

Equilibrio chimico



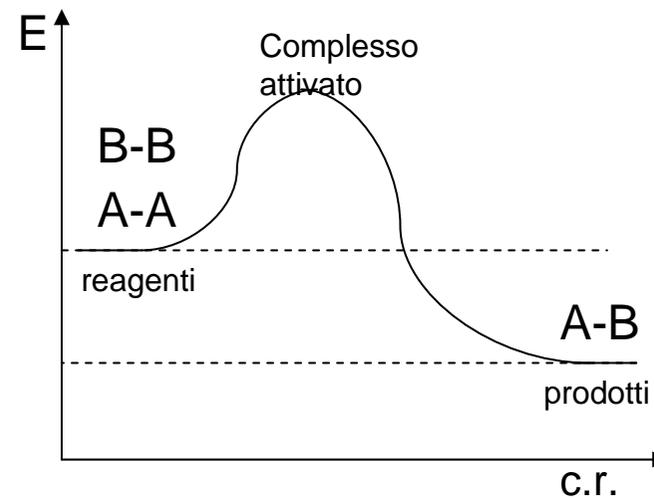
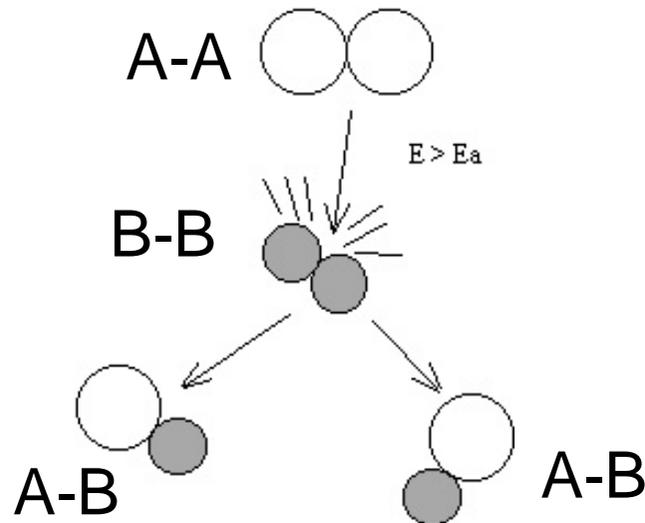
Ersilia Conte

Reazioni dirette

Data una generica reazione chimica



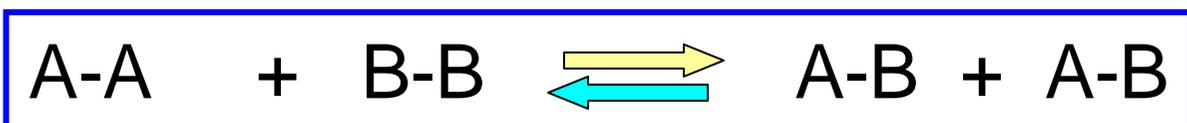
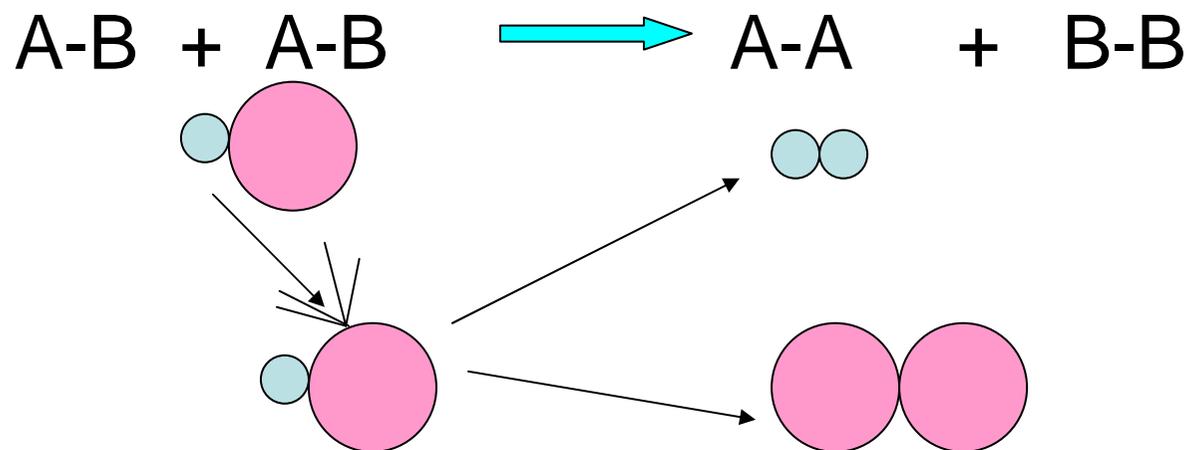
Tra i reagenti devono avvenire urti utili ovvero: correttamente orientati e aventi un'energia sufficiente a spezzare i legami preesistenti e a formarne di nuovi (teoria delle collisioni).



Reazioni inverse

In base alla teoria delle collisioni, nulla vieta ai prodotti di ritrasformarsi nei reagenti.

Man mano che la concentrazione dei prodotti aumenta, la probabilità che gli urti tra le molecole siano efficaci aumenta:



Costante di equilibrio e legge di azione di massa

- La composizione della miscela di reazione all'equilibrio è descritta dalla sua costante di equilibrio K_{eq} .
- Secondo la legge di azione di massa, formulata nel 1864 dai chimici norvegesi W. Guldberg e P. Waage :per una generica reazione:



le concentrazioni all'equilibrio delle varie specie soddisfano il seguente rapporto:

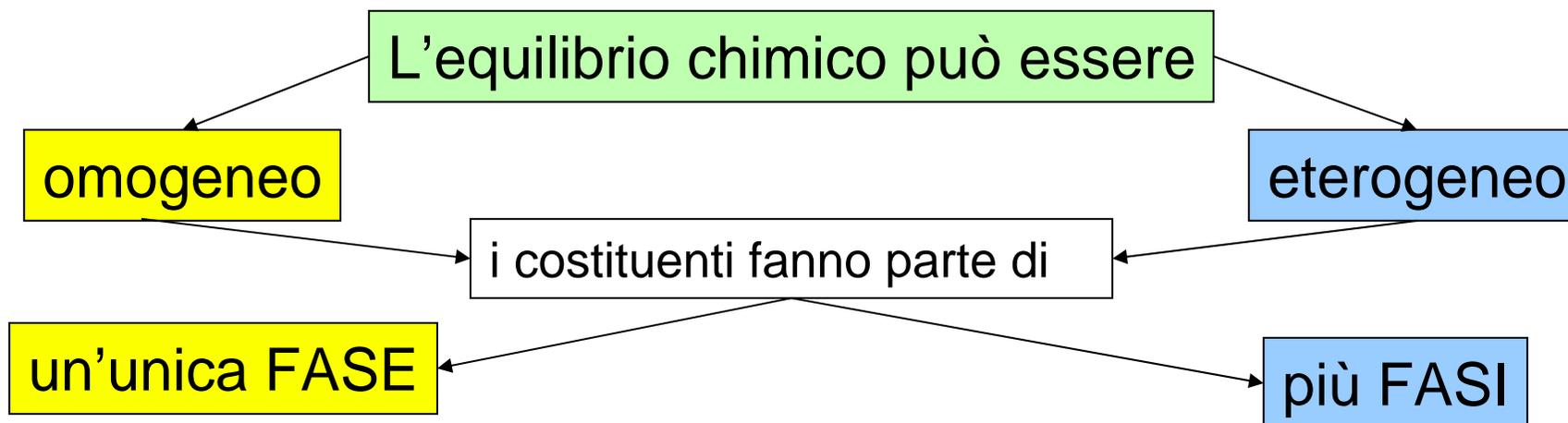
$$K_{eq} = K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Qui la K_{eq} è espressa in funzione delle concentrazioni

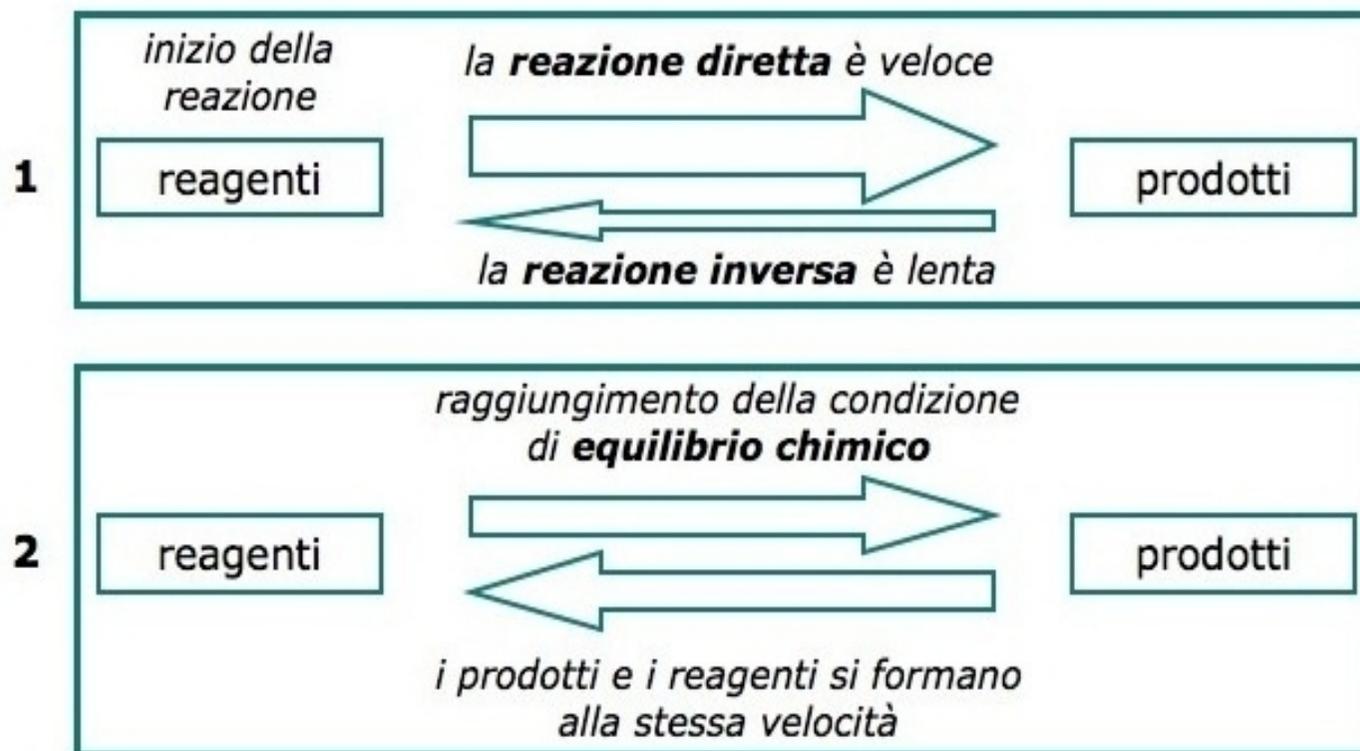
La costante di equilibrio della reazione

In un sistema chimico all'equilibrio, ad una data *temperatura costante*, il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni delle sostanze ottenute e il prodotto delle concentrazioni delle sostanze reagenti, ciascuna elevata a un esponente corrispondente al proprio coefficiente stechiometrico, è una costante.

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



Confronto tra la situazione iniziale “1” e la situazione in cui si raggiunge l’equilibrio “ 2” in una reazione chimica



L’equilibrio chimico è in ogni caso di natura *dinamica*,
La reazione diretta e quella inversa continuano a svolgersi
Con uguale velocità.

La costante di equilibrio nei gas

approfondimento



Se i reagenti e i prodotti di una reazione di equilibrio sono gassosi, la costante di equilibrio K_p può essere espressa in funzione delle pressioni parziali dei reagenti (P_A e P_B) e dei prodotti (P_C e P_D):

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

dove a , b , c e d sono coefficienti stechiometrici di reazione.

La costante di equilibrio K_p è legata alla costante di equilibrio K_c dalla relazione:

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

$$\text{dove } \Delta n = (c+d) - (a+b)$$

Significato di K_{eq}

Studiamo alcune reazioni di equilibrio e le relative costanti:



$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]} = 4,0 \times 10^{18}$$

Dalla K_c risulta che all'equilibrio le concentrazioni di Cl_2 e H_2 sono trascurabili.
Equilibrio spostato verso destra ovvero verso i prodotti



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 6,6 \times 10^{-6}$$

Dalla K_c risulta che all'equilibrio la concentrazione di NO_2 è trascurabile.
Equilibrio spostato verso sinistra ovvero verso i reagenti

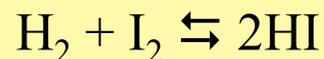
Prevedere la direzione di una reazione

- La conoscenza di K_{eq} ci consente di dire se una miscela di reazione evolverà verso i prodotti o verso i reagenti

Valori di K_{eq}	$K_{eq} < 10^{-3}$	$10^{-3} < K_{eq} < 10^3$	$K_{eq} > 10^3$
Punto di equilibrio	Spostato verso i reagenti	Reagenti e prodotti presenti in quantità paragonabili	Spostato verso i prodotti

Valutazione della direzione di reazione: esempi di calcolo

Una miscela di iodio, idrogeno e ioduro di idrogeno in fase gassosa, ciascuno alla conc. 0.0020 M, viene introdotta in un recipiente rigido (V=cost) a T=490° C .A questa T, $K_c = 46$



Prevedere la concentrazione di HI all'equilibrio.

	H_2	I_2	2HI
Moli iniziali	0,002	0,002	0,002
Moli all'equilibrio	0,002-x	0,002-x	0,002 +2x

$$K_c = \frac{[0,002+2x]^2}{[0,002-x][0,002-x]} = 46$$

Risolvendo l'equazione di II grado troviamo due soluzioni:

- 1) 0.0030 > delle quantità iniziali - non significativa
- 2) 0.0013 (reale)

La reazione si sposta quindi verso destra con formazione di HI

Equazioni di secondo grado nei calcoli di equilibrio chimico recupero

Vi ricordate come si risolve un'equazione di secondo grado?

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad x = \frac{-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}}{2a}$$

Solo una delle due soluzioni possibili avrà significato fisico.

Per esempio, una concentrazione non può mai essere negativa. Quindi una x che dà luogo ad una concentrazione negativa deve essere scartata.

Calcolo di K_c a partire dalle concentrazioni all'equilibrio

Azoto e idrogeno sono posti in un recipiente alle concentrazioni di 0.500 M e 0.800 M, rispettivamente. All'equilibrio, la concentrazione di NH_3 è 0.150 M. Quale è il valore della costante di equilibrio per questa reazione?



Dalla stechiometria della reazione si ha che, in ogni dm^3 di soluzione, per la formazione di 0.150 mol di NH_3 servono 0.150/2 mol di N_2 e $(0.150/2) \times 3$ mol di H_2 quindi:

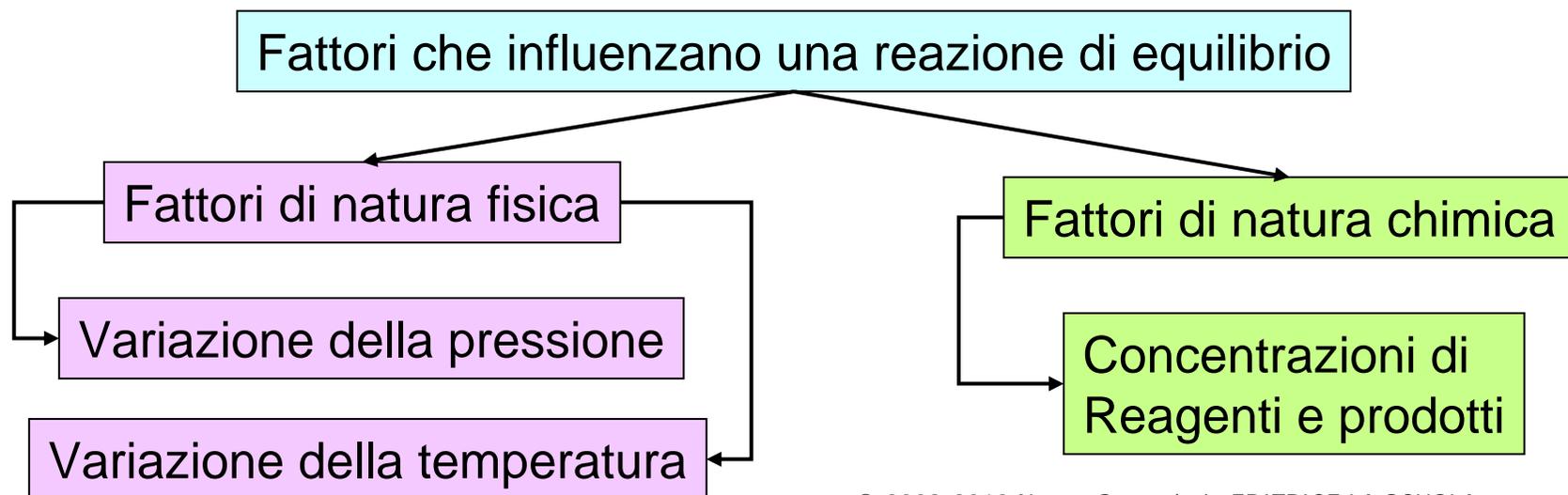
	N_2	3H_2	2NH_3
Moli iniziali	0.500	0.800	0
Moli all'equilibrio	$0.500 - 0.075 = 0.425$	$0.800 - 0.225 = 0.575$	0.150

$$K_c = \frac{(0.150)^2}{(0.425)(0.575)^3} = 0.278$$

Il principio di Le Chatelier-Braun

↳ Data una reazione all'equilibrio.

- I parametri che determinano la condizione di equilibrio sono T , P e le concentrazioni delle varie specie.
- Quando si cambia uno di questi parametri, il sistema evolverà per raggiungere un nuovo stato di equilibrio che si oppone alla modifica apportata.



Principio di Le Chatelier-Braun e posizione dell'equilibrio

- Una variazione in P o nelle concentrazioni provocherà una variazione nelle concentrazioni all'equilibrio.
- L'effetto della variazione di T sulla posizione dell'equilibrio si comprende sapendo se una reazione è esotermica o endotermica.

Effetto dell'aggiunta di un reagente: fattore di natura chimica

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

Se si aumenta o diminuisce la concentrazione di un reagente la reazione procederà verso destra o verso sinistra fino a ristabilire concentrazioni tali da soddisfare la K_c .

Effetto opposto se si introduce un prodotto nella miscela di reazione.

	N ₂	+	3 H ₂	⇌	2NH ₃
Aggiunta di N ₂	↑		↓	□ L'equilibrio si sposta verso i prodotti	↑
Aggiunta di H ₂	↓		↑		↑
Sottrazione di NH ₃	↓		↓		↓
Aggiunta di NH ₃	↑		↑	□ L'equilibrio si sposta verso i reagenti	↑
Sottrazione di N ₂	↓		↑		↓
Sottrazione di H ₂	↑		↓		↓

Effetto della variazione della pressione: effetto di natura fisica



In una reazione di equilibrio in fase gassosa se si aumenta P , la miscela di equilibrio cambia composizione nel senso che agevola il verso in cui si ha diminuzione del numero totale di molecole presenti nel recipiente.

Per questa reazione quindi l'equilibrio si sposterebbe a sinistra.

Non c'è effetto della P se non c'è variazione nel numero di molecole durante la reazione perché il valore della K non viene modificato.

Effetto della temperatura: effetto di natura fisica

L'aumento di T sposta l'equilibrio nella direzione che corrisponde alla reazione endotermica, poiché innalza il valore della K di equilibrio



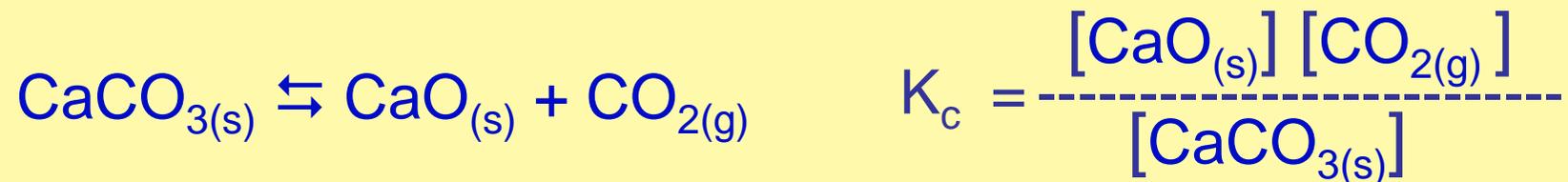
La reazione è esotermica.

Un aumento di T favorisce la decomposizione di NH_3 nei suoi prodotti.

Equilibri in sistemi eterogenei

approfondimento

- Non sempre le reazioni chimiche avvengono tra reagenti nella stessa fase; in tal caso abbiamo Equilibri eterogenei



$d = \text{cost} = \frac{\text{massa}}{V} = M(\text{mol/l}) \times MM$ per una sostanza pura le concentrazioni delle sostanze solide e liquide sono costanti.

$$K_c = [\text{CO}_{2(g)}] \text{ o anche } K_p = p\text{CO}_2$$

Equilibri in sistemi eterogenei prodotti di solubilità approfondimento

- Reazioni di dissoluzione di un corpo di fondo in presenza della sua soluzione satura
- $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{++}_{(aq)} + \text{CO}_3^{--}_{(aq)}$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ca}^{++}_{(aq)}] [\text{CO}_3^{--}_{(aq)}]}{[\text{CaCO}_{3(s)}]}$$

$$K_s = K_{\text{eq}} [\text{CaCO}_{3(s)}] = [\text{Ca}^{++}_{(aq)}] [\text{CO}_3^{--}_{(aq)}]$$

Questa costante (K_s) è detta anche costante di solubilità o Prodotto di solubilità o prodotto ionico.