definizione “cinetica” di equilibrio chimico

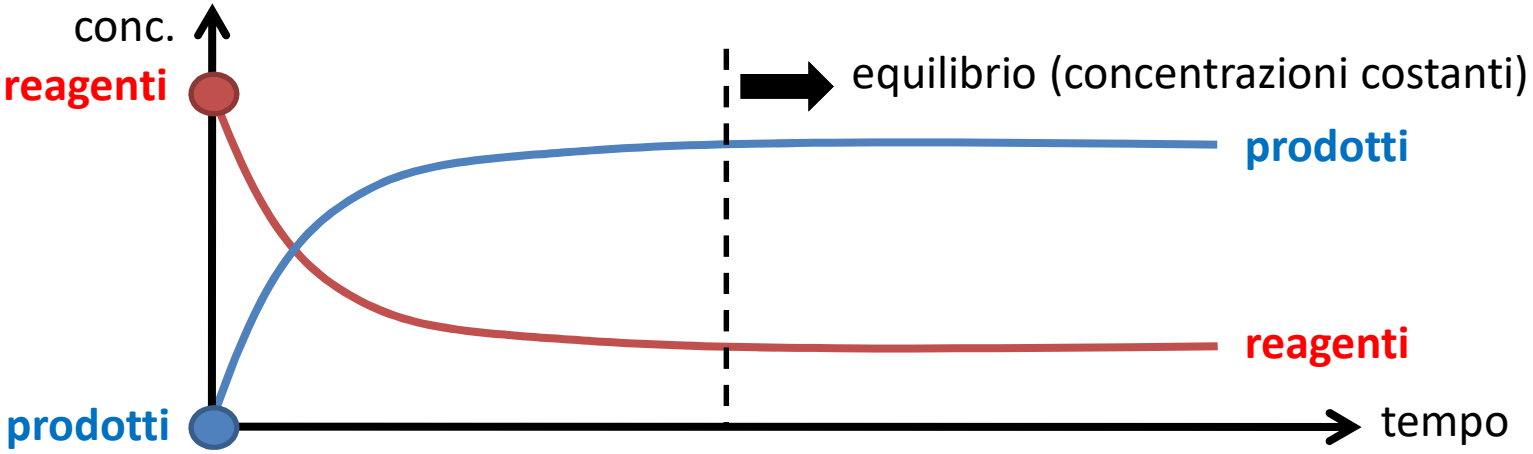
$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$$

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftarrow 2NH_{3(g)}$$

$$\Big\} \quad N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$$

doppia freccia

si ha **equilibrio** quando le velocità delle reazioni diretta ed inversa sono uguali ossia quando le **concentrazioni** di prodotti e reagenti **non cambiano** nel tempo

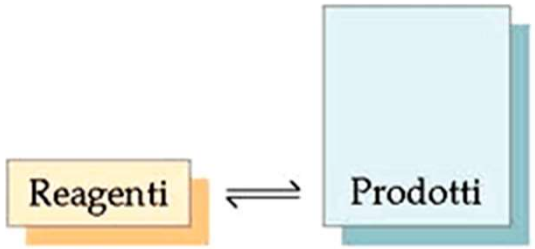


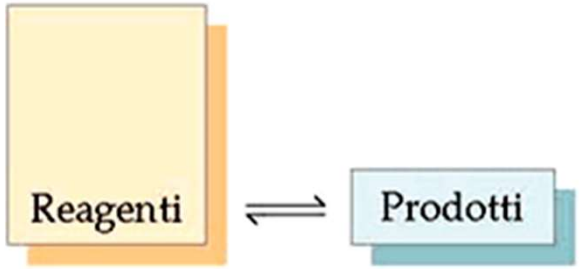
costante di equilibrio: legge azione massa

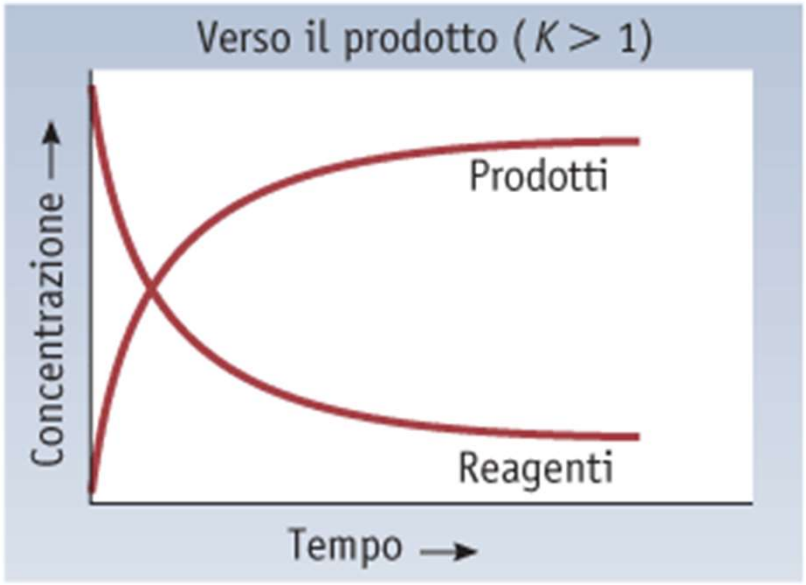
$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \qquad K_C = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

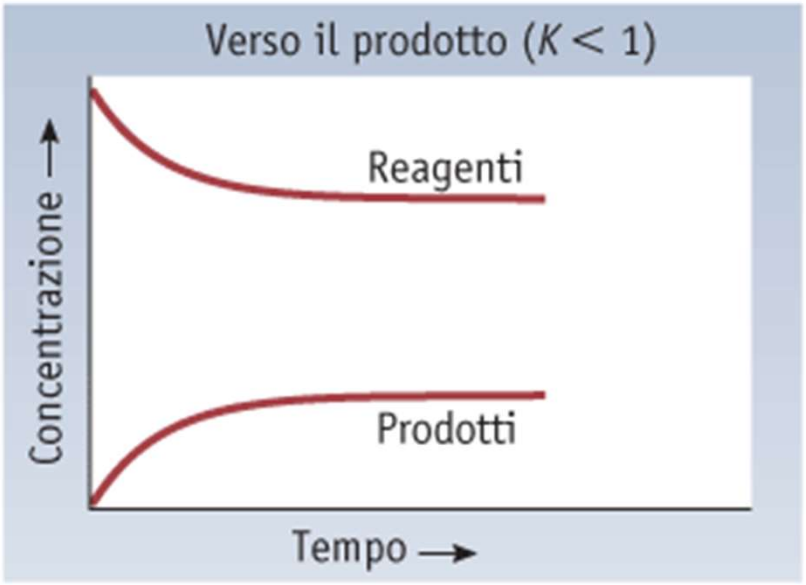
Legge dell'azione di massa (o di Guldberg e Waage)

costante di equilibrio (a T cost)





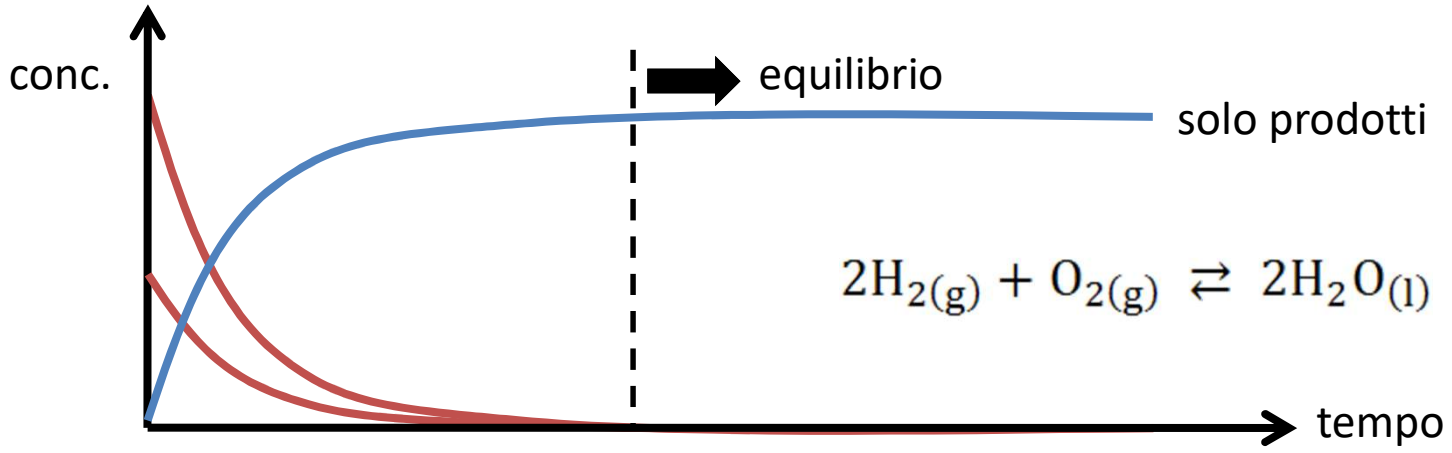




Valori numerici di K_c

Reazione	Costante di equilibrio, *K* (a 25 °C)	Reazione spostata verso
Reazione di combinazione di non metalli		
$S(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g)$	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

per valori di K molto grandi, la reazione avviene "completamente" (praticamente la reazione è "quantitativa")



Valori numerici di K_c

$$CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$ $K_c = 1.9 \times 10^{-23}$ a 298 K

Per K molto piccole in pratica non si formano prodotti in quantità apprezzabili

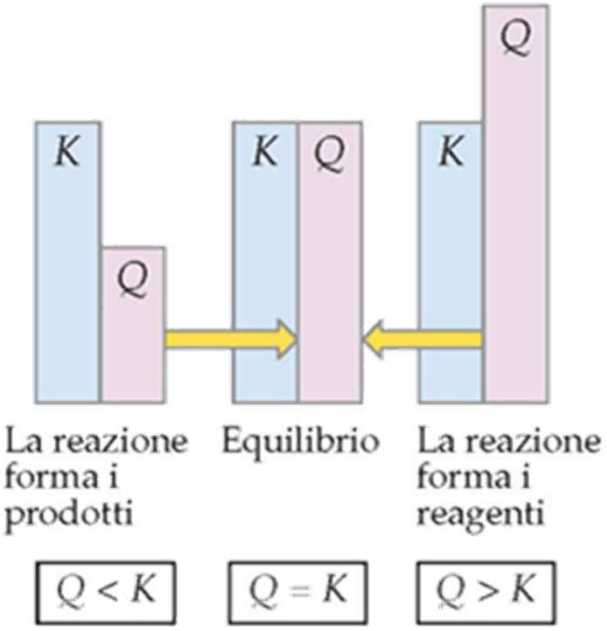
Sono presenti sia prodotti che reagenti all'equilibrio per K con valori **ne troppo grandi ne troppo piccoli**
(compresi tra da 10^{-10} a 10^{+10})

quoziente di reazione e K

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

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

Quoziente di reazione



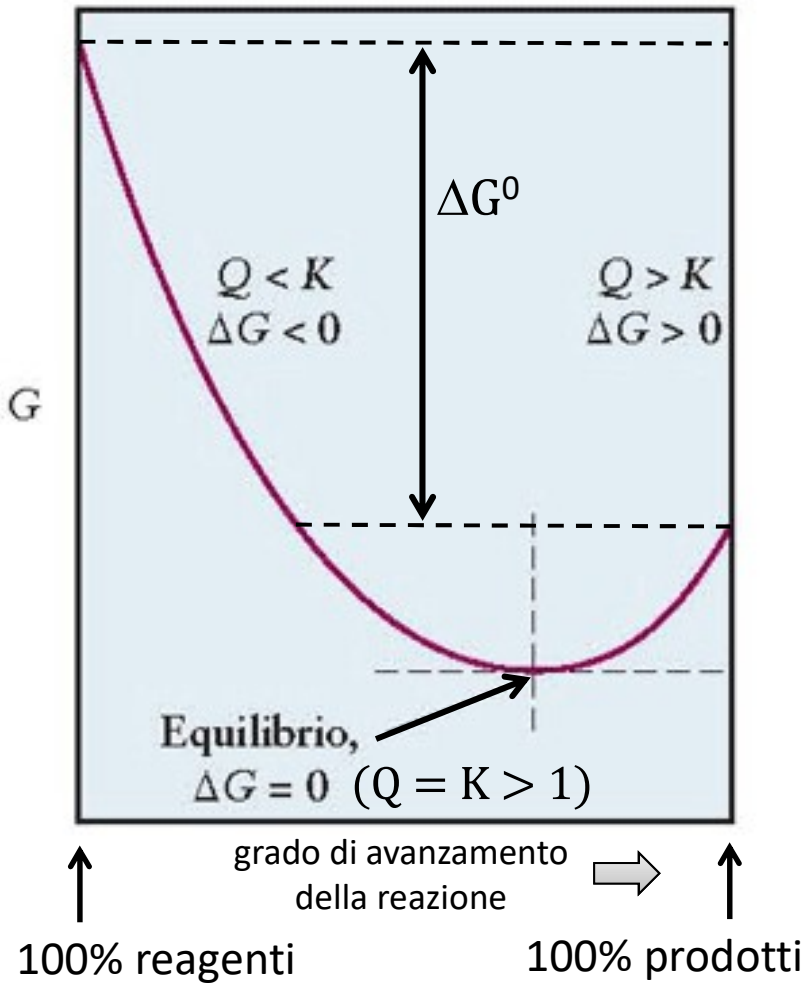
Q = K all'equilibrio

Q < K: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ la reazione procede formando prodotti

Q > K: $aA + bB \leftarrow cC + dD$ la reazione "retrocede" formando reagenti

definizione “termodinamica” di equilibrio

si può dimostrare per via termodinamica che per una data reazione:



$$\Delta G = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

all’ equilibrio $\Delta G = 0$ e $Q = K$:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

$K > 1 \rightarrow \Delta G^\circ < 0$

$K < 1 \rightarrow \Delta G^\circ > 0$

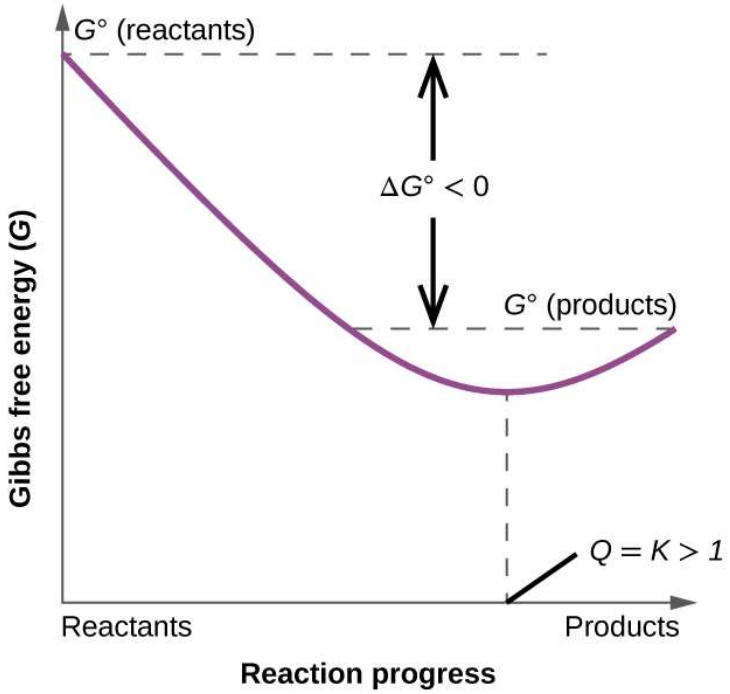
$$K = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}}$$

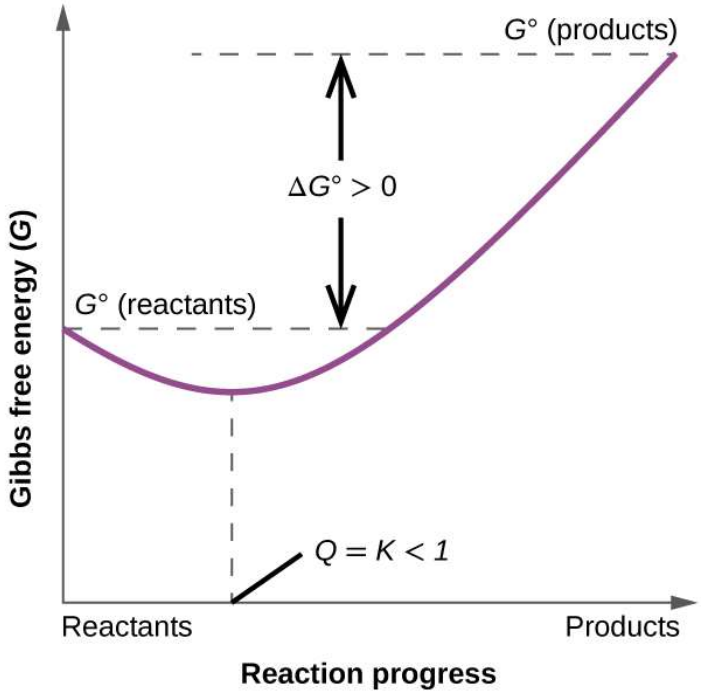
$\Delta G^\circ < 0 \rightarrow K > 1$

$\Delta G^\circ > 0 \rightarrow K < 1$

definizione “termodinamica” di equilibrio

$$\Delta G = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad \begin{cases} \Delta G_r^\circ = -RT \ln K \\ K = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}} \end{cases}$$





relazione tra le K di reazioni diverse

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$$

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

variazione coefficienti stechiometrici

$$2N_{2(g)} + 6H_{2(g)} \rightleftarrows 4NH_{3(g)}$$

$$K'_C = \frac{[NH_3]^4}{[N_2]^2[H_2]^6} = {K_C}^2$$

reazioni inverse

$$2NH_{3(g)} \rightleftarrows N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

$$K'_C = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2} = \frac{1}{K_C}$$

somma di reazioni

$$N_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftarrows N_2H_{2(g)} \qquad K'_C = \frac{[N_2H_2]}{[N_2][H_2]}$$

$$N_2H_{2(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)} \qquad K''_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2H_2][H_2]^2}$$

$$K_C = K'_C \cdot K''_C$$

equilibri in fase gassosa: K_C e K_P

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftarrows cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \qquad p_A^a = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT$$

$$K_p = \frac{[C]^c (RT)^c \cdot [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b}$$

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} (RT)^{[(c+d)-(a+b)]}$$

$$K_p = K_C (RT)^{[(c+d)-(a+b)]}$$

relazione tra Kc e Kp

se (c+d) - (a+b) = 0, Kc = Kp

solidi puri, liquidi puri e K

$$CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad K_C = \frac{[CaO] \cdot p_{CO_2}}{[CaCO_3]}$$

solidi puri

$$K'_C = K_C \frac{[CaCO_3]_{cost}}{[CaO]_{cost}} = p_{CO_2}$$

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad K_C = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

liquido puro
(solvente)

$$K'_C = K_C \cdot [H_2O]_{cost} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

le concentrazioni dei solidi puri e dei liquidi puri e dei solventi (nelle soluzioni diluite) **non compaiono mai** nell'espressione di K

$$2A_{(g)} \rightleftarrows A_{2(g)}$$

$$K_c = \frac{[A_2]}{[A]^2}$$

...e se aggiungiamo o togliamo reagenti o prodotti?

$$K_p = \frac{p_{A_2}}{(p_A)^2}$$

...e se cambiassimo la pressione o il volume?

$$(p_a = \chi_a \cdot p_{tot})$$

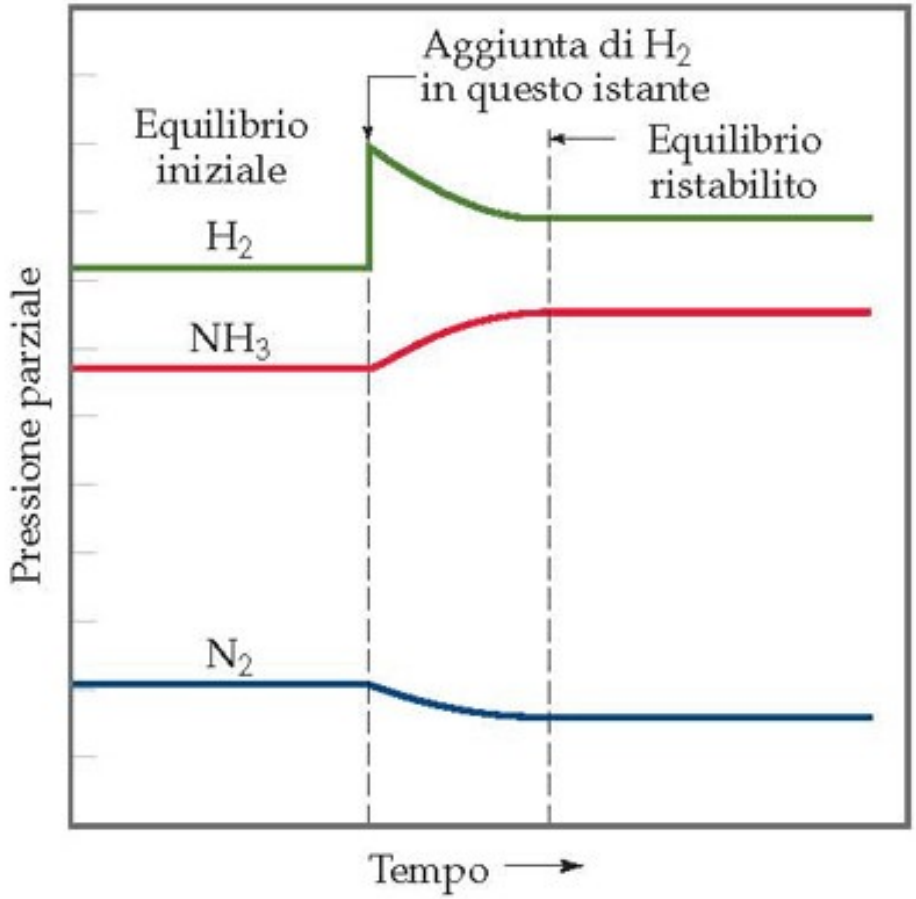
(legge di Dalton)

principio di Le Châtelier

quando un sistema all'equilibrio viene perturbato, il sistema reagisce in modo da **minimizzare l'effetto della perturbazione**, raggiungendo un nuovo stato di equilibrio

principio di Le Châtelier – variazione conc.

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$$



$+ p_{H2}$

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$$

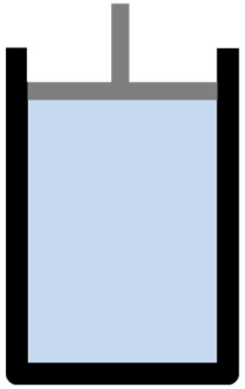
$+ p_{NH3}$

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$$

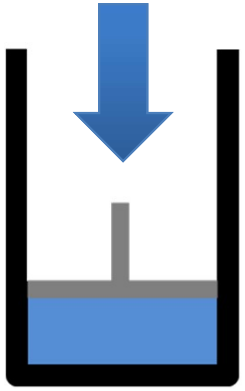
$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$$

$- p_{NH3}$

principio di Le Châtelier – variazione P/V



aumento pressione diminuzione volume



$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$$

$$P\,V = n\,R\,T$$

$$\underbrace{N_{2(g)} + 3H_{2(g)}}_{\text{totale moli reagenti}} \rightleftarrows \underbrace{2NH_{3(g)}}_{\text{totale moli prodotti}}$$

4 **2**

principio di Le Châtelier – variazione T

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = -92\ \text{kJ/mol}$$

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)} + \textit{calore}$$

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)} + \textit{calore}$$

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)} + \textit{calore}$$

$-q$ 

principio di Le Châtelier – processi fisici

anche ai processi fisici si applica il principio di le Chatelier

$$H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_2O_{(g)}$$

$$K_p = p_{H_2O}$$

aumento T → $\rightarrow$ $H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_2O_{(g)}$

aumento P → $\leftarrow$ $H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_2O_{(g)}$

solvatazione saccarosio (processo endotermico $\Delta H > 0$)

$$C_{12}H_{22}O_{11(s)} \rightleftarrows C_{12}H_{22}O_{11(aq)}$$

$$K_C = [C_{12}H_{22}O_{11}]$$

aumento T $\rightarrow$

$C_{12}H_{22}O_{11(s)} \rightleftarrows C_{12}H_{22}O_{11(aq)}$

processo Haber-Bosch

$$\mathrm{N}_{2(g)} + 3\mathrm{H}_{2(g)} \underset{Fe}{\overset{200-300\ atm,\ 300-450°C}{\rightleftharpoons}} 2\mathrm{NH}_{3(g)}$$

adesso siamo in grado di capire meglio i dettagli di alcuni processi industriali

processo Haber-Bosch

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{Fe}{\overset{200-300\ atm,\ 300-450°C}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)} \quad \begin{cases} \Delta H^0 = -92\ kJ/mol \\ \Delta G^0 = -33.4\ kJ/mol \end{cases}$$

aspetti termodinamici

- reazione molto favorita ($\Delta G < 0$)
- meglio **pressioni alte** (Le Chatelier)
- reazione esotermica ($\Delta H < 0$)
  (**temperature basse?**)

a 25°C → $K_p = 7 \cdot 10^5$
a 300°C → $K_p = 4 \cdot 10^{-3}$

processo Haber-Bosch

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{Fe}{\overset{200-300\ atm,\ 300-450°C}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)} \quad \begin{cases} \Delta H^0 = -92\ kJ/mol \\ \Delta G^0 = -33.4\ kJ/mol \end{cases}$$

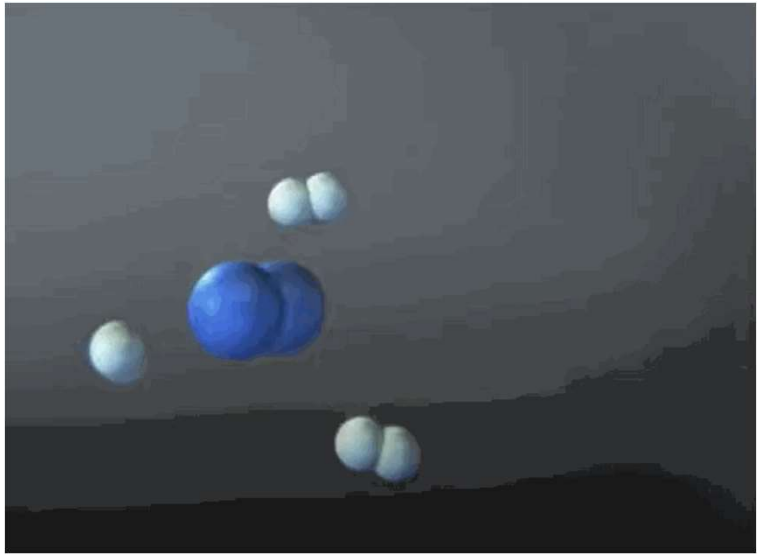
aspetti cinetici

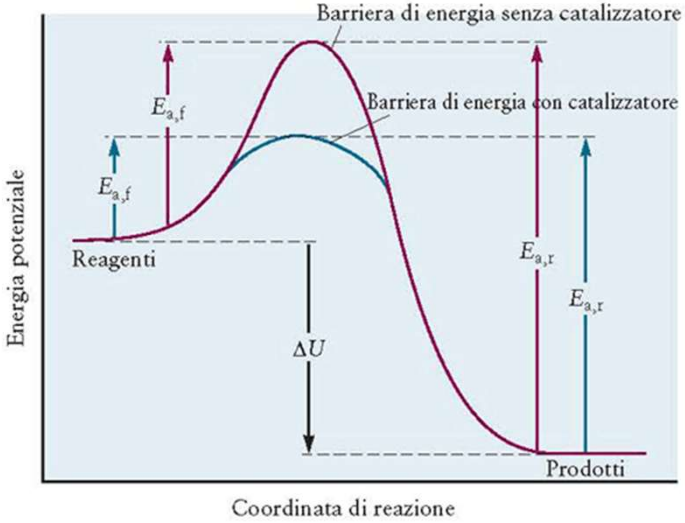
- *reazione molto lenta (uso catalizzatori)*
- *meglio* ***temperature alte*** *(teoria collisioni)*

processo Haber-Bosch

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{Fe}{\overset{200-300\ atm,\ 300-450°C}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)} \quad \begin{cases} \Delta H^0 = -92\ kJ/mol \\ \Delta G^0 = -33.4\ kJ/mol \end{cases}$$

catalizzatore
(Fe_3O_4 su Al_2O_3)





processo Haber-Bosch

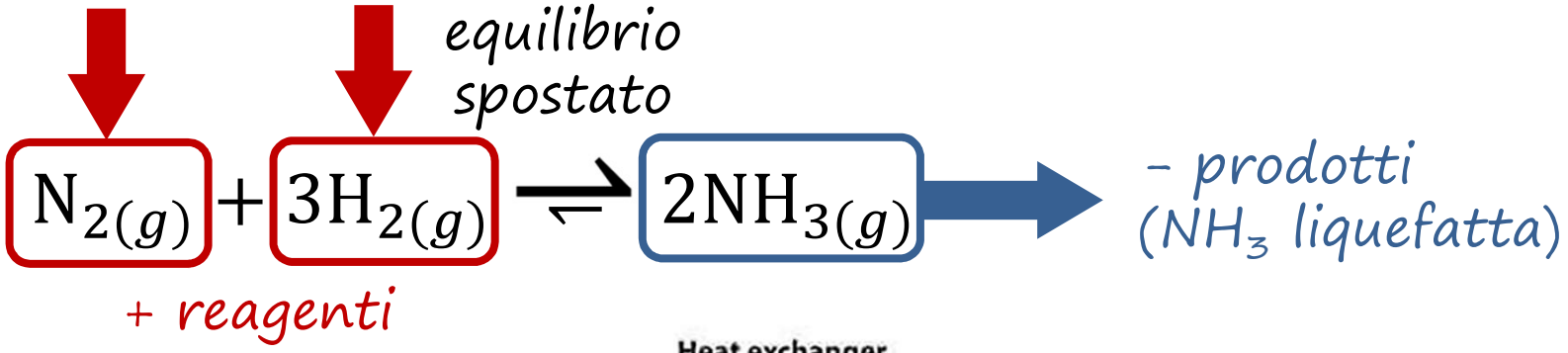
$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{Fe}{\overset{200-300\ atm,\ 300-450°C}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)} \begin{cases} \Delta H^0 = -92\ kJ/mol \\ \Delta G^0 = -33.4\ kJ/mol \end{cases}$$

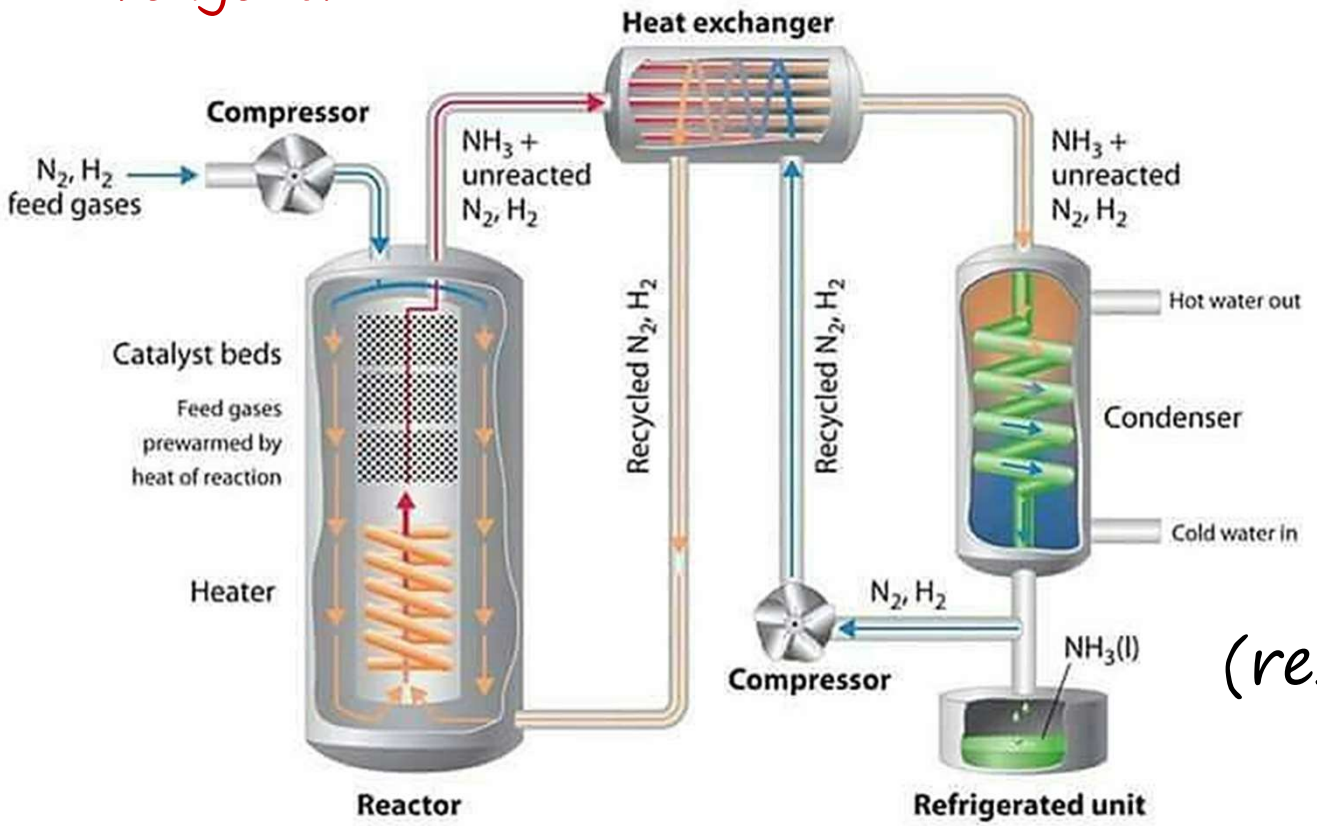
cinetica meglio **temperature alte**

termodinamica meglio **temperature basse**

(COMPROMESSO)

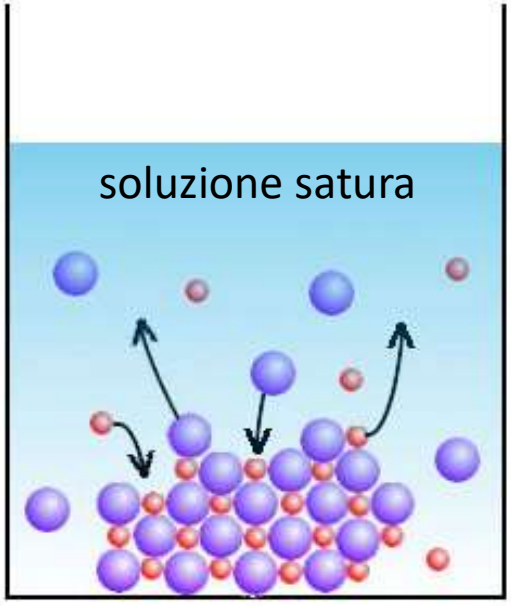
processo Haber-Bosch





(resa 98%)

equilibrio in sistemi solido-liquido: K_{ps}



$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

prodotto di solubilità

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \cong 10^{-10}$$

concentrazioni molari degli ioni in soluzione, all' equilibrio con il corpo di fondo

concentrazioni molari degli ioni in soluzione satura

= SOLUBILITA'

$$solubilità\ S = [Ag^+] = [Cl^-]$$

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = S \cdot S = S^2$$

$$S = \sqrt[2]{S^2} = \sqrt[2]{10^{-10}} = 10^{-5}\ M$$

attenzione ai coefficienti !!!
(provare con $CaCl_2$)

K_{ps} ed effetto dello "ione comune"

$$CdS_{(s)} \rightleftarrows Cd^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$$

solido giallo insolubile

$$K_{ps} = [Cd^{2+}][S^{2-}] = 3.6 \cdot 10^{-29}$$

$$[Cd^{2+}]^{CdS} = \sqrt[2]{K_{ps}}$$

$$Cd(NO_3)_{2(s)} \rightarrow Cd^{2+}_{(aq)} + 2\,NO_3{}^{-}_{(aq)}$$

solido bianco solubile

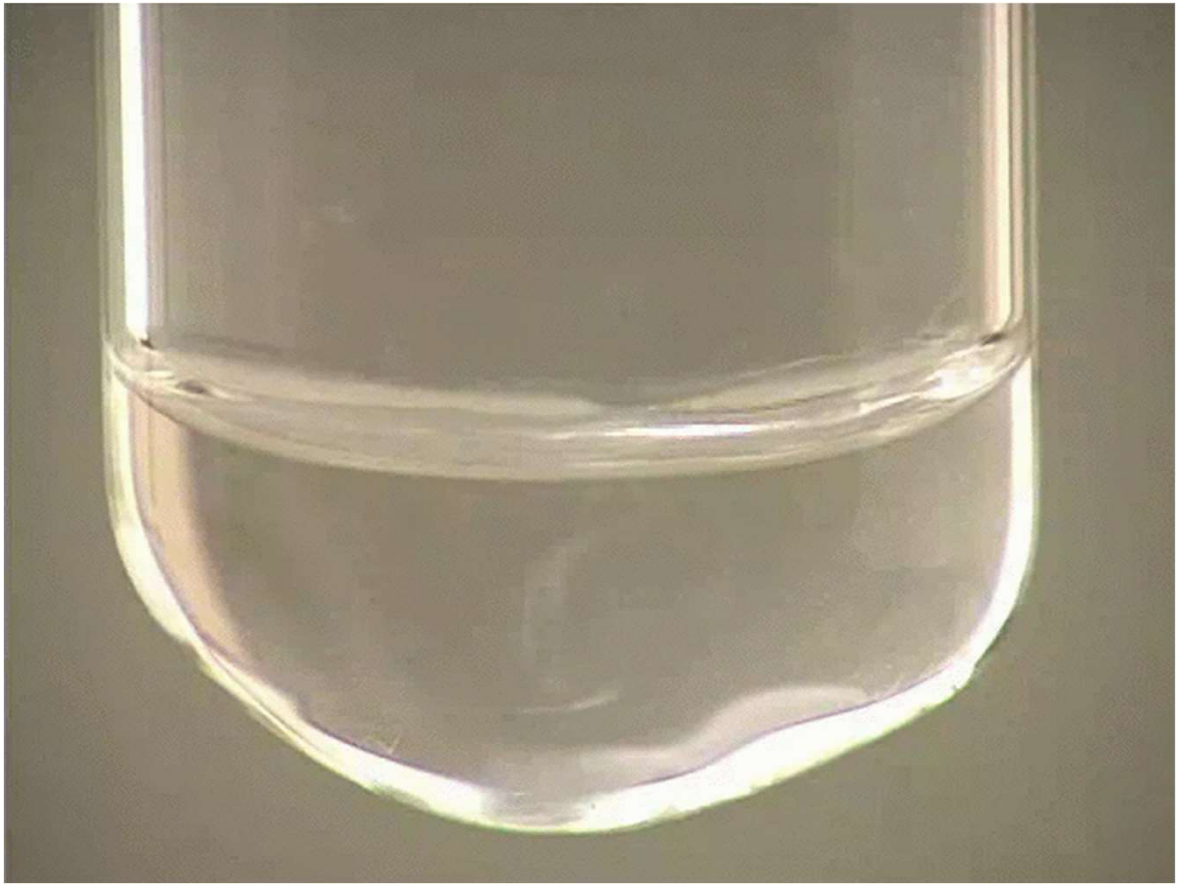
cosa accade se aggiungo una soluzione diluita di $Cd(NO_3)_2$ ad una soluzione satura di CdS?

$$[Cd^{2+}]^{tot} = [Cd^{2+}]^{CdS} + [Cd^{2+}]^{Cd(NO_3)_2}$$

$$[Cd^{2+}]^{tot} \cdot [S^{2-}] > K_{ps}$$

K_{ps} ed effetto dello “ione comune”

reazioni di “precipitazione”



$$Cd^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow CdS_{(s)} \downarrow$$

Durezza dell'acqua

presenza di sali di Ca^{2+} e Mg^{2+} disciolti nelle acque
(in senso esteso per i sali di tutti gli ioni metallici multivalenti)

(totale)

temporanea
- dovuta ai bicarbonati
- si elimina per ebollizione

permanente
- dovuta ad altri sali (cloruri, solfati)
- più difficile da eliminare

$$2\,HCO^-_{3(aq)} \xrightarrow{100°C} CO^{2-}_{3(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$$

$$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 4.8 \cdot 10^{-9}\ (K_{ps})$$

$$Ca^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)} \rightarrow CaCO_{3(s)} \downarrow$$

Durezza dell'acqua

misura della durezza

- gradi FRANCESI (1°F = 10mg/L $CaCO_3$)
- gradi TEDESCHI (1°dH = 10mg/L CaO)

acque…

mediamente dure 61–120 mg/L
dure 121–180 mg/L
molto dure ≥181 mg/L

residuo fisso

"quantità di sostanza solida perfettamente secca, residua dopo l'evaporazione di tutta l'acqua"

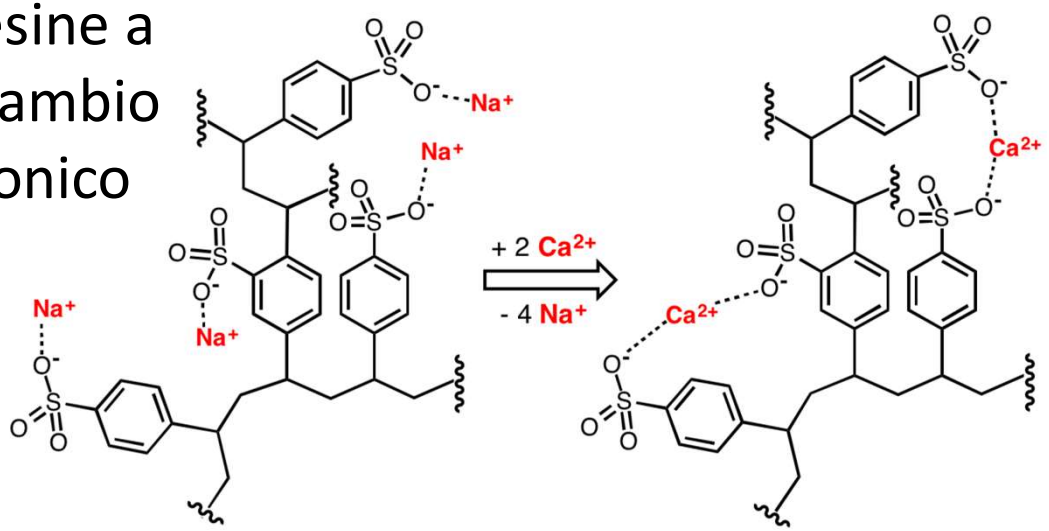
acque meteoriche: compreso tra 10 e 80 mg/L
acque oligominerali: compreso tra 80 e 200 mg/L
acque mediominerali: compreso tra 200 e 1.000 mg/L
acque minerali: superiore a 1.000 mg/L
acque salate: superiore a 30.000 mg/L.

perché mettiamo il sale nella lavastoviglie?

addolcimento acqua

catturo Ca^{2+} e Mg^{2+}

resine a scambio ionico



possibile grazie a Le Chatelier!

$$[resina] + Na^{+} \rightleftharpoons [resina\text{-}Na^{+}]$$

rigenerazione resine

aggiungo Na^{+} (NaCl)