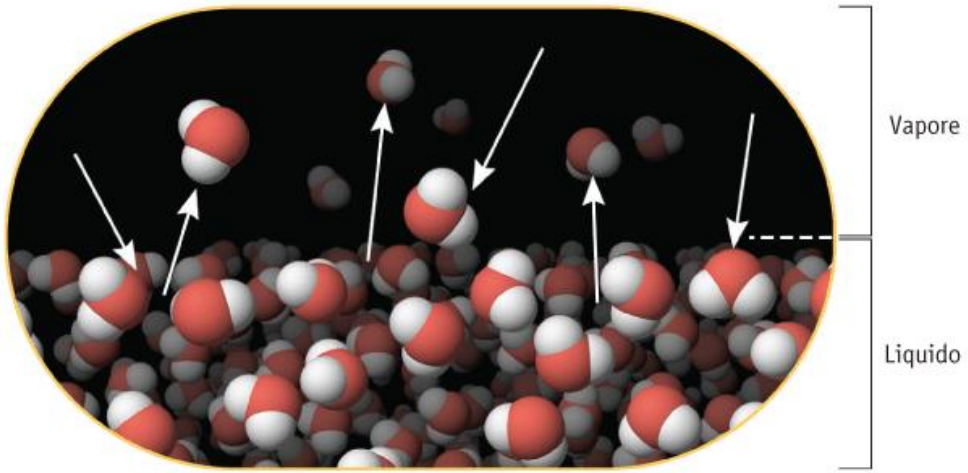
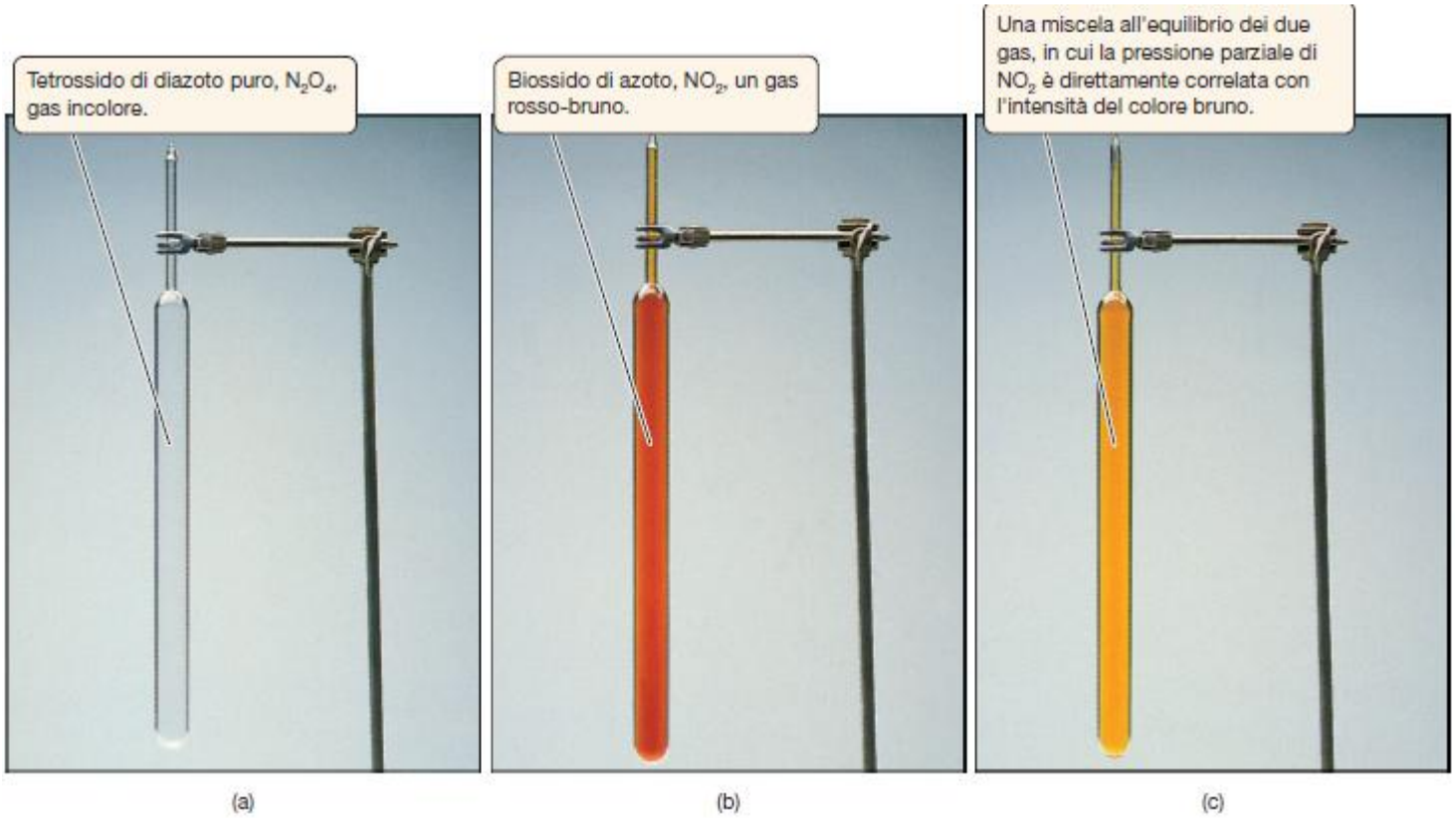
L'EQUILIBRIO FISCO



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

Tabella 12.1 Avvicinamento all'equilibrio nel sistema $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ (a 100 °C)

Tempo (s)	0	20	40	60	80	100
$P_{N_2O_4}$ (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.

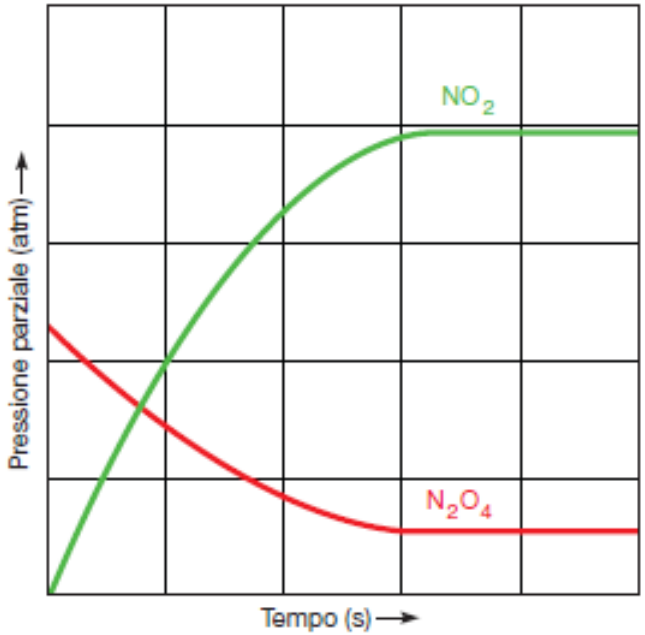


Tabella 12.2 Misure all'equilibrio nel sistema N_2O_4–NO_2 a 100 °C

		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

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.

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

costante d'equilibrio

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

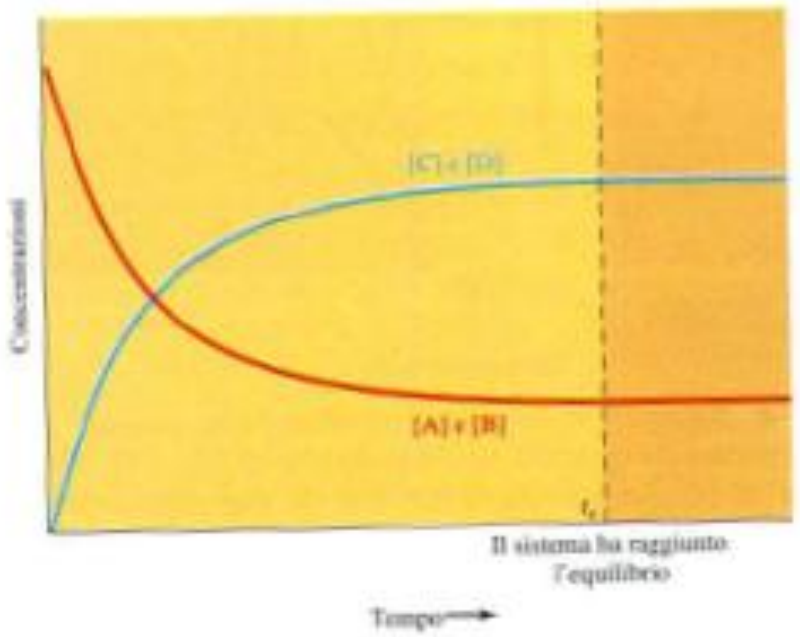
Reazioni reversibili = reazioni chimiche che avvengono in entrambe le direzioni

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

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

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

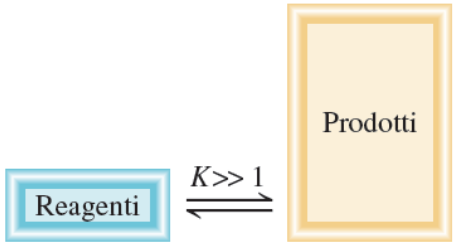
Si ha un **equilibrio chimico** (equilibrio dinamico) quando le due reazioni opposte avvengono *contemporaneamente* e con la stessa velocità



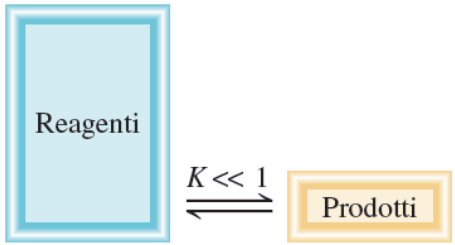
Le reazioni chimiche raggiungono uno stato di equilibrio nel quale le velocità delle reazioni diretta e inversa si eguagliano e non si verifica alcun cambiamento netto di composizione

LA COSTANTE DI EQUILIBRIO

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)

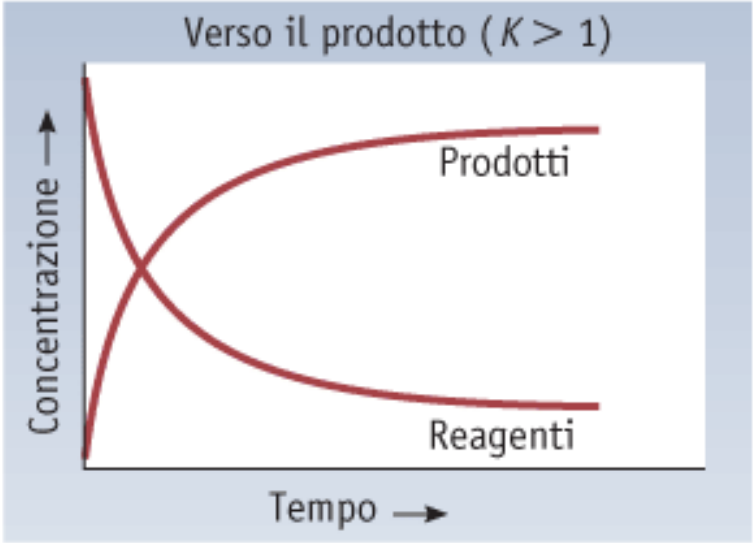


(a)



(b)

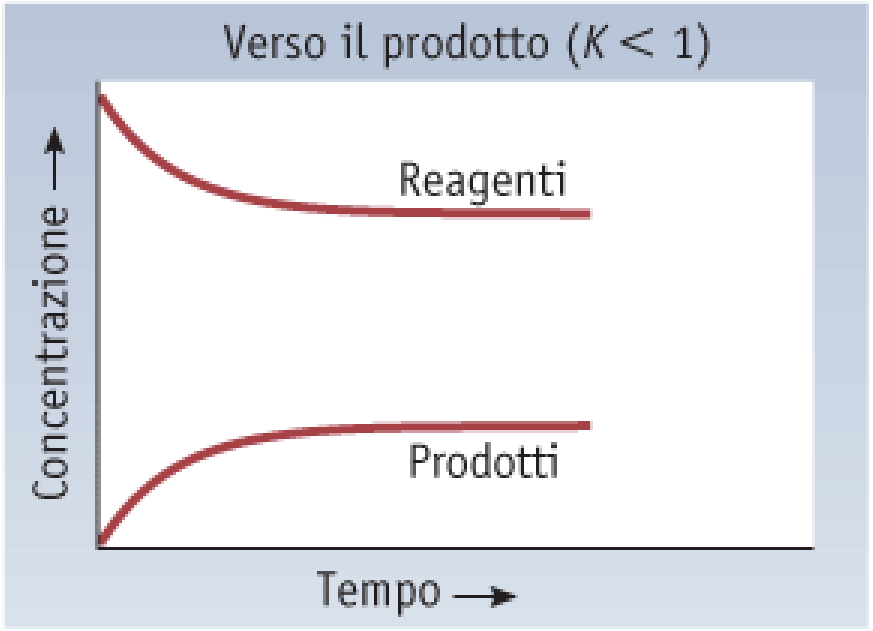
LA COSTANTE DI EQUILIBRIO



$$CH_4 + Cl_2 \rightleftharpoons CH_3Cl + HCl \qquad K_C = \frac{[CH_3Cl][HCl]}{[CH_4][Cl_2]} = 1.2 \times 10^{18}$$

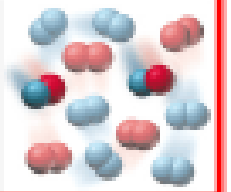
la reazione è spostata verso i prodotti

LA COSTANTE DI EQUILIBRIO



$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO \qquad K_C = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = 4.5 \times 10^{-31}$$

la reazione è spostata verso i reagenti



LA COSTANTE DI EQUILIBRIO

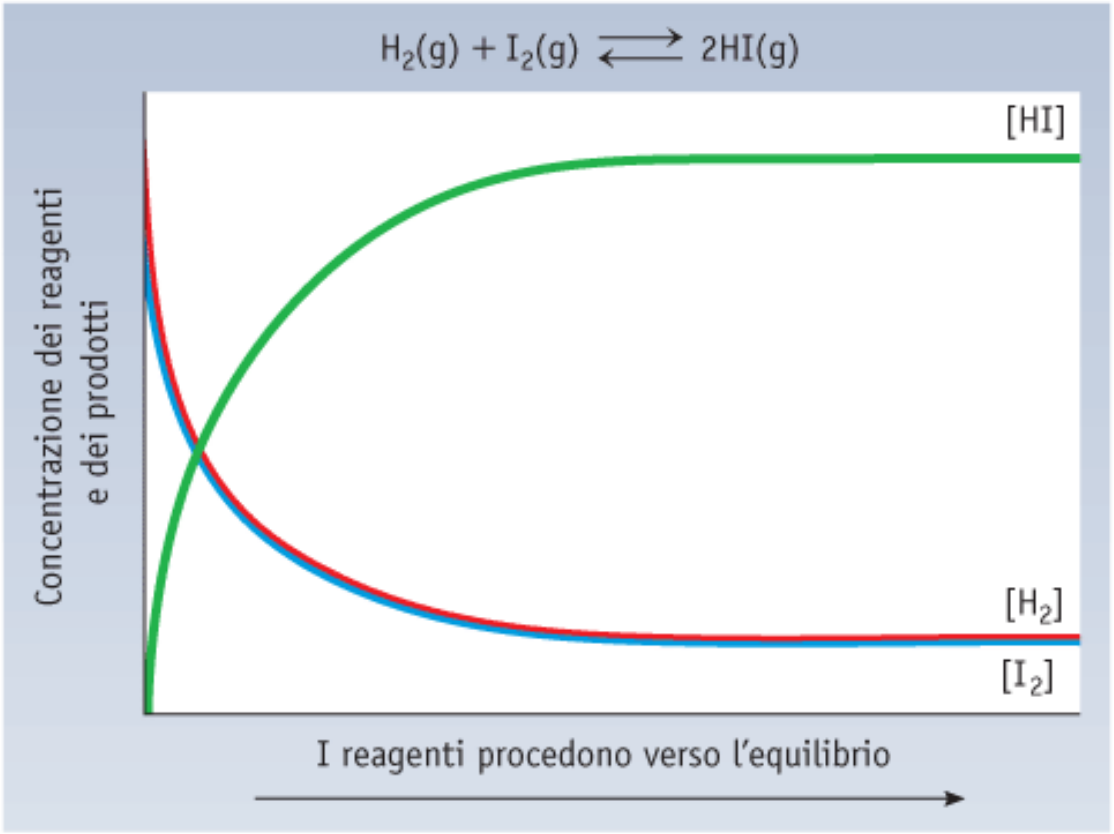
Tabella 12.3 Dipendenza di k dalla forma della reazione chimica

$R(g) \rightleftharpoons Y(g) \qquad k = \frac{P_Y}{P_R}$

Forma dell'equazione	Espressione di K	Relazione con K	Regola
$Y(g) \rightleftharpoons R(g)$	$K' = \frac{P_R}{P_Y}$	$K' = \frac{1}{K}$	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.



Un sistema eterogeneo all'equilibrio: I_2 solido-I_2 gassoso.

Tabella 12.4 Espressioni delle costanti di equilibrio per

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(l)$$

	Esp. 1	Esp. 2	Esp. 3	Esp. 4
Massa di $H_2O(l)$	8 g	6 g	4 g	2 g
P_{H_2O} (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}

$$K_I = \frac{P_{CO} \times P_{H_2O}}{P_{CO_2} \times P_{H_2}} \qquad K_{II} = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2} \times P_{H_2}}$$

EQUILIBRI ETEROGENEI

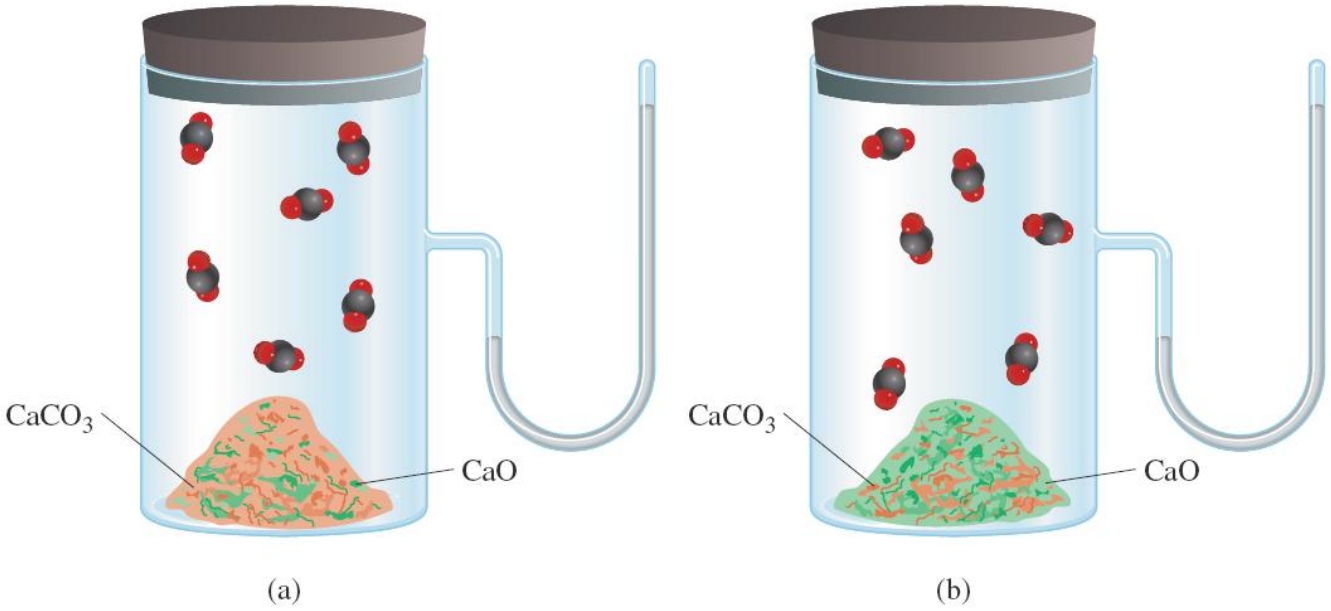


Figura 14.3
In (a) e (b) la pressione all'equilibrio della CO_2 è la stessa alla stessa temperatura, nonostante la presenza di quantità diverse di $CaCO_3$ (rappresentato col colore arancio) e di CaO (rappresentato col colore verde).

IL QUOZIENTE DI REAZIONE

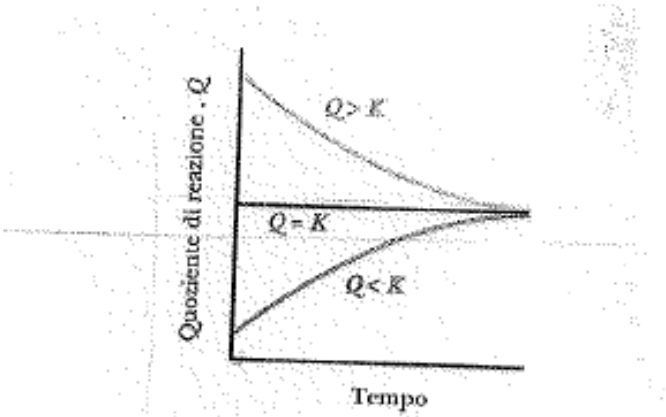


FIGURA 30–5
La relazione tra quoziente di reazione e costante di equilibrio.

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 QUOZIENTE DI REAZIONE

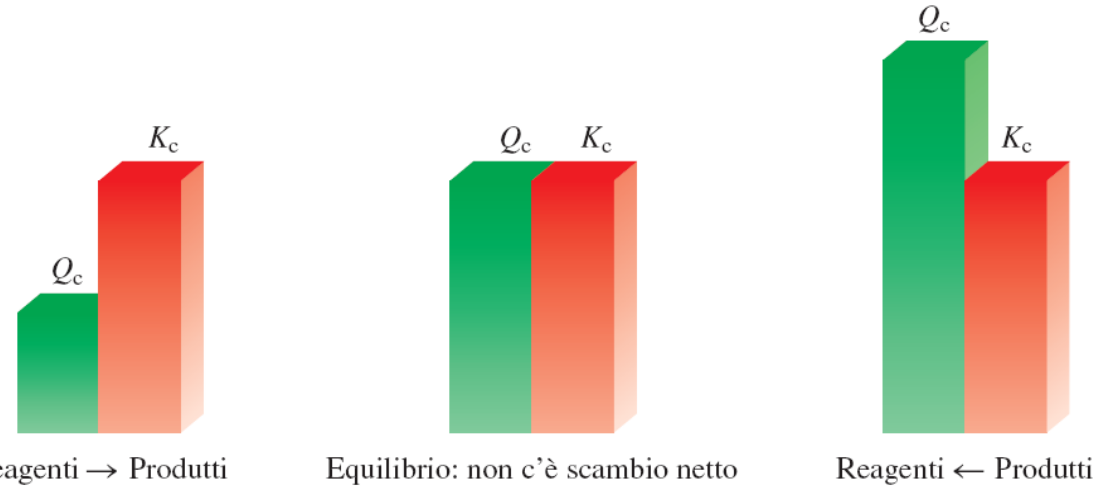
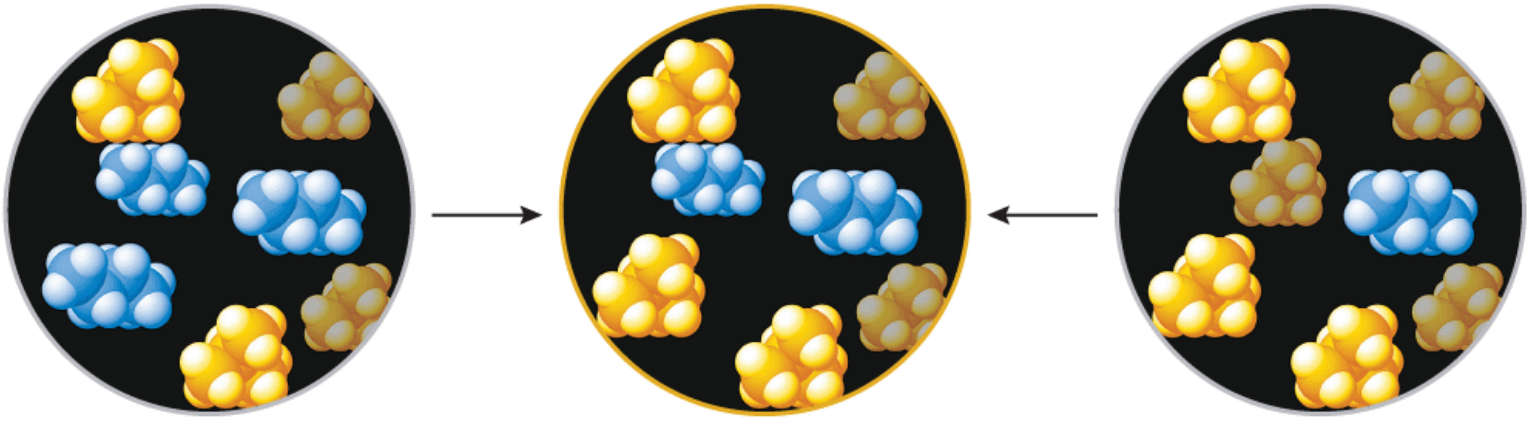


Figura 14.4
La direzione di una reazione reversibile per raggiungere l'equilibrio dipende dai valori relativi di Q_c e di K_c.

Tabella 12.2 **Misure all'equilibrio nel sistema N_2O_4–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**

IL QUOZIENTE DI REAZIONE



(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 [isobutano/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 PRINCIPIO DI LE CHATELIER

(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

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

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

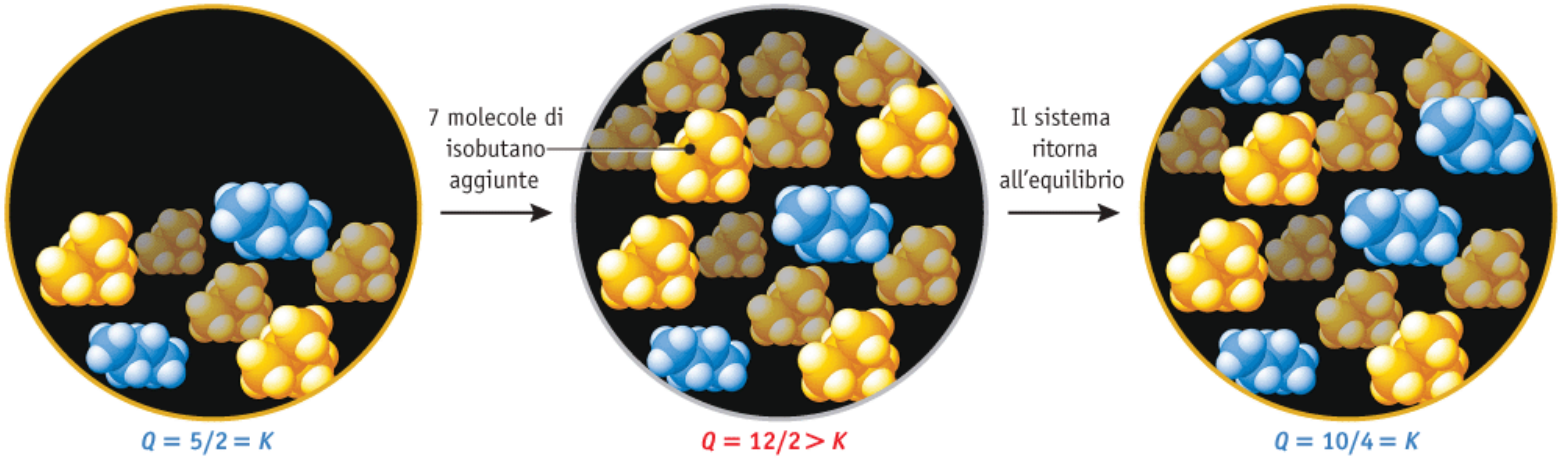
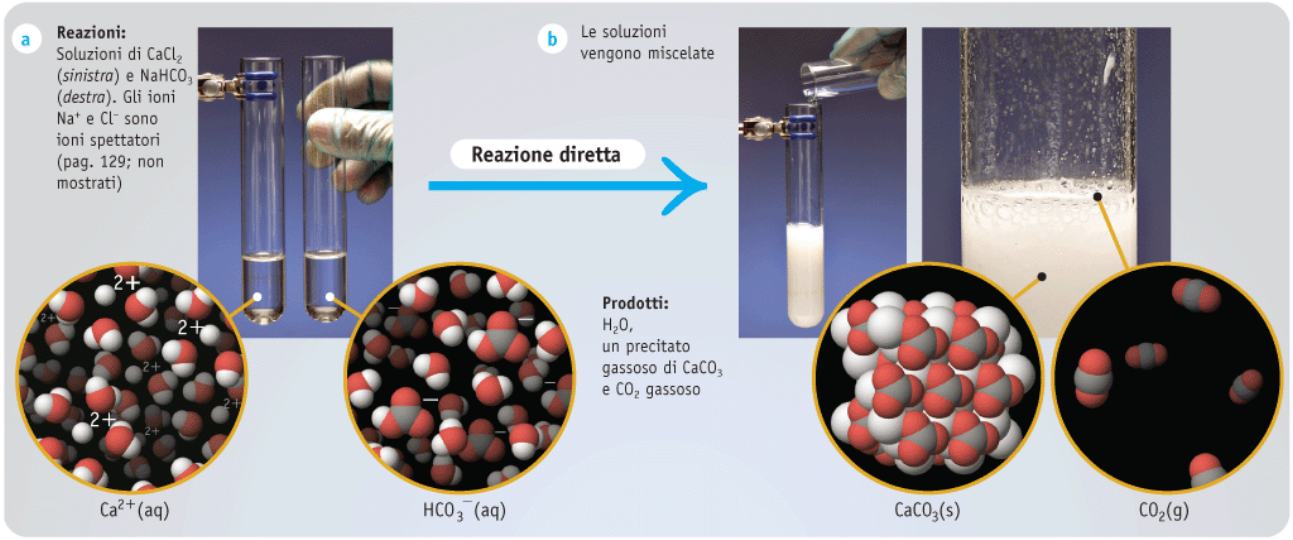


FIGURA 16.7 **Aggiunta di reagente o prodotto ad un sistema all'equilibrio.**

L'EQUILIBRIO CHIMICO



Equazione dell'equilibrio: $Ca^{2+}(aq) + 2\ HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$

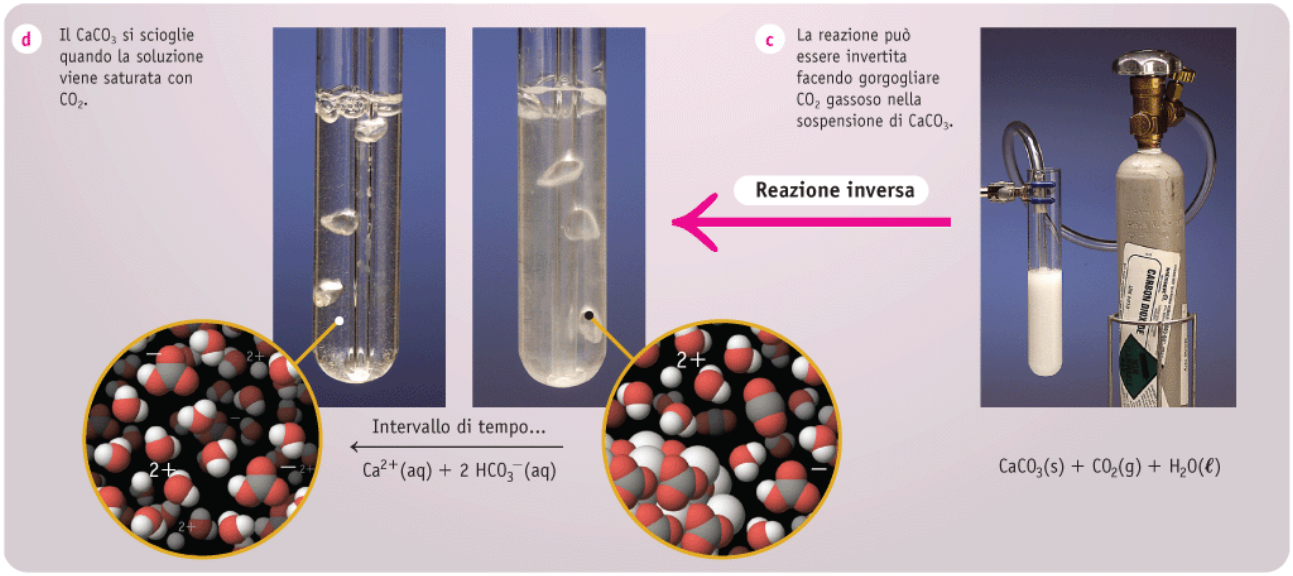


Foto: Charles D. Winters

Calcinazione: $CaCO_{3(s)} \leftrightarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$



$CaCO_3$





CaO

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$



$Ca(OH)_2$



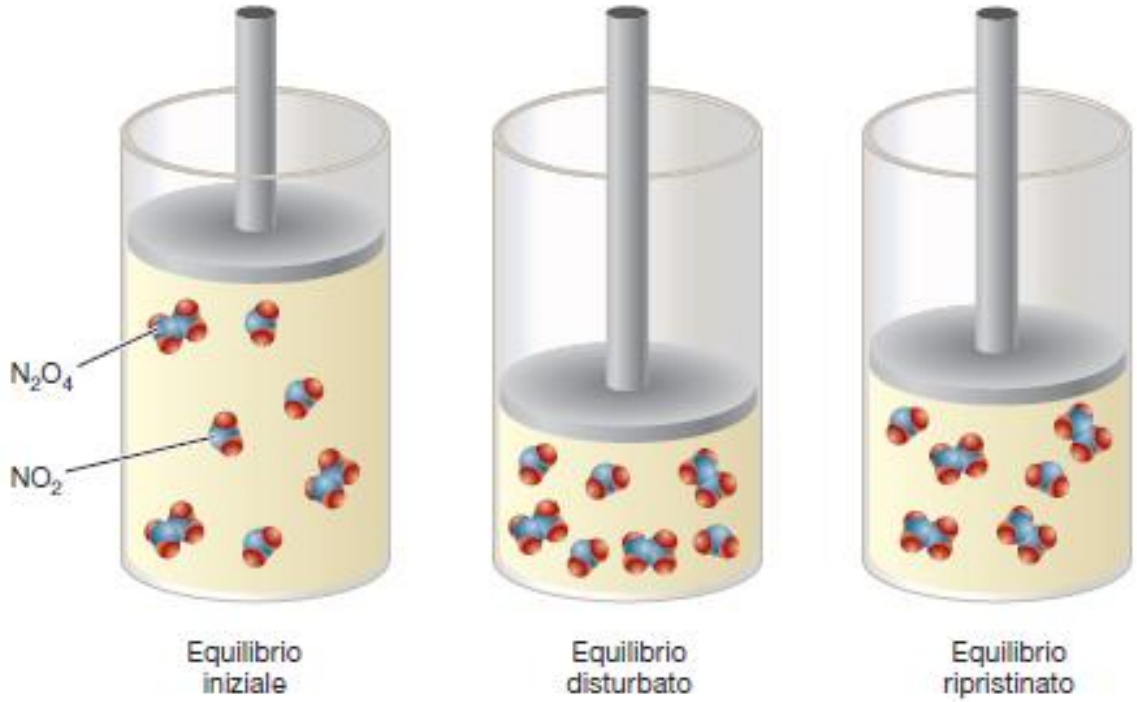


$CaCO_3$

$Ca(OH)_{2(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)}$

IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER

L'effetto della pressione o del volume



IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER

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. $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$	+1	←	→
2. $SO_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$	$-\frac{1}{2}$	→	←
3. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$	−2	→	←
4. $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$	+1	←	→
5. $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$	0	0	0

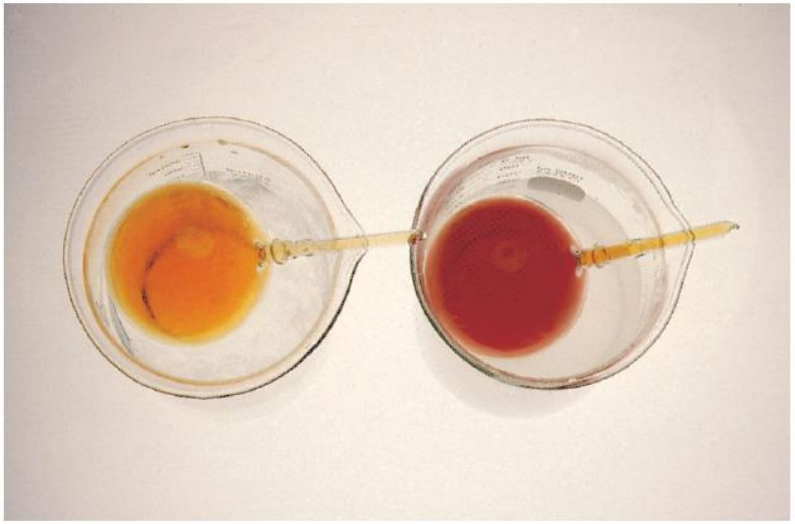
*Δn_{gas} è la variazione del numero di moli del gas che ha luogo nel corso della reazione diretta.

IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER

L'effetto della temperatura

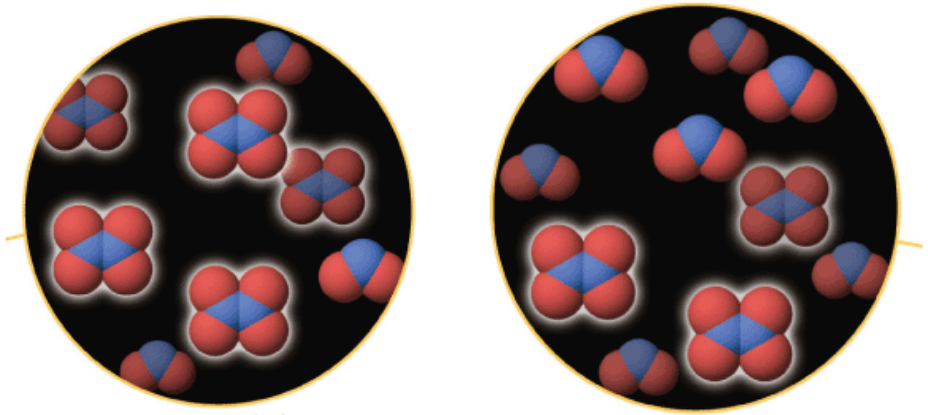


(a)



(b)

Figura 14.9
(a) Due palloni di vetro contenenti una miscela di NO_2 e N_2O_4 gassosi all'equilibrio a temperatura ambiente. (b) Quando un pallone è immerso in acqua ghiacciata (sinistra) il colore diventa più chiaro, indicando la formazione del gas N_2O_4 che è incolore. Quando l'altro pallone è immerso nell'acqua calda il colore si scurisce, indicando un aumento di NO_2.



Temperatura più bassa

Temperatura più elevata

IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER

TABELLA 16.2 **Effetti delle perturbazioni sulla composizione di equilibrio**

Perturbazione	Cambiamento quando la miscela torna all'equilibrio	Effetto dell'equilibrio	Effetto sulla *K*
Reazioni coinvolgenti solidi, liquidi o gas			
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
Reazioni coinvolgenti gas			
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.

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.