



UNIVERSITÀ
degli STUDI
di CATANIA

Dipartimento
di Fisica
e Astronomia
"Ettore Majorana"



CHIMICA NINO

A CURA DI S. ARENA & V. FAVITTA

ANNO 2023

Tavola Periodica

gruppo 1

gruppo 1

Tavola Periodica a

gruppo 18

VIIIA

idrogeno	H	0.07	1	13.909K	1312	111K	punto di fusione (K)	elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
1.008	2.2							numero atomico (Z)	simbolo	+	neon	10.403	4.003	Atm	-
Am	Am	+	1					medio nucleo	debolmente cido	-	argon	10.403	4.003	Atm	-
berillio	Li	7.513	3	1560K	1545	1560K	densità (g/cm ³)	peso atomico standard (A)	classificazione Goldschmidt	-	neon	24.56K	5.48K	10	20.81
6.941	1.85							medio nucleo	debolmente basico	-	neon	24.56K	5.48K	10	20.81
Lit	Li	9.012	1.57					medio nucleo	mediamente basico	-	neon	24.56K	5.48K	10	20.81
sodio	Na	11.31	8	923K	57.909K	12	923K	peso atomico	stato d'ossidi	-	neon	24.56K	5.48K	10	20.81
22.99	1.738							elemento instabile o radioattivo	configurazione elettronica	-	neon	24.56K	5.48K	10	20.81
magnesio	Mg	12.31	8	923K	13.909K	13	923K	peso atomico	non conosciuto	-	neon	24.56K	5.48K	10	20.81
19	0.93							elemento sintetico	non conosciuto	-	neon	24.56K	5.48K	10	20.81

potassio	K	39.31	19	336.7K	20	111K	peso atomico	elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
19	1.31							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	4.31	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
calcio	Ca	40.96	20	111K	18.14K	21	18.14K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
39.1	1.36							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	44.96	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
stronzio	Sr	87.62	37	11.54K	31.44K	38	31.44K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
85.47	1.52							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	91.22	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
rubidio	Rb	87.62	37	31.44K	31.44K	39	31.44K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
85.47	1.52							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	91.22	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
cesio	Cs	122.9	55	31.44K	31.44K	39	31.44K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
112.9	1.37							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	122.9	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
bario	Ba	132.9	56	31.44K	31.44K	39	31.44K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
122.9	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	132.9	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
mercurio	Hg	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
talio	Tl	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
tenesio	Ts	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
rutenio	Ru	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
osmio	Osm	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
iridio	Irid	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
osmio	Osm	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
polonio	Po	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
radon	Rn	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
erbio	Er	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
neodimio	Nd	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
praseodimio	Pr	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
neodimio	Pr	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
praseodimio	Pr	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
neodimio	Pr	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
neodimio	Pr	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
neodimio	Pr	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
neodimio	Pr	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
neodimio	Pr	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K	2	He	23.7
203.7	1.35							elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
Lit	Li	204.7	1					elemento	name	-	elio	0.95K	2	He	23.7
neodimio	Pr	204.7	87	21.90K	21.90K	36	21.90K	peso atomico	elemento	-	elio	0.95K</			

Indice

1 L'equilibrio chimico	8
1.1 Equilibrio chimico omogeneo	8
1.1.1 La costante di equilibrio	8
1.1.2 La legge delle masse	10
1.1.3 Relazione tra k_p e k_c	12
1.2 Fattori che influenzano l'equilibrio	13
1.2.1 Influenza della pressione	13
1.2.2 Influenza della temperatura	14
1.2.3 Produzione dell'ammoniaca	17

Introduzione

Con la seguente opera gli autori si sono proposti di trascrivere, in maniera quanto più affidabile, le lezioni del corso di chimica per il Cdl in Fisica in formato L^AT_EX. Pertanto l'ordine degli argomenti affrontati è stato mantenuto quasi del tutto fedelmente, tranne che per il paragrafo 3.5.3, il quale è stato spostato per coerenza negli argomenti trattati: opinione nostra è, infatti, che alcuni argomenti risultino non molto chiari ad una prima lettura, in quanto si adoperano concetti che vengono sì spiegati esaustivamente, ma solo in un secondo momento.

Questo testo, pertanto, potrebbe richiedere più di una lettura prima di riuscire ad avere una padronanza dei concetti. Ciò ovviamente non implica affatto che sia sufficiente ad affrontare la materia, in quanto non potrà mai sostituire le lezioni tenute dal professore, nonché i libri di testo, ma può di certo rappresentare un punto di inizio per lo studio di tale materia, che è stata e continua ad essere troppo spesso all'interno di tale corso un ostacolo per gli studenti.

Mettendo da parte le avvertenze, speriamo che il frutto di mesi e mesi di lavoro possa essere utile a quante più persone possibili. L'idea di scrivere suddetti appunti fu infatti concepita nel momento in cui ci trovammo a dover preparare la materia, in modo tale che chiunque sarebbe venuto dopo di noi ne avrebbe potuto usufruire. Sì, sappiamo che affidare tutto questo alla comunità ha i suoi rischi (e.g. appropriazione indebita), eppure noi speriamo che ci sia rispetto per il tempo e le energie che abbiamo impiegato. Sarò infine lieto di accogliere correzioni al seguente indirizzo: santoarena1612@gmail.com. È chiaro che potremo fare modifiche, per cui per la versione più aggiornata potete usare il seguente link:

<https://github.com/ValeForce/chimica/raw/master/main.pdf>

Capitolo 1

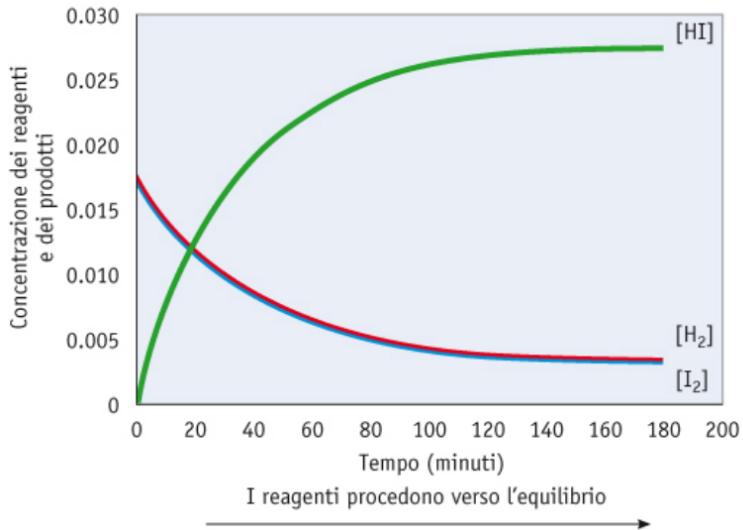
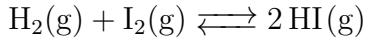
L'equilibrio chimico

1.1 Equilibrio chimico omogeneo

Quando parliamo di equilibrio chimico omogeneo, con *omogeneo* intendiamo che tutti i composti presenti nella reazione (reagenti e prodotti) sono nella stessa fase, con *equilibrio* intendiamo che a un certo punto si raggiunge una situazione in cui apparentemente non varia più la reazione.

1.1.1 La costante di equilibrio

Consideriamo la reazione tra idrogeno gassoso e iodio gassoso (cosa non naturale per lo iodio in quanto è un solido. Ciò significa che lo abbiamo riscaldato per portarlo in fase vapore):



Il significato della doppia freccia è che la reazione può procedere in entrambi i sensi: sia da destra verso sinistra che da destra verso sinistra.

I due reagenti considerati danno luogo alla formazione di acido iodidrico, gassoso anch'esso.

L'equilibrio allora è omogeneo perché il prodotto ed entrambi i reagenti sono nella stessa fase.

Il grafico ci mostra che in questa particolare reazione le concentrazioni iniziali dei due reagenti sono uguali (non è necessario, ma conviene), mentre quella iniziale del prodotto è zero, cioè non c'è prodotto al tempo $t = 0$.

Appena mescoliamo i reagenti e li facciamo reagire, immediatamente si forma acido iodidrico, ossia la reazione procede da sinistra verso destra.

Nell'istante in cui abbiamo già dell'acido iodidrico formato, piano piano parte la reazione opposta: l'acido si ridissocia per ridare nuovamente i reagenti.

Dato che ciò avviene subito, il processo sarà continuo.

Chiaramente alla fine ci sarà una parte dei reagenti che non ha reagito (o meglio, reagiscono ma poi si ridissociano). Le concentrazioni finali di H_2 , I_2 e HI dipenderanno dalle concentrazioni iniziali di idrogeno e iodio.

È importante che questo processo avvenga a temperatura fissata.

Si dimostra poi che il rapporto tra la concentrazione (indicata con le parentesi quadre) al quadrato del prodotto HI^1 e il prodotto delle concentrazioni dei reagenti (ognuna elevata a 1 perché il loro coefficiente stechiometrico è 1) resta costante nel tempo, ossia è come se non cambiasse per le concentrazioni:

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \text{cost}$$

In questa fase diciamo che il sistema ha raggiunto l'equilibrio, cioè quando la reazione è in equilibrio tale rapporto non cambia più.

Inoltre possiamo anche partire da concentrazioni diverse tra loro dei reagenti. Ciò che cambierà sarà l' HI finale, ma quel rapporto rimane invariato, a patto che sia mantenuta fissa la temperatura.

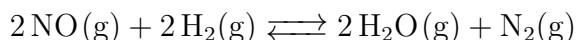
Il valore di tale rapporto si chiama **costante di equilibrio**.

La reazione di ri-dissociazione ha una sua velocità, che è inizialmente diversa dalla reazione di partenza. Da un punto di vista cinetico possiamo dire che abbiamo raggiunto l'equilibrio quando la velocità di trasformazione dei reagenti in prodotti e quella dei prodotti in reagenti si egualano. A quel punto si dice che il sistema ha raggiunto l'equilibrio chimico, cioè alla fine le velocità saranno uguali.

Chiaramente anche questo è un equilibrio dinamico, non statico. Ciò significa che le concentrazioni sono fissate, non cambiano, ma ciononostante dell'idrogeno e dello iodio continueranno a reagire per formare dell'acido iodidrico e dell'acido iodidrico si dissocerà per ripristinare idrogeno e iodio in modo continuo. Quindi le reazioni non si fermano, ma non ce ne accorgiamo perché le quantità non cambiano, ossia da un punto di vista delle concentrazioni diciamo che queste sono ormai costanti.

Inoltre in questa reazione non cambia il numero di moli: due moli di reagenti danno due moli di prodotto. Si tratta di un caso particolare, in generale il numero di moli tra reagenti e prodotti varierà.

Consideriamo adesso questa reazione:



¹eleviamo perché avevamo coefficiente stechiometrico pari a 2, cioè il coefficiente diventa esponente.

In essa a due moli di ossido di azoto aggiungiamo due moli di idrogeno, per un totale di 4 moli. Tuttavia otteniamo due moli di acqua più una di azoto, per un totale di 3 moli soltanto.

Partiamo quindi da 4 moli di reagenti e otteniamo 3 moli di prodotti, dunque questa è una reazione in cui il numero di moli cambia. È però anche questa una reazione di equilibrio, pertanto diremo che essa è in equilibrio quando sia temperatura e pressione fissate all'inizio, che le concentrazioni, sono costanti.

Una volta raggiunto l'equilibrio non si otterrà ulteriore reagente. Se però rompiamo l'equilibrio sottraendo un prodotto, la reazione cercherà di ripristinare ciò che ha sottratto, ovvero la reazione ripartirà producendo il reagente sottratto.

Da un punto di vista cinetico, affinché due o più molecole reagiscano è necessario che

- Le molecole si urtino, quindi non possiamo lavorare con sistemi assolutamente ideali in cui i gas sono rarefatti e si comportano come se fossero l'unico presente, perché in tali condizioni non ci sarebbero urti;
- L'urto sia efficace, ossia deve dare luogo ad atto reattivo. Per avvenire ciò le molecole devono possedere energia sufficiente per produrre i prodotti (atto reattivo). Ovviamente solo una percentuale delle molecole possiederà tale energia.

Si osserva che più il sistema è concentrato, maggiore è la probabilità che ci siano molecole che si urtino.

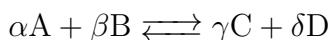
Inoltre la velocità della reazione è proporzionale alla concentrazione, quindi all'inizio è massima la velocità verso destra, perché abbiamo massima concentrazione. Nell'istante in cui la reazione parte, diminuisce la concentrazione dei reagenti e inizia a crescere quella dei prodotti, dunque col procedere della reazione la velocità verso destra diminuisce e aumenta la velocità verso sinistra. Quando queste due velocità sono uguali siamo all'equilibrio.

1.1.2 La legge delle masse

Cerchiamo di capire da dove viene l'idea di un quoziente di reazione in cui al numeratore ci sono le concentrazioni dei prodotti e al denominatore quelle dei reagenti, elevate ciascuna per il proprio coefficiente stechiometrico.

Stiamo lavorando con specie in fase gassosa, quindi ancora prima delle concentrazioni conosciamo le pressioni parziali di queste specie, date dal valore delle tensioni di vapore proprie delle sostanze pure per la frazione molare. Ragioniamo quindi in termini di pressione parziale esercitata da ciascuna specie gassosa.

Consideriamo due reagenti A e B, che reagiscono (in una reazione di equilibrio) per produrre i prodotti C e D:



dove α , β , γ e δ sono i coefficienti stechiometrici. A, B, C e D sono specie chimiche gassose del sistema in equilibrio.

Indichiamo poi con G_A^0 , G_B^0 , G_C^0 e G_D^0 le energie libere molari standard² (cioè a 25° C e a 1 atm) delle relative specie.

Indicheremo con G_A , G_B , G_C e G_D le energie libere molari a 25° C ma rispetto alle pressioni parziali finali di quando abbiamo raggiunto l'equilibrio.

Immaginiamo di avere eseguito una reazione e di essere passati da uno stato 1 a uno stato 2, in cui lo stato iniziale è a condizioni standard e lo stato finale è a condizioni di equilibrio, quindi ogni specie inizialmente aveva la pressione di 1 atm e alla fine avrà la pressione parziale P_A , P_B , P_C o P_D . La variazione di energia libera in questa reazione sarà data da

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad \Delta G = G - G^0$$

La variazione di energia libera per ogni specie sarà

$$\Delta G_A = \alpha G_A - \alpha G_A^0 = \alpha RT \ln \frac{P_A}{1}$$

Segue che

$$\alpha G_A = \alpha G_A^0 + \alpha RT \ln P_A$$

Analogamente

$$\beta G_B = \beta G_B^0 + \beta RT \ln P_B ; \quad \gamma G_C = \gamma G_C^0 + \gamma RT \ln P_C ; \quad \delta G_D = \delta G_D^0 + \delta RT \ln P_D$$

Possiamo allora calcolare un ΔG della reazione, dato dalla variazione di energia libera dei prodotti meno la variazione di energia libera dei reagenti:

$$\Delta G_{reazione} = (\gamma G_C + \delta G_D) - (\alpha G_A + \beta G_B)$$

sostituendo

$$\Delta G = (\gamma G_C^0 + \gamma RT \ln P_C + \delta G_D^0 + \delta RT \ln P_D) - (\alpha G_A^0 + \alpha RT \ln P_A + \beta G_B^0 + \beta RT \ln P_B)$$

$$\implies \Delta G = \gamma G_C^0 + \delta G_D^0 - \alpha G_A^0 - \beta G_B^0 + RT \ln \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

L'argomento del logaritmo è il prodotto delle pressioni dei prodotti, diviso il prodotto delle pressioni parziali dei reagenti, dove ciascuna di queste pressioni è elevata per il proprio coefficiente stechiometrico.

Quando la reazione raggiunge l'equilibrio la variazione di energia libera è pari a zero: $\Delta G = 0$. Inoltre, poniamo

$$\Delta G^0 = \gamma G_C^0 + \delta G_D^0 - \alpha G_A^0 - \beta G_B^0$$

Segue che all'equilibrio vale

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

²L'energia libera di Gibbs (o entalpia libera) è una funzione di stato usata per rappresentare l'energia libera, cioè il lavoro che il sistema può compiere sull'ambiente. È definita come $G(T, P, n) = H - TS$.

A T costante ΔG^0 è un numero. Ne segue che anche l'argomento del logaritmo sarà uguale a una costante, la quale è funzione delle pressioni parziali. Tale costante è detta *costante di reazione* k_p . L'espressione allora diventa

$$\frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} = k_p \quad (\text{da cui } \Delta G^0 = -RT \ln k_p)^3$$

Se la costante k_p viene espressa in funzione delle concentrazioni diventa il rapporto delle concentrazioni visto all'inizio e che non cambia nonostante le concentrazioni iniziali. Tale risultato rappresenta la legge delle masse⁴, la quale afferma che

"In una reazione che ha raggiunto l'equilibrio, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e quello dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, è una costante."

Quindi, qualunque siano le condizioni iniziali, purché sia fissata la temperatura, il valore della costante k_p non cambia per ogni reazione, cioè ogni reazione ha la sua costante che varia se cambia la temperatura, ma che non varia anche se cambiano le concentrazioni di reagenti e di prodotti.

Va da notare che le pressioni parziali che figurano in essa sono quelle all'equilibrio e non quelle iniziali. Analogamente se la esprimiamo con le concentrazioni.

1.1.3 Relazione tra k_p e k_c

Stiamo parlando di equilibri in fase gassosa e quindi di reazioni in fase gassosa, nonché di pressioni parziali di ciascuno dei componenti. Noi però siamo abituati a lavorare in soluzione, pertanto laddove fosse possibile vogliamo capire come fare per ragionare su equilibri in soluzione acquosa (con "possibile" si intende avere specie che si sciolgono in acqua). Quindi quello che vogliamo capire è se c'è una relazione tra la costante di equilibrio in funzione delle pressioni parziali k_p e la costante di equilibrio in funzione della concentrazione k_c .

La k_p della reazione è

$$k_p = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

Dall'equazione di stato dei gas si ha

$$PV = nRT \implies P = \frac{n}{V}RT \implies P = c \cdot RT$$

Se indichiamo con [A], [B], [C] e [D] le varie concentrazioni, la k_p sarà

$$k_p = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \cdot \frac{(RT)^\gamma (RT)^\delta}{(RT)^\alpha (RT)^\beta}$$

Poniamo

$$k_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad ; \quad \Delta n = (\gamma + \delta - \alpha - \beta)$$

³Questa implicazione verrà usata in un secondo momento, quando ricaveremo l'equazione di Nernst in elettrochimica.

⁴Nei testi viene riportata come "Legge di azione di massa".

Scriveremo che

$$k_p = k_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Δn è la variazione del numero di moli. Se le moli di reagenti sono uguali in numero a quelle dei prodotti Δn sarà pari a zero, per cui $k_p = k_c$. In caso contrario, cioè se c'è variazione del numero di moli, $\Delta n \neq 0$ e $k_p \neq k_c$.

ES.1



ES.2



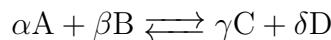
1.2 Fattori che influenzano l'equilibrio

1.2.1 Influenza della pressione

Ragioniamo adesso su cosa succede se modifichiamo la pressione, cioè vogliamo capire se la costante di equilibrio dipende anche dalla pressione.

La pressione di ciascun componente è data dalla pressione totale per la sua frazione molare, ad esempio la pressione del componente A sarà $P_A = P_{tot} \cdot \chi_A$.

Se allora abbiamo una reazione del tipo



la costante di equilibrio potrà essere scritta come

$$\begin{aligned} k_p &= \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} = \frac{\chi_C^\gamma \cdot \chi_D^\delta}{\chi_A^\alpha \cdot \chi_B^\beta} \cdot P_{tot}^{(\gamma+\delta-\alpha-\beta)} \\ &\implies k_p = k_\chi \cdot P^{\Delta n} \end{aligned}$$

cioè la k_p è uguale alla costante espressa in funzione delle frazioni molari per la pressione totale elevata alla variazione del numero di moli:

- Se $\Delta n = 0 \implies k_p = k_\chi$
- Se $\Delta n \neq 0 \implies k_p \neq k_\chi$

ES.1



ES.2



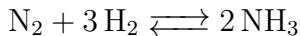
$$\implies k_p = k_\chi \cdot \frac{1}{P} = \frac{\chi_{\text{NO}_2}^2}{\chi_{\text{NO}}^2 \cdot \chi_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{P}$$

Dall'ES.2 deduciamo che k_p è inversamente proporzionale alla pressione totale.

Se aumenta la pressione, affinché il rapporto resti costante dovrà aumentare il numeratore. Nel caso particolare dovrà allora aumentare la frazione molare di NO_2 .

Ne segue che se vogliamo spostare l'equilibrio verso destra, il che equivale a produrre più NO₂ di quanto ne produce già la reazione, dobbiamo comprimere. Ciò faciliterà anche la diminuzione di volume (infatti da 3 moli di reagenti passiamo a 2 moli di prodotto) in questa specifica reazione.

ES.3 La produzione dell'ammoniaca



In essa abbiamo 4 moli di reagente e 2 di prodotto.

La costante di equilibrio sarà

$$k_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2}^3}$$

In termini di frazione molare sarà

$$k_p = \frac{\chi_{\text{NH}_3}^2}{\chi_{\text{N}_2} + \chi_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{1}{P^2}$$

Questa reazione allora sarà ancora di più influenzata dalla pressione.

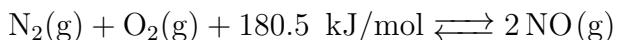
Quindi in una reazione non possiamo agire sulla temperatura perché cambierebbe la costante, ma fissata la temperatura possiamo variare l'equilibrio (cioè spostarlo più a destra o più a sinistra) cambiando il valore della pressione in tutte quelle reazioni laddove il numero di moli cambia con la reazione ($\Delta n \neq 0$).

Per $\Delta n > 0$, cioè se il numero di moli nei prodotti aumenta, per spostare l'equilibrio verso destra si deve abbassare la pressione.

1.2.2 Influenza della temperatura

Abbiamo detto che la temperatura non può variare, altrimenti cambia il valore della costante di equilibrio.

Consideriamo la reazione



Per ottenere l'ossido di azoto dobbiamo riscaldare, cioè dobbiamo fornire calore. Abbiamo quindi immaginato che il calore sia un reagente.

Siccome questo processo richiede assorbimento di calore, cioè è un processo endotermico, si ha $\Delta H > 0$. Aumentare il calore comporterà allora un aumento del prodotto ottenuto, perché è come se aumentassimo la concentrazione dei reagenti. Il calore quindi è diventato un reagente, tant'è che la costante di equilibrio aumenta con la temperatura. Pertanto se il calore è un reagente, l'equilibrio può essere spostato verso destra fornendo calore.

Consideriamo adesso la reazione



Il biossido di azoto ha un elettrone spaiato sull'azoto, ossia è una molecola paramagnetica. Due molecole di NO₂ tendono a unire questi due elettroni spaiati e formare un

legame, ottenendo così il dimero (cioè una molecola formata dall'unione di due molecole uguali) N_2O_4 .

In questa reazione il calore è a destra, cioè questa reazione avviene con sviluppo di calore (processo esotermico, $\Delta H < 0$). Allora per spostare l'equilibrio verso destra dovremo raffreddare, cioè sottrarremo il calore. Infatti la costante di equilibrio di questa reazione diminuisce all'aumentare della temperatura.

Quindi se la reazione sviluppa calore, sottraiamo questo e la reazione riparte per riprodurre il calore sottratto. In altre parole tutte le volte che c'è una reazione all'equilibrio e l'equilibrio viene turbato, esso si sposta da solo per tentare di ripristinare un nuovo stato di equilibrio.

Se invece la reazione necessita riscaldamento, riscaldando la reazione ripartirà.

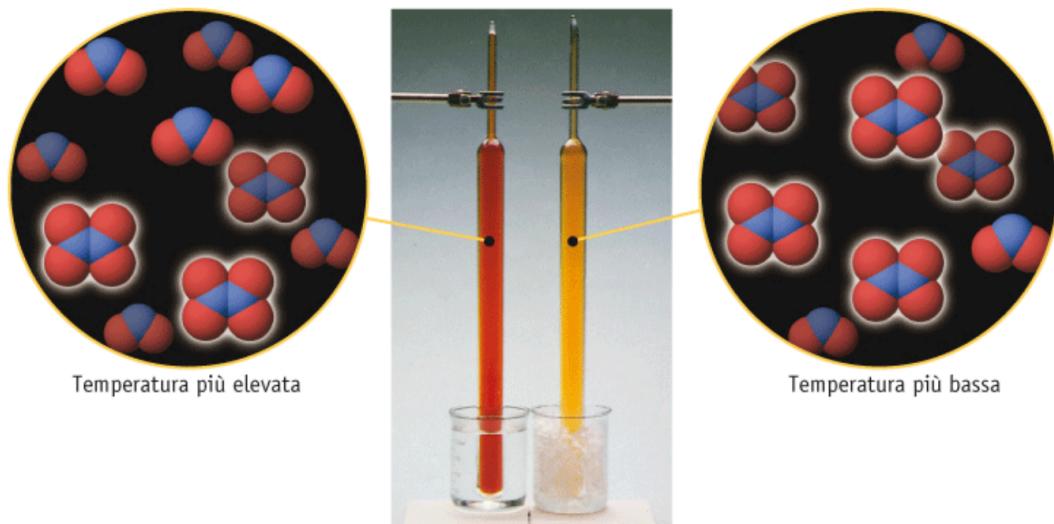
In questo modo sarà come aumentare, rispettivamente, le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti.

Sostanzialmente

- L'aumento di T provoca l'aumento di k_c se $\Delta H > 0$ (endotermico)
- L'aumento di T provoca la diminuzione di k_c se $\Delta H < 0$ (esotermico)

Torniamo all'ultima reazione.

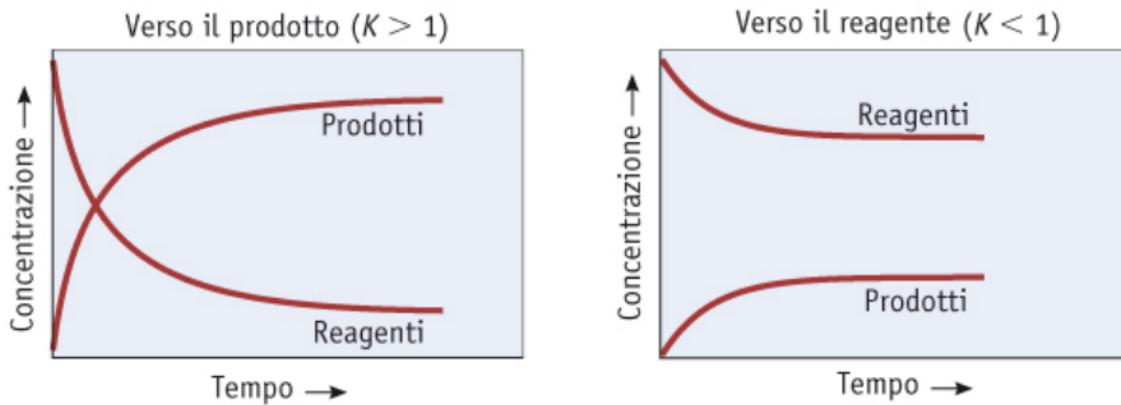
NO_2 è una molecola paramagnetica perché ha un elettrone spaiato, mentre la molecola N_2O_4 non lo ha, quindi non è paramagnetica. L'elettrone spaiato fornisce un colore bruno all' NO_2 , mentre N_2O_4 è incolore.



Nell'immagine sono mostrati due tubi, i quali contengono entrambi NO_2 e N_2O_4 all'equilibrio. Entrambi sono inoltre immersi in un recipiente, solo che quello a sinistra contiene acqua a 50°C , quello a destra ghiaccio.

k_c è più grande a temperatura più bassa, poiché l'equilibrio favorisce la produzione di N_2O_4 incolore. Ciò si osserva chiaramente nel tubo di destra, dove il contenuto è solo leggermente colorato, fatto che indica una bassa concentrazione del gas NO_2 . A sinistra invece, dove la temperatura è maggiore, l'equilibrio è spostato verso NO_2 , come è indicato dall'intensa colorazione marrone.

Inoltre, se siamo in una reazione di equilibrio non scompariranno mai i reagenti, perché se scomparissero per dare solo prodotti non sarebbe più un equilibrio:



Nel primo grafico abbiamo una certa concentrazione iniziale di reagenti che diminuisce fino a diventare costante quando viene raggiunto l'equilibrio mentre i prodotti inizialmente non esistevano, ma poi iniziano a formarsi fino a raggiungere una concentrazione costante all'equilibrio. Notiamo che la concentrazione finale dei reagenti è bassa, quella dei prodotti è alta. Possiamo allora dire che questa reazione è spostata verso destra, ossia verso i prodotti. Allora, per come è definita k_c , questa sarà maggiore di 1.

Se invece, come nel caso del secondo grafico, la concentrazione dei reagenti diminuisce ma resta lo stesso alta e i prodotti si formano poco cioè hanno una bassa concentrazione, all'equilibrio i reagenti saranno più presenti dei prodotti. Allora, sempre per la definizione di k_c , essa sarà minore di 1, ovvero la reazione è spostata verso sinistra, cioè si forma poco prodotto: i reagenti restano largamente non reagenti.

Quindi il valore di k_c è indicativo di quanto la reazione procede verso destra.

Ad esempio il solfato di bario BaSO_4 ha una costante pari a $1.08 \cdot 10^{-10}$, cioè non si scioglie quasi per niente. Ecco perché si può bere.

Quindi l'equilibrio chimico può essere modificato cambiando le concentrazioni, la temperatura o la pressione:

Perturbazione	Cambiamento quando la miscela torna all'equilibrio	Effetto sull'equilibrio	Effetto su 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, diminuzione della pressione	Diminuzione della pressione	La composizione cambia per ridurre il numero totale delle molecole gassose	Nessun cambiamento
Aumento del volume, diminuzione della pressione	Aumento della pressione	La composizione cambia per ridurre il numero totale delle molecole gassose	Nessun cambiamento

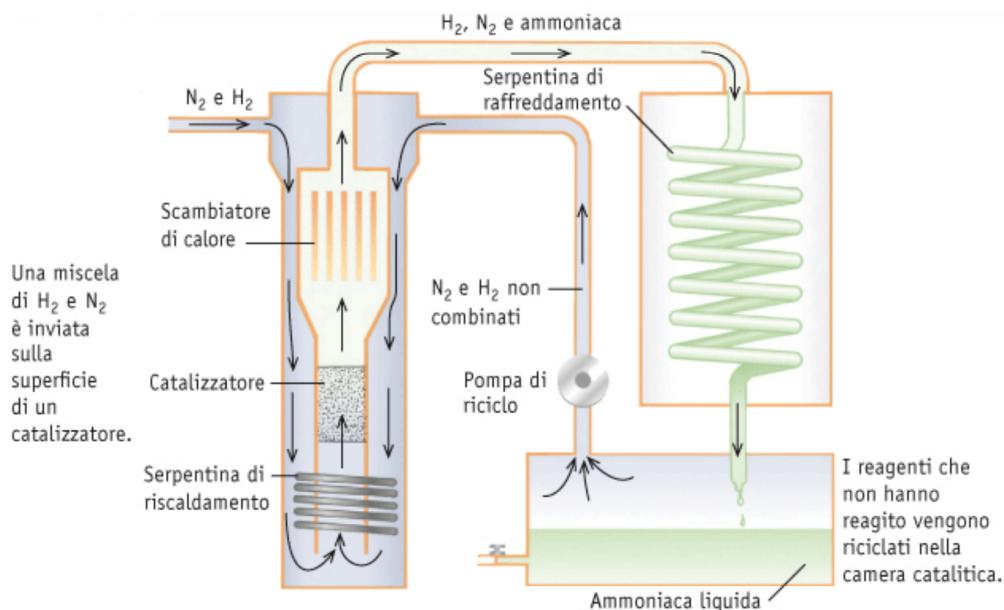
La definizione della costante di equilibrio si ottiene però fissando la temperatura. La pressione invece non fa variare il valore della costante, ma ci permette, qualora avessimo variazione del numero di moli, di modificare le concentrazioni finali all'equilibrio.

La temperatura quindi modifica l'equilibrio. Tuttavia può essere necessario cambiarla qualora avessimo una reazione che sia un processo endotermico o esotermico. Se è un processo endotermico, che assorbe calore, riscaldare significherà favorirlo e quindi ottenere più prodotto; se è un processo esotermico, che sviluppa calore, per ottenere più prodotto conviene sottrarre calore.

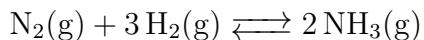
1.2.3 Produzione dell'ammoniaca

Il progresso industriale di una nazione si misura in base al numero di tonnellate di acido solforico e ammoniaca che produce in un anno.

In particolare l'ammoniaca viene prodotto attraverso il **processo di Haber-Bosch**.



In esso si parte da idrogeno ed azoto gassosi:



Per ottenere questa reazione in modo spontaneo, sono necessarie temperature di circa 1000°C. Nella pratica è possibile ridurre la temperatura a circa 400°C introducendo azoto e idrogeno in un sistema dotato di una serpentina che li riscalda. Successivamente, i gas vengono fatti passare attraverso un catalizzatore (Fe_3O_4), il quale, in gergo tecnico, riduce l'energia di attivazione della reazione. In questo modo si produce ammoniaca, la quale viene condensata a una temperatura di -33°C.

Tuttavia questa è una reazione di equilibrio, quindi parte dei reagenti resteranno non reagiti. Nel sistema viene utilizzata una pompa per riaspirare i gas non reagiti e reinserirli nel processo, consentendo di mantenere un flusso costante di reagenti.

Valori vari della costante di equilibrio

Riportiamo adesso alcuni esempi dei valori delle costanti di equilibrio.

Composto	Formula	K_{ps}	Composto	Formula	K_{ps}
Perclorato di potassio	KClO_4	$1.05 \cdot 10^{-2}$	Bromuro di magnesio	AgBr	$7.7 \cdot 10^{-13}$
Fluoruro di litio	LiF	$1.84 \cdot 10^{-2}$	Idrossido di zinco	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1.8 \cdot 10^{-14}$ (a 20° C)
Carbonato di litio	Li_2CO_3	$1.7 \cdot 10^{-3}$	Carbonato di piombo	PbCO_3	$3.3 \cdot 10^{-14}$ (a 18° C)
Nitrito di argento	AgNO_3	$5.86 \cdot 10^{-4}$	Idrossido di manganese	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$4 \cdot 10^{-14}$ (a 18° C)
Bromato di bario	$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$	$2.43 \cdot 10^{-4}$	Idrossido ferroso	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1 \cdot 10^{-15}$
Solfato di calcio	CaSO_4	$4.93 \cdot 10^{-5}$	Cloruro di Mercurio	HgCl_2	$2.6 \cdot 10^{-15}$
Carbonato di magnesio	MgCO_3	$2.6 \cdot 10^{-5}$ (a 12° C)	Idrossido di piombo	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$1 \cdot 10^{-16}$
Cloruro di piombo	PbCl_2	$1.7 \cdot 10^{-5}$	Ioduro di argento	AgI	$1.5 \cdot 10^{-16}$
Solfato di argento	Ag_2SO_4	$1.2 \cdot 10^{-5}$	Idrossido di cromo (II)	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-16}$
Idrossido di calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5.02 \cdot 10^{-6}$	Idrossido di nichel	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$5.48 \cdot 10^{-16}$
Bicromato di argento	$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2 \cdot 10^{-7}$	Solfuro ferroso	FeS	$3.7 \cdot 10^{-19}$ (a 18° C)
Iodato di rame	$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	Idrossido di rame (II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$4.8 \cdot 10^{-20}$
Carbonato di calcio	CaCO_3	$0.87 \cdot 10^{-8}$	Bromuro di mercurio	HgBr_2	$8 \cdot 10^{-20}$
Solfato di piombo	PbSO_4	$1.06 \cdot 10^{-8}$ (a 18° C)	Fosfato di alluminio	AlPO_4	$9.84 \cdot 10^{-21}$
Ioduro di piombo	PbI_2	$1.39 \cdot 10^{-8}$	Solfuro di manganese	MnS	10^{-22}
Idrossido di argento	AgOH	$1.52 \cdot 10^{-8}$ (a 20° C)	Idrossido di berillio	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$6.92 \cdot 10^{-22}$
Fluoruro di piombo	PbF_2	$3.2 \cdot 10^{-8}$	Solfuro di zinco	ZnS	$1.2 \cdot 10^{-23}$ (a 18° C)
Fluoruro di magnesio	MgF_2	$6.4 \cdot 10^{-9}$	Idrossido stannoso	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$5.45 \cdot 10^{-27}$
Carbonato di bario	BaCO_3	$8.1 \cdot 10^{-9}$	Solfuro di stagno (II)	SnS	$1 \cdot 10^{-28}$
Carbonato rameico	CuCO_3	$1 \cdot 10^{-10}$	Solfuro di piombo	PbS	$3.4 \cdot 10^{-28}$ (a 18° C)
Solfato di bario	BaSO_4	$1.08 \cdot 10^{-10}$	Ioduro di mercurio	HgI_2	$3.2 \cdot 10^{-29}$
Cloruro di argento	AgCl	$1.56 \cdot 10^{-10}$	Idrossido di cromo (III)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6.3 \cdot 10^{-31}$
Idrossido di magnesio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1.2 \cdot 10^{-11}$ (a 18° C)	Idrossido di alluminio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3 \cdot 10^{-34}$
Fluoruro di calcio	CaF_2	$3.95 \cdot 10^{-11}$	Solfuro rameoso	Cu_2S	$2 \cdot 10^{-47}$ (a 18° C)
Carbonato di manganese	MnCO_3	$9 \cdot 10^{-11}$	Solfuro di argento	Ag_2S	$1.6 \cdot 10^{-49}$ (a 18° C)
Carbonato di argento	Ag_2CO_3	$6.15 \cdot 10^{-12}$	Solfuro di mercurio	HgS	$1 \cdot 10^{-50}$ (a 18° C)

Reazione	Costante di equilibrio, k (a 25° C)	Reazione spostata verso i prodotti o i reagenti all'equilibrio
Reazione di combinazione di non metalli		
$\text{S(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g})$	$4.2 \cdot 10^{52}$	$k > 1$; prodotti
$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$3.2 \cdot 10^{81}$	$k > 1$; prodotti
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	$3.5 \cdot 10^8$	$k > 1$; prodotti
Reazioni di ionizzazione di acidi e basi deboli		
$\text{HCO}_2\text{H(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$ acido formico	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$k < 1$; reagenti
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$ acido acetico	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$k < 1$; reagenti
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$ acido carbonico	$4.2 \cdot 10^{-7}$	$k < 1$; reagenti
$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$ ammoniaca	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$k < 1$; reagenti
Reazione di dissoluzione di solidi "insolubili"		
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$3.8 \cdot 10^{-9}$	$k < 1$; reagenti
$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$k < 1$; reagenti