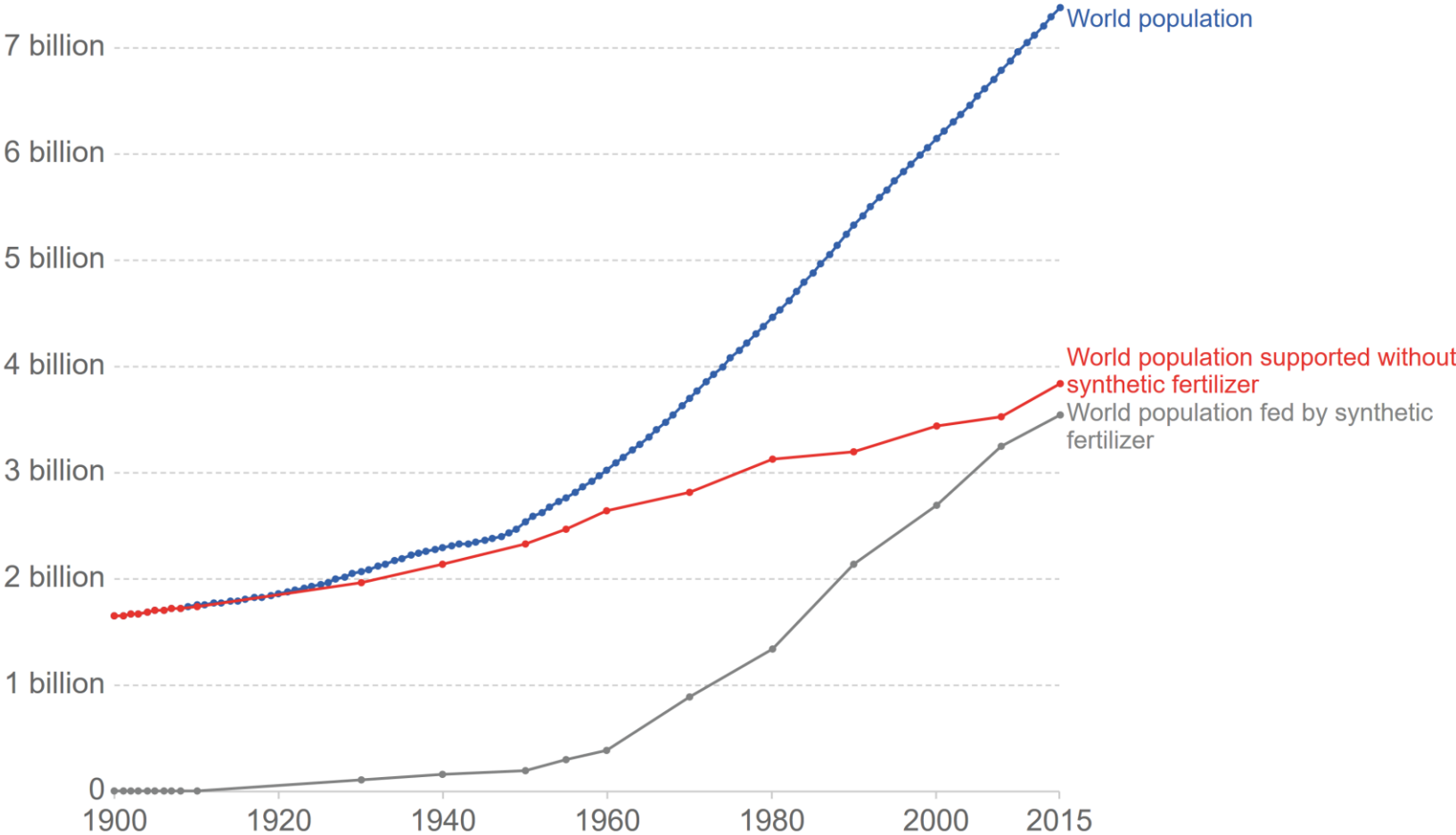
World population



World population with and without synthetic nitrogen fertilizers



Estimates of the global population reliant on synthetic nitrogenous fertilizers, produced via the Haber-Bosch process for food production. Best estimates project that just over half of the global population could be sustained without reactive nitrogen fertilizer derived from the Haber-Bosch process.



Source: Erisman et al. (2008); Smil (2002); Stewart (2005)





IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER O

PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE

TABELLA 16.2 Effetti delle perturbazioni sulla composizione di equilibrio

Perturbazione	Cambiamento quando la miscela torna all'equilibrio	Effetto dell'equilibrio	Effetto sulla K
<i>Reazioni coinvolgenti solidi, liquidi o gas</i>			
Aumento della temperatura	Energia termica è consumata dal sistema	Spostamento nella direzione endotermica	Cambiamento
Diminuzione della temperatura	Energia termica è generata dal sistema	Spostamento nella direzione esotermica	Cambiamento
Addizione di un reagente*	Il reagente addizionato viene in parte consumato	Aumenta la concentrazione dei prodotti	Nessun cambiamento
Addizione di un prodotto*	Il prodotto addizionato viene in parte consumato	Aumenta la concentrazione dei reagenti	Nessun cambiamento
<i>Reazioni coinvolgenti gas</i>			
Diminuzione del volume, aumento della pressione	Diminuzione della pressione	La composizione cambia per ridurre il numero totale di molecole gassose	Nessun cambiamento
Aumento del volume, diminuzione della pressione	Aumento della pressione	La composizione cambia per aumentare il numero totale di molecole gassose	Nessun cambiamento

*Non si applica se il reagente o il prodotto addizionato è un solido insolubile o un liquido puro. Si ricordi che la loro "concentrazione" non compare nel quoziente di reazione.