

CHIMICA GENERALE

Corso A

Anno Accademico 2024-2025

Docente: Prof. Francesco Pineider

Email: francesco.pineider@unipi.it

*Indirizzo: Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Via Moruzzi 13*

L'Equilibrio Chimico

Capitolo 15



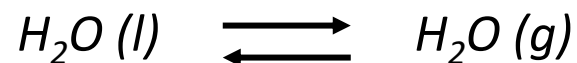
L'Equilibrio Chimico

Equilibrio: stato del sistema in cui non si verificano variazioni osservabili nel tempo

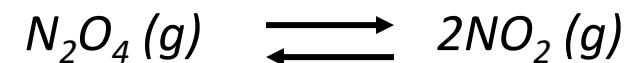
L'equilibrio chimico si raggiunge quando:

- Le **velocità** delle reazioni diretta e inversa sono **uguali**
- Le **concentrazioni** dei reagenti e dei prodotti rimangono **costanti**

Equilibrio fisico

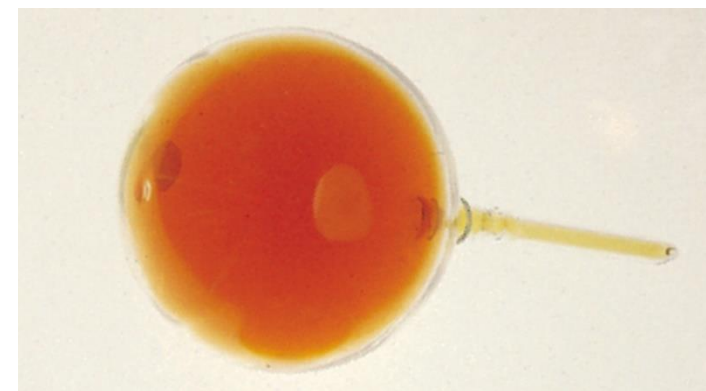


Equilibrio chimico

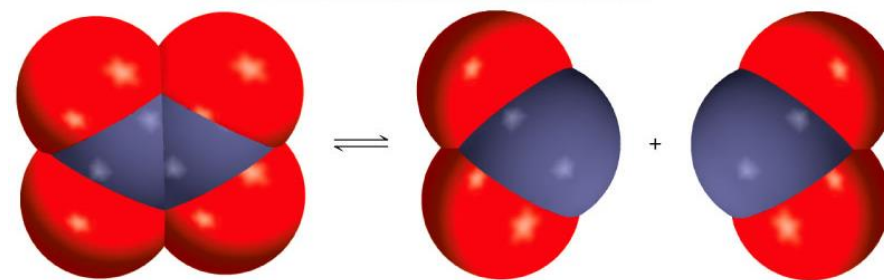
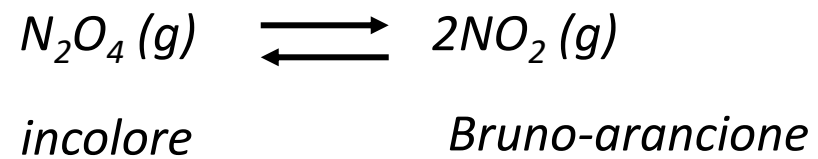


incolore

bruno-arancione



L'Equilibrio Chimico

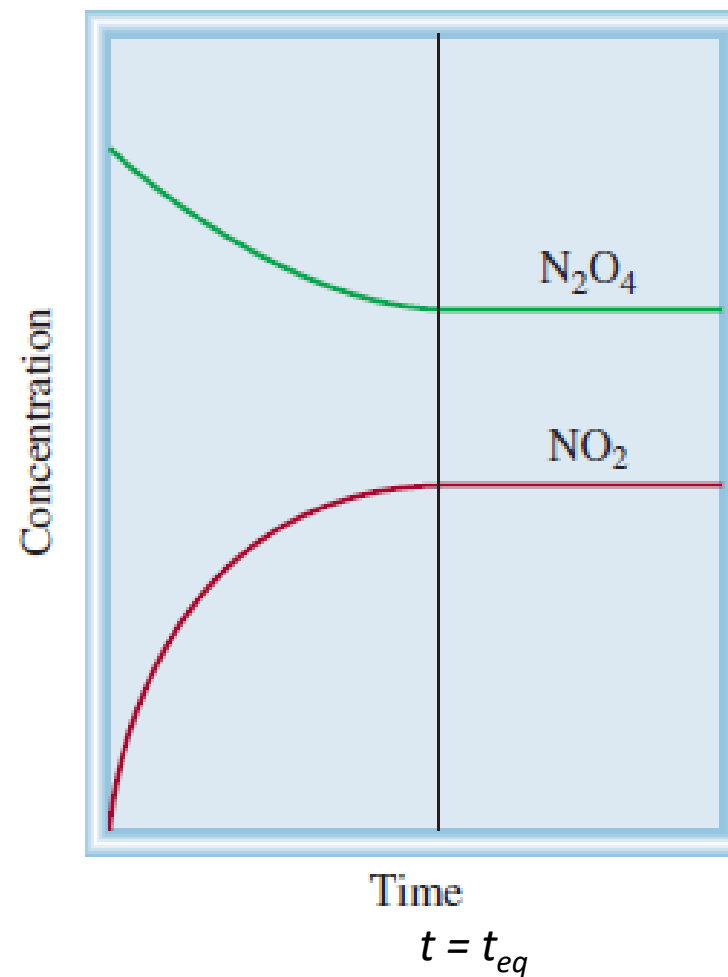


$t = t_{eq}$



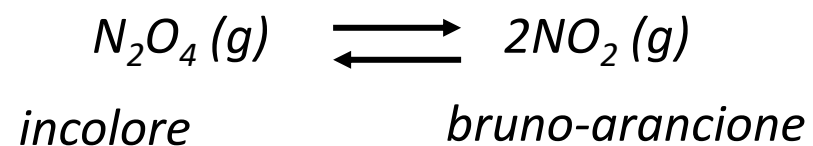
$t = 0$

All'inizio ($t=0$) ho solo N_2O_4



L'Equilibrio Chimico

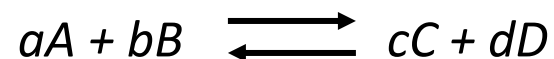
Costante di equilibrio



Costante di equilibrio

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3} \quad [C] \text{ in moli/l}$$

Per una generica reazione:



Costante di equilibrio

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

L'Equilibrio Chimico

Costante di equilibrio

Relazione tra K e spostamento della reazione

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

$$K \gg 1$$

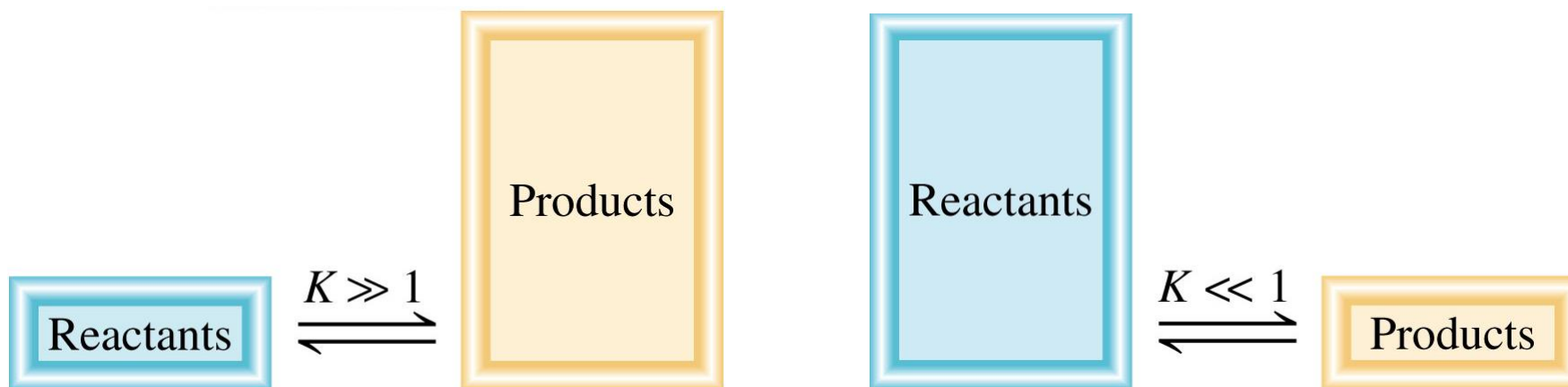
È spostato a *destra*

Favorisce i *prodotti*

$$K \ll 1$$

È spostato a *sinistra*

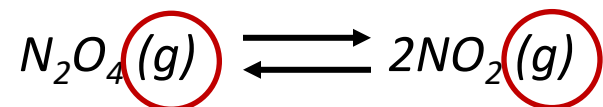
Favorisce i *reagenti*



L'Equilibrio Chimico

Equilibrio omogeneo

L'equilibrio omogeneo si instaura in reazioni nelle quali tutte le specie reagenti sono *nella stessa fase*



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad P_i = \text{pressione parziale della specie } i$$

P in atmosfere

(o in bar, 1 bar=0.987 atm)

In generale $K_c \neq K_p$



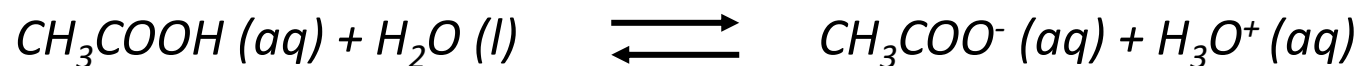
$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad R: \text{costante universale dei gas}$$

Δn = moli di prodotti gassosi – moli di reagenti gassosi

$$= (c + d) - (a + b)$$

ESEMPIO:

Ionizzazione di un *acido debole* in acqua



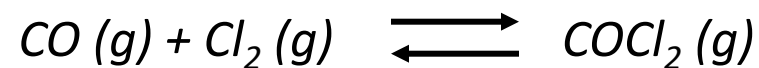
$$K_c' = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad [\text{H}_2\text{O}] = \text{costante}$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_c'[\text{H}_2\text{O}]$$

La concentrazione del solvente *si omette!*

ESEMPIO:

Le concentrazioni all'equilibrio nella reazione fra il monossido di carbonio ed il cloro molecolare per formare COCl_2 (g) a 74°C sono $[\text{CO}] = 0.012\text{ M}$, $[\text{Cl}_2] = 0.054\text{ M}$, e $[\text{COCl}_2] = 0.14\text{ M}$. Calcola le costanti di equilibrio K_c e K_p



$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{0.14}{0.012 \times 0.054} = 220$$

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

$$\Delta n = 1 - 2 = -1$$

$$R = 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

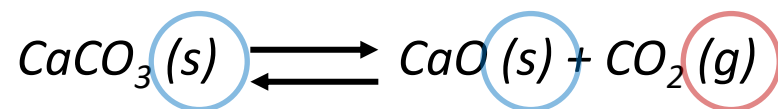
$$T = 273 + 74 = 347 \text{ K}$$

$$K_p = 220 \times (0.0821 \times 347)^{-1} = 7.7$$

L'Equilibrio Chimico

Equilibrio eterogeneo

L'*equilibrio eterogeneo* si instaura nelle reazioni nelle quali i reagenti e i prodotti sono *in fasi differenti*

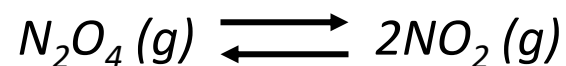


$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad \begin{array}{l} [\text{CaCO}_3] = \text{costante} \\ [\text{CaO}] = \text{costante} \end{array}$$

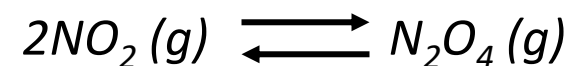
$$K_c = [\text{CO}_2] = K'_c \times \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} \quad K_p = P_{\text{CO}_2}$$

La concentrazione dei solidi *si omette!*

Quando si scrive una reazione *nella direzione opposta*, la costante di equilibrio diventa il *reciproco* della costante di equilibrio originale



$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$

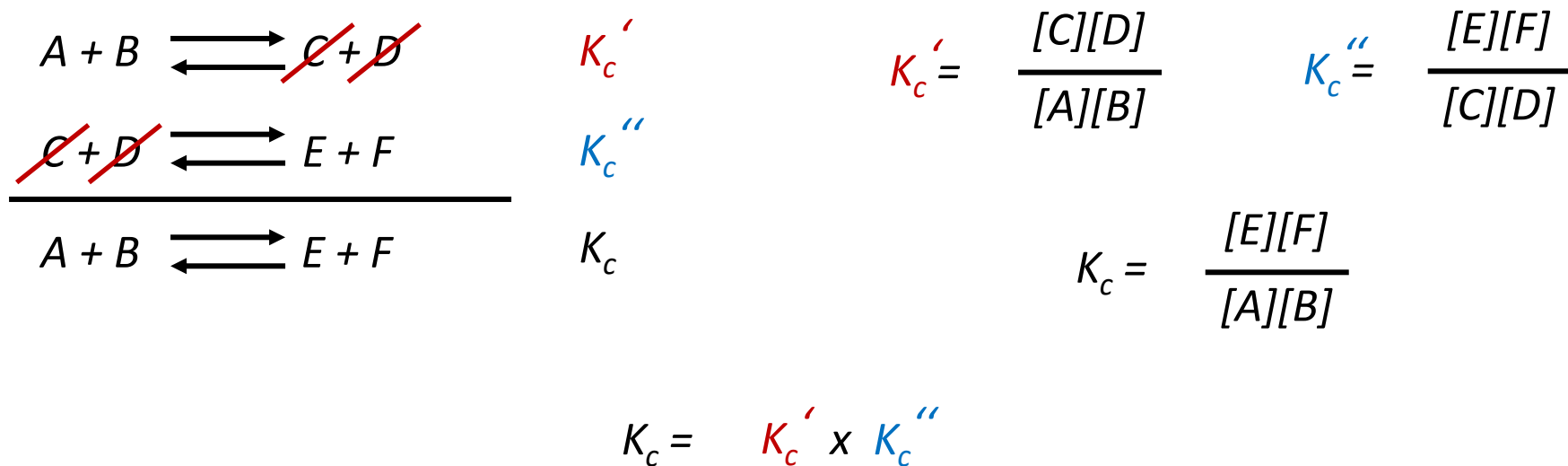


$$K' = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{K} = 216$$

L'Equilibrio Chimico

Somma di reazioni

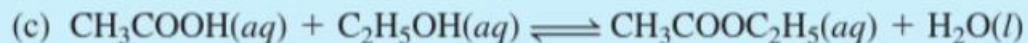
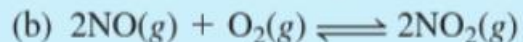
Se una reazione può essere espressa come **somma di due o più reazioni**, la costante di equilibrio della reazione globale è data dal **prodotto delle costanti di equilibrio** delle singole reazioni



1. Le concentrazioni delle specie reagenti nella fase condensata sono espresse in M . In fase gassosa, le concentrazioni possono essere espresse in M o in atm
2. Le concentrazioni di **solidi puri, liquidi puri e solventi non appaiono** nella costante di equilibrio
3. Citando il valore di una costante di equilibrio, bisogna specificare la **equazione bilanciata** a cui si riferisce e la **temperatura**
4. Se una reazione può essere espressa come **somma** di due o più reazioni, la costante di equilibrio per la reazione globale è data dal **prodotto** delle costanti di equilibrio delle singole reazioni

Esempio 14.1

Scrivete le espressioni per K_c e K_p , ove possibile, per le seguenti reazioni reversibili all'equilibrio:



Problema di verifica Scrivi K_c e K_p per la decomposizione del pentossido di diazoto:



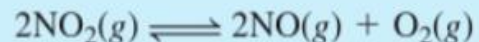
Esempio 14.2

La costante di equilibrio K_p per la decomposizione del pentacloruro di fosforo a tricloruro di fosforo e cloro molecolare



è risultata essere 1.05 a 250 °C. Se le pressioni parziali all'equilibrio di PCl_5 e di PCl_3 sono rispettivamente 0.875 atm e 0.463 atm, qual è la pressione parziale di Cl_2 a 250 °C?

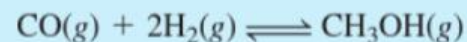
Problema di verifica La costante di equilibrio K_p della reazione:



è 158 a 1000 K. Calcola P_{O_2} se $P_{\text{NO}_2} = 0.400$ atm e $P_{\text{NO}} = 0.270$ atm.

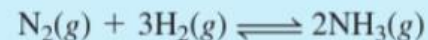
Esempio 14.3

Il metanolo (CH_3OH) si prepara industrialmente dalla reazione:



La costante di equilibrio K_c della reazione è 10.5 a 220 °C. Qual è il valore di K_p a questa temperatura?

Problema di verifica Per la reazione:



K_p è 4.3×10^{-4} a 375 °C. Calcola la K_c della reazione.

Esempio 14.4

Considera il seguente equilibrio eterogeneo:



A 800 °C, la pressione di CO_2 è 0.236 atm. Calcola (a) K_p e (b) K_c della reazione a questa temperatura.

Problema di verifica Considera il seguente equilibrio a 395 K.



La pressione parziale di ciascun gas è 0.265 atm. Calcola la K_p e la K_c della reazione.

L'Equilibrio Chimico

Quoziente di reazione

Per la generica reazione



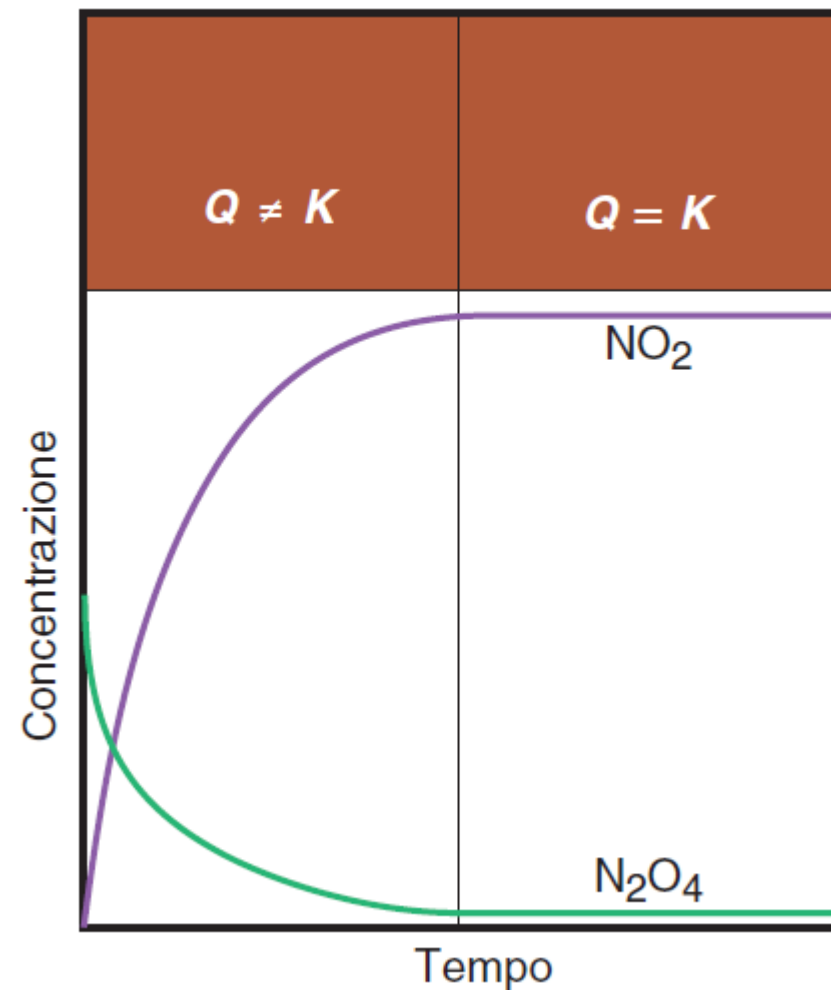
Il quoziente di reazione è: $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

Q misura il rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti *in qualsiasi momento* della reazione

All'equilibrio: $Q = K$

Per un particolare sistema e una particolare temperatura, si raggiunge lo *stesso* stato di equilibrio *indipendentemente* da come è fatta svolgere la reazione

Il valore di Q indica *se il sistema ha raggiunto l'equilibrio*, *quanto dista* da esso se non l'ha raggiunto, e *in quale verso* sta variando per raggiungere l'equilibrio.



L'Equilibrio Chimico

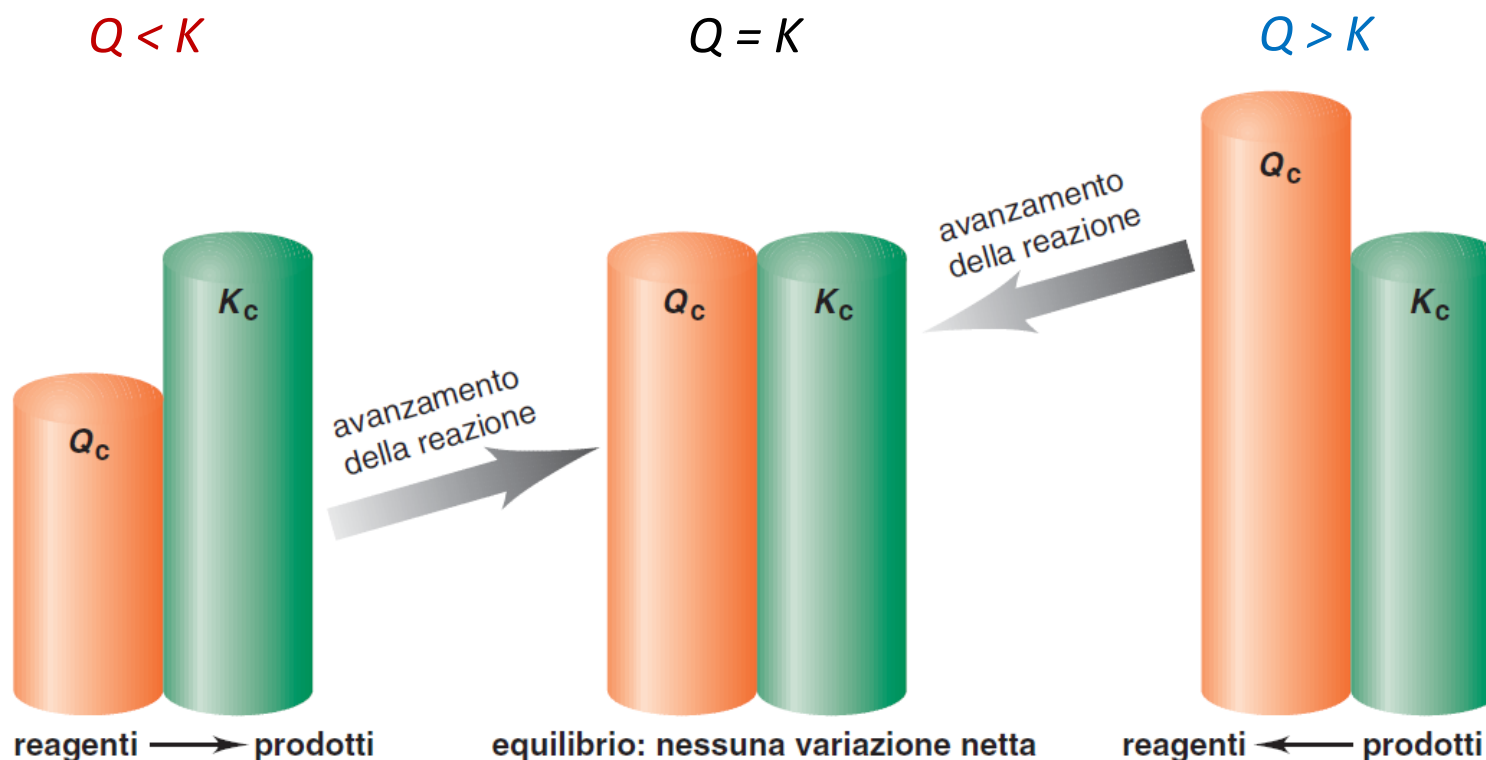
Quoziente di reazione

SE



- $Q_c > K_c$ il sistema evolve da destra a sinistra per raggiungere l'equilibrio
- $Q_c = K_c$ il sistema è all'equilibrio
- $Q_c < K_c$ il sistema evolve da sinistra a destra per raggiungere l'equilibrio

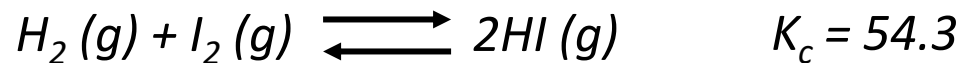
$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



1. *Esprimere le concentrazioni all'equilibrio di tutte le specie con le **concentrazioni iniziali** ed una singola incognita **x**, che rappresenta la variazione di concentrazione*
2. *Scrivere l'espressione della costante di equilibrio con le **concentrazioni all'equilibrio**.*
3. *Ricavare la **x***
4. *Ricavata la **x**, calcolare le concentrazioni all'equilibrio di tutte le specie*

L'Equilibrio Chimico

Calcolo delle concentrazioni all'equilibrio



ICE

Iniziale (M)	0.500	0.500	0.000	$Q < K$
Cambiamento (M)	-x	-x	+2x	
Equilibrio (M)	0.500 - x	0.500 - x	+2x	$Q = K$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \quad K_c = \frac{(2x)^2}{(0.500 - x)(0.500 - x)} = 54.3$$

$$\frac{(2x)}{(0.500 - x)} = 7.37 \quad \longrightarrow \quad x = 0.393 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = 2x \quad 0,393\text{M} \times 2 = 0,786\text{M}$$

$$[\text{H}_2], [\text{I}_2] = 0,500 - 0,393 = 0,107\text{M}$$

Esempio 14.6

Una miscela di 0.500 moli di H_2 e 0.500 moli di I_2 è stata messa in un contenitore da un litro di acciaio inossidabile a 430°C . La costante di equilibrio K_c della reazione $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ è 54.3 a questa temperatura. Calcola le concentrazioni di H_2 , I_2 e HI all'equilibrio.

Problema di verifica Considera la reazione dell'esempio soprastante. Partendo da una concentrazione di 0.040 M di HI , calcolare le concentrazioni di HI , di H_2 e di I_2 all'equilibrio.

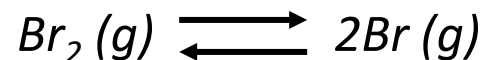
Esempio 14.7

Per la stessa reazione e le stessa temperatura dell'Esempio 14.6, supponi che le concentrazioni iniziali di H_2 , I_2 e HI siano rispettivamente 0.00623 M , 0.00414 M e 0.0224 M . Calcola le concentrazioni di queste specie all'equilibrio.

L'Equilibrio Chimico

Calcolo delle concentrazioni all'equilibrio

A 1280 °C la costante di equilibrio (K_c) della reazione



è 1.1×10^{-3} .

Le concentrazioni iniziali sono $[\text{Br}_2] = 0.063 \text{ M}$ e $[\text{Br}] = 0.012 \text{ M}$. Calcola le concentrazioni di queste specie all'equilibrio.

Sia x la variazione di numero di moli di Br_2 = variazione di concentrazione perchè V costante

	$\text{Br}_2 (\text{g})$	$2\text{Br} (\text{g})$
Iniziale (M)	0.063	0.012
Cambiamento (M)	+x	-2x
Equilibrio (M)	0.063 + x	0.012 - 2x

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} \quad K_c = \frac{(0.012 - 2x)^2}{0.063 + x} = 1.1 \times 10^{-3}$$

Ricavare x

$$Q = 2.3 \times 10^{-3} > K$$

=> La reazione evolve
verso i reagenti

$$4x^2 - 0.048x + 0.000144 = 0.0000693 + 0.0011x$$

$$4x^2 - 0.0491x + 0.0000747 = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = 0.0105$$

$$x = 0.00178$$

2 soluzioni dell'equazione!

	$\text{Br}_2 (\text{g})$	$2\text{Br} (\text{g})$
Iniziale (M)	0.063	0.012
Cambiamento (M)	+x	-2x
Equilibrio (M)	$0.063 + x$	$0.012 - 2x$

All'equilibrio, $[\text{Br}] = 0.012 - 2x =$ ~~-0.009 M~~ $\text{ o } 0.008 \text{ M}$

All'equilibrio, $[\text{Br}_2] = 0.063 + x = 0.065 \text{ M}$

APPROSSIMAZIONI:

In generale, se una reazione ha una *K relativamente piccola* e una *concentrazione iniziale del reagente relativamente grande*, la *variazione di concentrazione (x)* può essere spesso *trascurata* senza introdurre un errore rilevante

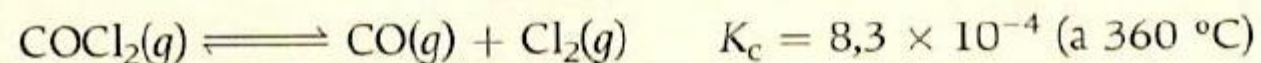
$$\text{Se } \frac{[A]_{\text{iniziale}}}{K_c} > 400, \quad \text{trascurare } x \text{ introduce un errore } < 5\%$$

$$\text{Se } \frac{[A]_{\text{iniziale}}}{K_c} < 400, \quad \text{trascurare } x \text{ introduce un errore } > 5\%$$

Calcolo delle concentrazioni di equilibrio con ipotesi semplificatrici

PROBLEMA DI VERIFICA 17.9

Problema Il fosgene è un potente agente aggressivo impiegato in passato nella guerra chimica, ma oggi bandito da accordi internazionali. Si decompone mediante la reazione



Si calcolino $[\text{CO}]$, $[\text{Cl}_2]$ e $[\text{COCl}_2]$ quando le seguenti quantità di fosgene si decompongono e raggiungono l'equilibrio in un recipiente di 10,0 L:

(a) 5,00 mol di COCl_2 **(b)** 0,100 mol di COCl_2

Piano In base all'equazione bilanciata sappiamo che, quando x mol di COCl_2 si decompongono, si formano x mol di CO e x mol di Cl_2 . Convertiamo la quantità (5,00 mol o 0,100 mol) in concentrazione, definiamo x e costruiamo la tabella di reazione, e sostituiamo i valori in Q_c . Prima di usare la formula risolutiva delle equazioni di 2° grado, semplifichiamo il calcolo supponendo che x sia trascurabilmente piccola. Dopo avere risolto rispetto a x , verifichiamo l'ipotesi e troviamo le concentrazioni. Se l'ipotesi non è giustificata, dobbiamo usare la formula risolutiva delle equazioni di 2° grado per trovare x .

Risoluzione (a) Per 5,00 mol di COCl_2 . Scrittura del quoziente di reazione:

$$Q_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$$

Calcolo del valore iniziale di $[\text{COCl}_2]$:

$$[\text{COCl}_2]_{\text{iniz}} = \frac{5,00 \text{ mol}}{10,0 \text{ L}} = 0,500 \text{ M}$$

Costruzione della tabella di reazione, con $x = [\text{COCl}_2]_{\text{reagente}}$:

Concentrazione (M)	$\text{COCl}_2(g)$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(g)$	+	$\text{Cl}_2(g)$
valore iniziale	0,500		0		0
variazione	$-x$		$+x$		$+x$
variazione di equilibrio	$0,500 - x$		x		x

Se introduciamo in Q_c i valori di equilibrio, otteniamo

$$Q_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{x^2}{0,500 - x} = K_c = 8,3 \times 10^{-4}$$

Poiché K_c è piccola, la reazione non avanza molto verso destra, quindi supponiamo x (la $[\text{COCl}_2]$ che reagisce) sia tanto minore della concentrazione iniziale, 0,500 M, che la concentrazione di equilibrio sia quasi uguale. Perciò,

$$0,500 \text{ M} - x \simeq 0,500 \text{ M}$$

Usando questa ipotesi, sostituiamo e risolviamo rispetto a x :

$$K_c = 8,3 \times 10^{-4} \simeq \frac{x^2}{0,500}$$

$$x^2 \simeq (8,3 \times 10^{-4})(0,500) \quad \text{da cui } x \simeq 2,0 \times 10^{-2}$$

Verifica dell'ipotesi mediante la determinazione dell'errore percentuale:

$$\frac{2,0 \times 10^{-2}}{0,500} \times 100 = 4\% \text{ è minore di } 5\%, \text{ quindi l'ipotesi è giustificata}$$

Risoluzione rispetto alle concentrazioni di equilibrio:

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = x = 2,0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{COCl}_2] = 0,500 \text{ M} - x = 0,480 \text{ M}$$

(b) Per 0,100 mol di COCl_2 . In questo caso il calcolo è lo stesso, tranne che $[\text{COCl}_2]_{\text{iniz}} = (0,100 \text{ mol})/(10,0 \text{ L}) = 0,0100 \text{ M}$. Perciò, all'equilibrio, abbiamo

$$Q_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{x^2}{0,0100 - x} = K_c = 8,3 \times 10^{-4}$$

Formulazione dell'ipotesi che $0,0100 \text{ M} - x \simeq 0,0100 \text{ M}$ e risoluzione rispetto a x :

$$K_c = 8,3 \times 10^{-4} \simeq \frac{x^2}{0,0100}$$
$$x \simeq 2,9 \times 10^{-3}$$

Verifica dell'ipotesi:

$$\frac{2,9 \times 10^{-3}}{0,0100} \times 100 = 29\% \quad 29\% \text{ è maggiore di } 5\%, \text{ quindi l'ipotesi non è giustificata}$$

Dobbiamo risolvere l'equazione di 2° grado, $x^2 + (8,3 \times 10^{-4})x - (8,3 \times 10^{-6}) = 0$, per la quale l'unica soluzione significativa è $x = 2,5 \times 10^{-3}$ (vedi Appendice A).

Risoluzione rispetto alle concentrazioni di equilibrio:

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

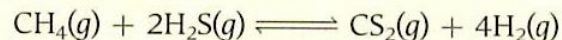
$$[\text{COCl}_2] = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M} - x = 7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Verifica Ancora una volta, la verifica migliore è usare i valori calcolati per accertarsi di ottenere la K_c data.

Previsione della direzione della reazione e calcolo delle concentrazioni di equilibrio

PROBLEMA DI VERIFICA 17.10

Problema L'unità ricerca e sviluppo (R&S) di un'impresa chimica sta studiando la reazione di CH_4 e H_2S , due componenti del gas naturale:



In un esperimento, 1,00 mol di CH_4 , 1,00 mol di CS_2 , 2,00 mol di H_2S e 2,00 mol di H_2 vengono miscelate in un recipiente di 250 mL a 960 °C. A questa temperatura, $K_c = 0,036$.

(a) In quale verso procederà la reazione per raggiungere l'equilibrio?

(b) Se $[\text{CH}_4] = 5,56 \text{ M}$ all'equilibrio, quanto valgono le concentrazioni di equilibrio delle altre sostanze?

Piano (a) Per trovare la direzione della reazione, convertiamo i valori iniziali dati delle quantità e il volume (0,250 L) in concentrazioni, calcoliamo Q_c e lo confrontiamo con K_c .

(b) Sulla base dei risultati ottenuti nella parte (a), determiniamo il segno di ciascuna variazione della concentrazione per la tabella di reazione e poi usiamo la $[\text{CH}_4]$ nota all'equilibrio (5,56 M) per determinare x e le altre concentrazioni di equilibrio.

Risoluzione (a) Calcolo delle concentrazioni iniziali:

$$[\text{CH}_4] = \frac{1,00 \text{ mol}}{0,250 \text{ L}} = 4,00 \text{ M}$$

Analogamente, $[\text{H}_2\text{S}] = 8,00 \text{ M}$, $[\text{CS}_2] = 4,00 \text{ M}$, e $[\text{H}_2] = 8,00 \text{ M}$.

Calcolo del valore di Q_c :

$$Q_c = \frac{[\text{CS}_2][\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{S}]^2} = \frac{(4,00)(8,00)^4}{(4,00)(8,00)^2} = 64,0$$

Confronto di Q_c e K_c : $Q_c > K_c$ ($64,0 > 0,036$), quindi la reazione procede verso sinistra. Perciò, le concentrazioni dei reagenti aumentano e quelle dei prodotti diminuiscono.

(b) Costruzione di una tabella di reazione, con $x = [\text{CS}_2]$ che reagisce, che è uguale a $[\text{CH}_4]$ che si forma:

Concentrazione (M)	$\text{CH}_4(g)$	+	$2\text{H}_2\text{S}(g)$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2(g)$	+	$4\text{H}_2(g)$
valore iniziale	4,00		8,00		4,00		8,00
variazione	+x		+2x		-x		-4x
valore di equilibrio	$4,00 + x$		$8,00 + x$		$4,00 - x$		$8,00 - 4x$

Risoluzione rispetto a x : all'equilibrio,

$$[\text{CH}_4] = 5,56 \text{ M} = 4,00 \text{ M} + x$$

Quindi,

$$x = 1,56 \text{ M}$$

Perciò,

$$[\text{H}_2\text{S}] = 8,00 \text{ M} + 2x = 8,00 \text{ M} + 2(1,56 \text{ M}) = 11,12 \text{ M}$$

$$[\text{CS}_2] = 4,00 \text{ M} - x = 2,44 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 8,00 \text{ M} - 4x = 1,76 \text{ M}$$

Verifica Il confronto di Q_c e K_c ha mostrato che la reazione procede verso sinistra. I dati noti della parte (b) lo confermano perché $[\text{CH}_4]$ aumenta da 4,00 M a 5,56 M durante questa reazione. Si verifichi che le concentrazioni diano la K_c nota:

$$\frac{(2,44)(1,76)^4}{(5,56)(11,12)^2} = 0,0341, \text{ che è vicino a } 0,036$$

PROBLEMA DI APPROFONDIMENTO 17.10 Un chimico inorganico che studia le reazioni degli alogenuri di fosforo mescola 0,1050 mol di PCl_5 con 0,0450 mol di Cl_2 e 0,0450 mol di PCl_3 in un recipiente di 0,5000 L a 250 °C: $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$. $K_c = 4,2 \times 10^{-2}$.

(a) In quale direzione procederà la reazione?

(b) Se $[\text{PCl}_5] = 0,2065 \text{ M}$ all'equilibrio, quanto valgono le concentrazioni di equilibrio degli altri componenti?

Schema per la risoluzione dei problemi sull'equilibrio

PREPARATIVI

1. Scrivete l'equazione bilanciata
2. Scrivete il quoziente di reazione, Q
3. Convertite tutte le quantità nell'unità corretta (M o atm)

COSTRUZIONE DI UNA TABELLA DI REAZIONE

4. Quando la direzione della reazione non è nota, confrontate Q con K
5. Costruite una tabella di reazione

✓ Verificate il segno di x ,
la variazione della quantità

RISOLUZIONE RISPETTO A x E AI VALORI DI EQUILIBRIO DELLE QUANTITÀ

6. Sostituite le quantità in Q
7. Per semplificare la matematica, ipotizzate che x sia trascurabile
($[A]_{iniz} - x = [A]_{eq} = [A]_{iniz}$)
8. Risolvete rispetto a x

✓ Verificate che l'ipotesi sia giustificata (errore $< 5\%$).
Se non lo è, risolvere rispetto a x l'equazione di 2° grado

9. Trovate i valori di equilibrio delle quantità

✓ Verificate che i valori calcolati diano la K nota

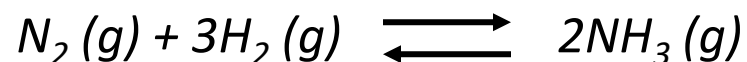
Il Principio di Le Chatelier

Variazioni di concentrazione

Se una **perturbazione esterna** agisce su di un sistema all'equilibrio, il **sistema si riassume** in modo da rimuovere la perturbazione e raggiungere un **nuovo stato di equilibrio**

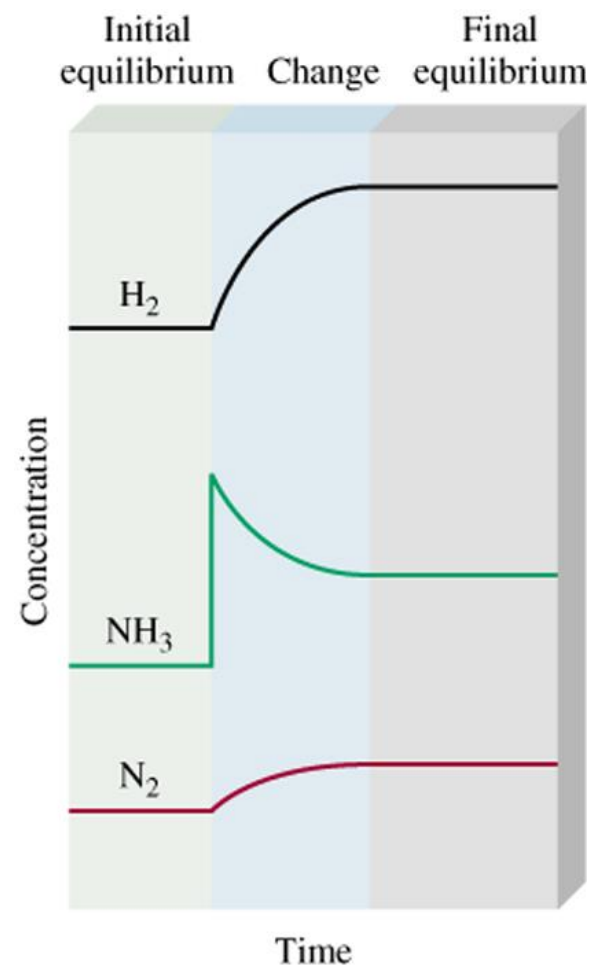
Variazioni di concentrazione

Non varia il valore di K



L'equilibrio si
sposta a **sinistra**
per bilanciare la
perturbazione

**Aggiunta
NH₃**



Il Principio di Le Chatelier

Variazioni di concentrazione

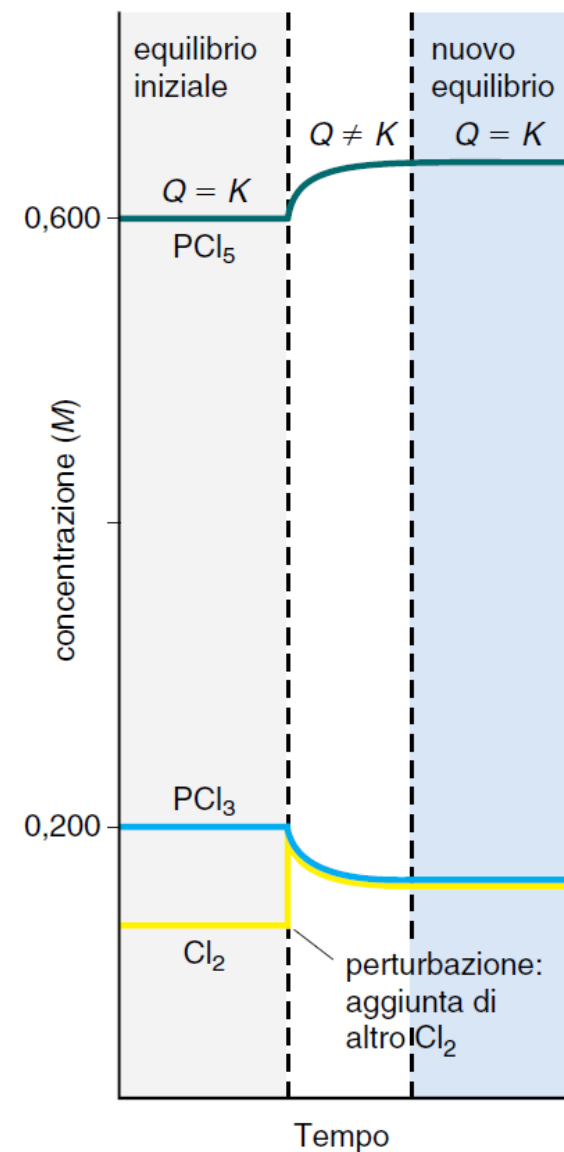
ESEMPIO:

Effetto dell'aggiunta di Cl_2 sul sistema $\text{PCl}_3\text{-Cl}_2\text{-PCl}_5$

Concentrazione (M)	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_5(\text{g})$
Equilibrio iniziale	0,200		0,125		0,600
Perturbazione			+0,075		
Nuova conc. iniziale	0,200		0,200		0,600
Variazione	$-x$		$-x$		$+x$
Nuovo equilibrio	$0,200 - x$		$0,200 - x$		$0,600 + x$ (0,637)*

* Valore determinato sperimentalmente.

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{Cl}_2][\text{PCl}_3]}$$



Il Principio di Le Chatelier

Variazioni di concentrazione

Variazioni di concentrazione

Variazione

Aumenta la concentrazione dei prodotti

Diminuisce la concentrazione dei prodotti

Aumenta la concentrazione dei reagenti

Diminuisce la concentrazione dei reagenti

Non varia il valore di K

L'equilibrio si sposta a

sinistra

destra

destra

sinistra

Il Principio di Le Chatelier

Variazioni di temperatura

La **sola variabile** che influenza il **valore di K** per un dato sistema in equilibrio è la **temperatura**

L'equazione di van't Hoff mostra quantitativamente la **relazione tra K e T**:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

K_1 è la costante di equilibrio a T_1

K_2 è la costante di equilibrio a T_2

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

Cambiamento

Reaz esotermica ($\Delta H^\circ < 0$)

Reaz endotermica ($\Delta H^\circ > 0$)

Aumento della temperatura, $T_2 > T_1$

K diminuisce, $K_2 < K_1$

K aumenta, $K_2 > K_1$

Diminuzione della temperatura, $T_2 < T_1$

K aumenta, $K_2 > K_1$

K diminuisce, $K_2 < K_1$

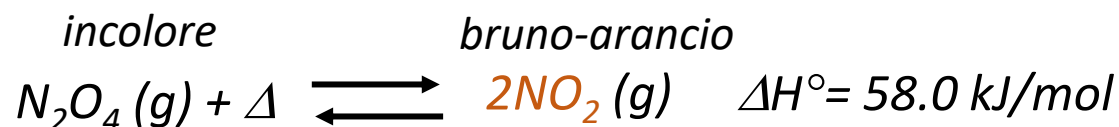
Il Principio di Le Chatelier

Variazioni di temperatura

Per determinare *l'effetto di una variazione di temperatura* su un equilibrio, si considera il *calore come un componente del sistema*

Il calore è un prodotto in una reazione esotermica ($\Delta H_r^\circ < 0$)

Il calore è un reagente in una reazione endotermica ($\Delta H_r^\circ > 0$)



Miscela di
equilibrio
 $T_1 = 25^\circ\text{C}$



Più freddo
 $T_2 = 15^\circ\text{C}$

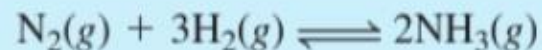


Più caldo
 $T_2 = 35^\circ\text{C}$

- Un aumento di temperatura aggiunge calore e favorisce le reazioni endotermiche
- Una diminuzione di temperatura sottrae calore e favorisce le reazioni esotermiche

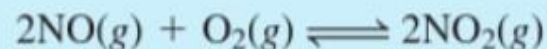
Esempio 14.8

A 720 °C la costante di equilibrio della reazione



è 2.37×10^{-3} . In un certo esperimento le concentrazioni all'equilibrio sono $[\text{N}_2] = 0.683 \text{ M}$, $[\text{H}_2] = 8.80 \text{ M}$ e $[\text{NH}_3] = 1.05 \text{ M}$. Supponiamo che venga aggiunto NH_3 alla miscela in modo che la sua concentrazione diventi 3.65 M . (a) Usa il principio di Le Châtelier per prevedere in che direzione si sposta la reazione per raggiungere un nuovo equilibrio. (b) Conferma la tua previsione calcolando il quoziente di reazione Q_c e confrontando questo valore con K_c .

Problema di verifica A 430 °C, la costante di equilibrio (K_c) della reazione



è 1.5×10^5 . In un esperimento, le pressioni iniziali di NO , O_2 e NO_2 sono rispettivamente $2.1 \times 10^{-3} \text{ atm}$, $1.1 \times 10^{-2} \text{ atm}$ e 0.14 atm . Calcolare Q_p e prevedere la direzione nella quale dovrà spostarsi la reazione per raggiungere l'equilibrio.

Ripasso

Concetti fondamentali e parole chiave

- *Equilibrio chimico*
- *Equilibrio omogeneo e eterogeneo*
- *Scrittura della costante di equilibrio*
- *Reazione diretta e inversa*
- *Costante di equilibrio e quoziente di reazione*
- *Calcolo delle concentrazioni di equilibrio*
- *Il principio di Le Chatelier: variazioni di concentrazione e temperatura*