

# **EQUILIBRIO CHIMICO**

# Reazioni di equilibrio

Una reazione chimica tra i reagenti A e B avviene in modo completo quando al termine della reazione non vi è più traccia dei reagenti stessi che si sono trasformati completamente nei prodotti C e D.



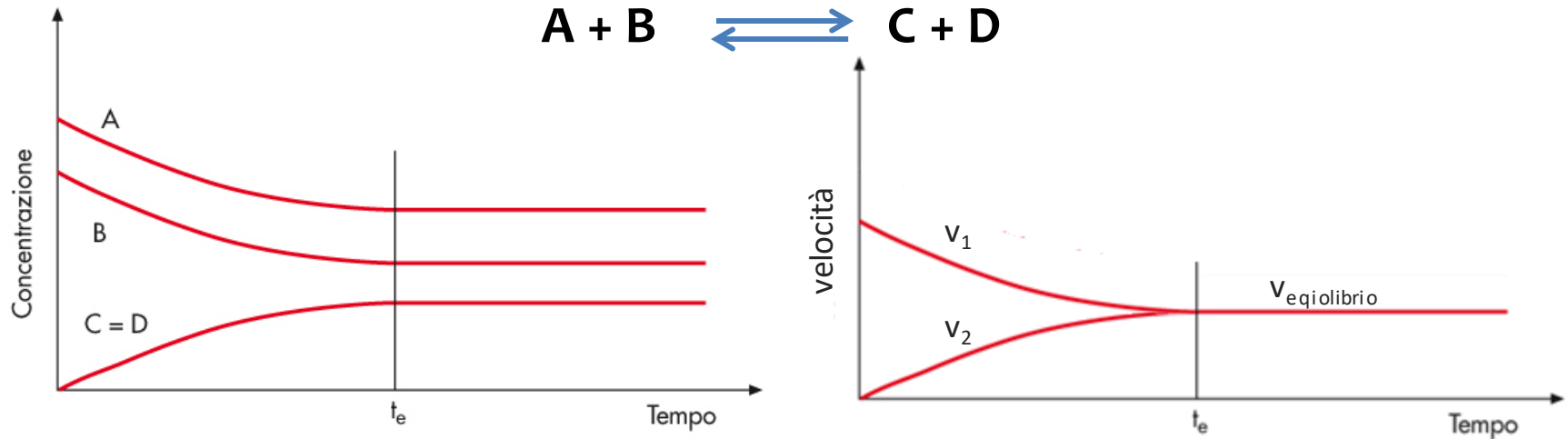
Alcune reazioni chimiche non comportano la completa trasformazione dei reagenti in prodotti ma, man mano che i prodotti si formano, questi reagiscono tra loro per formare nuovamente i reagenti.



*Reazioni di equilibrio*

La reazione è reversibile e avviene contemporaneamente nelle due direzioni, alla stessa velocità.

# Reazioni di equilibrio



La velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione di reagenti, per cui la velocità della reazione diretta diminuisce nel tempo, mentre la velocità della reazione inversa aumenta.

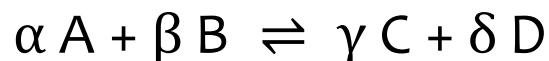
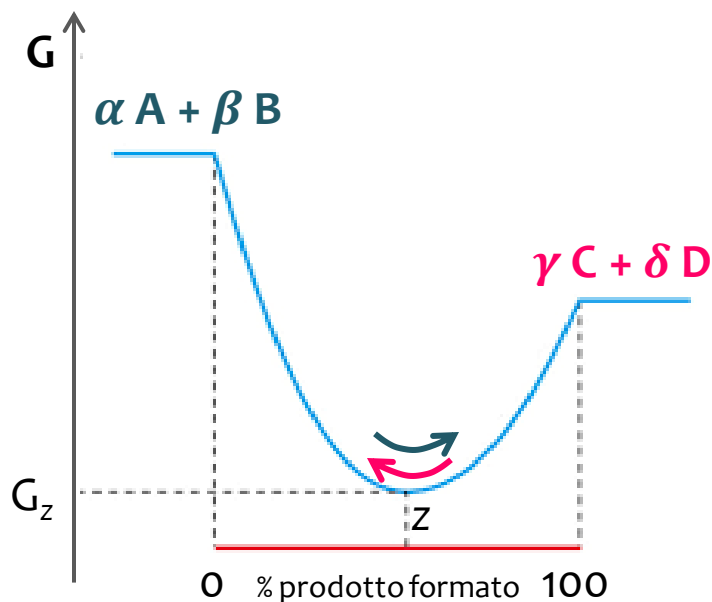
**Da un certo momento in poi, le velocità delle due reazioni sono uguali e quindi le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti diventano costanti**

# Reazioni di equilibrio

Dal momento che una reazione chimica è comunque una trasformazione termodinamica (che prevede la rottura di alcuni legami e la formazione di altri con scambio di calore) è anch'essa governata dalla legge

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ con } \Delta G = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}}$$

Oltre che da T il valore di  $\Delta G$  dipende anche dalla composizione del sistema e segue un andamento “ad U”

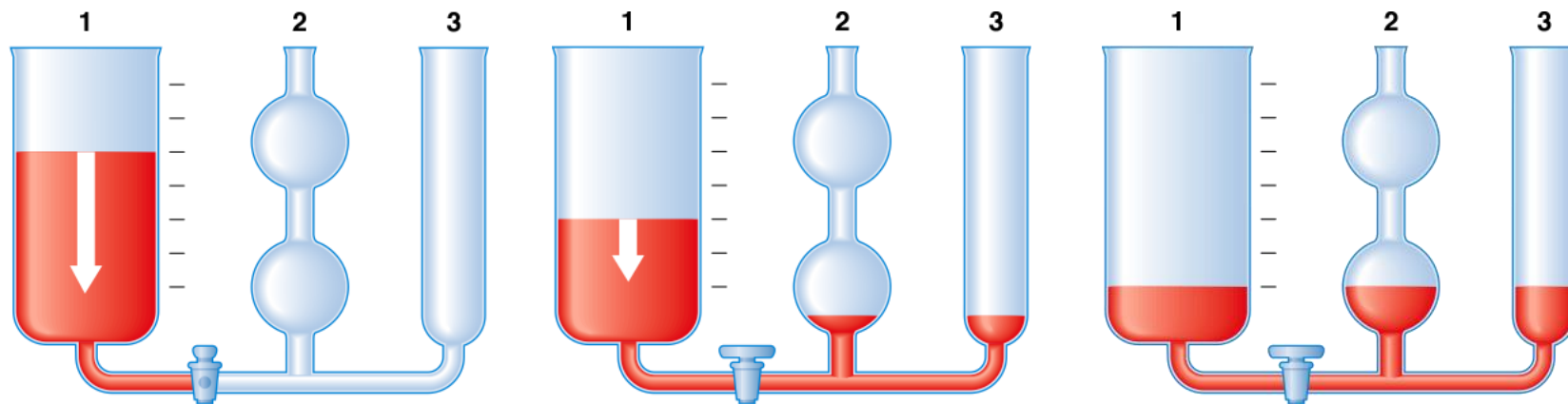


In generale una reazione tende a procedere spontaneamente fino a raggiungere la composizione per la quale si ha  $G$  minima che corrisponde alla composizione di equilibrio.

Nel punto  $z$

$$\Delta G = 0$$

# Legge di azione di massa



*In una reazione chimica all'equilibrio, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni delle sostanze prodotte e il prodotto delle concentrazioni delle sostanze reagenti, ciascuna elevata a un esponente uguale al corrispondente coefficiente stechiometrico, è costante*



**Legge di azione di massa**

# Ricordiamo che

$$G = H - TS$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dU = dQ - dL = TdS - PdV \quad \text{quindi} \quad dU - TdS + PdV = 0$$

$$\mathbf{dG = VdP - SdT}$$

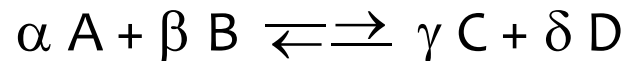
$$\text{Per } T=\text{cost} \quad \mathbf{dG = VdP}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \int_{P_1}^{P_2} VdP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

*$\Delta G$  per una mole di gas ideale che passa da  $P_1$  a  $P_2$*

# Energia libera e reazioni all'equilibrio

Reagenti  $\rightleftharpoons$  Prodotti



T = Costante

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\bar{G}_A^\circ, \bar{G}_B^\circ, \bar{G}_C^\circ, \bar{G}_D^\circ$$

Energia libera molare delle specie A, B, C, D,  
ciascuna considerata pura, a  $P=1\text{atm}$  e  $T=25^\circ\text{C}$

$$\bar{G}_A, \bar{G}_B, \bar{G}_C, \bar{G}_D$$

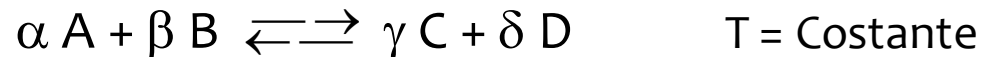
Energia libera molare delle specie A, B, C, D presenti  
all'equilibrio alla temperatura T con pressioni  
(parziali)  $P_A, P_B, P_C, P_D$

$$\Delta G_{\text{componente}} = G_{\text{all'equilibrio}} - G_{\text{iniziale}}$$

Per il componente A:

$$\Delta G_A = \alpha \bar{G}_A - \alpha \bar{G}_A^\circ = \alpha RT \ln \frac{P_A}{1} \longrightarrow \Delta G_A = \alpha \bar{G}_A^\circ + \alpha RT \ln P_A$$

# Energia libera e reazioni all'equilibrio



$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{prodotti}} - \Delta G_{\text{reagenti}}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \sum \nu_P \cdot \bar{G}_{f(\text{prodotti})} - \sum \nu_R \cdot \bar{G}_{f(\text{reagenti})}$$

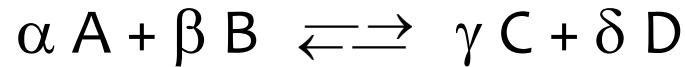
$$\Delta G_{\text{reazione}} = \left( \gamma \bar{G}_C^0 + RT \ln P_C^\gamma + \delta \bar{G}_D^0 + RT \ln P_D^\delta \right) - \left( \alpha \bar{G}_A^0 + RT \ln P_A^\alpha + \beta \bar{G}_B^0 + RT \ln P_B^\beta \right)$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \underbrace{\left[ \left( \gamma \bar{G}_C^0 + \delta \bar{G}_D^0 \right) - \left( \alpha \bar{G}_A^0 + \beta \bar{G}_B^0 \right) \right]}_{\downarrow} + RT \ln \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{reazione}}^0 + RT \ln \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$



# Energia libera e reazioni all'equilibrio



$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{reazione}}^{\circ} + RT \ln \frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}}$$

**All'equilibrio  $\Delta G = 0$**

$$\Delta G_{\text{reazione}}^{\circ} = - RT \ln \frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}}$$

$$\text{a } T = \text{Costante} \quad \frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}} = K_p \quad \text{Costante di equilibrio della reazione}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}}^{\circ} = - RT \ln K_p$$

# Energia libera e reazioni all'equilibrio

Reazioni in fase gassosa in cui la miscela ha comportamento IDEALE

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

Essendo  $P_i = P_{\text{tot.}} \cdot x_i$

$$K_P = \frac{x_C^\gamma \cdot x_D^\delta}{x_A^\alpha \cdot x_B^\beta} \cdot P_{\text{tot.}}^\sigma$$

In cui  $\sigma = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$

Inoltre

$$P_i V = n_i RT$$

$$P_i = n_i / V RT$$

$$P_i = C_i RT$$

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

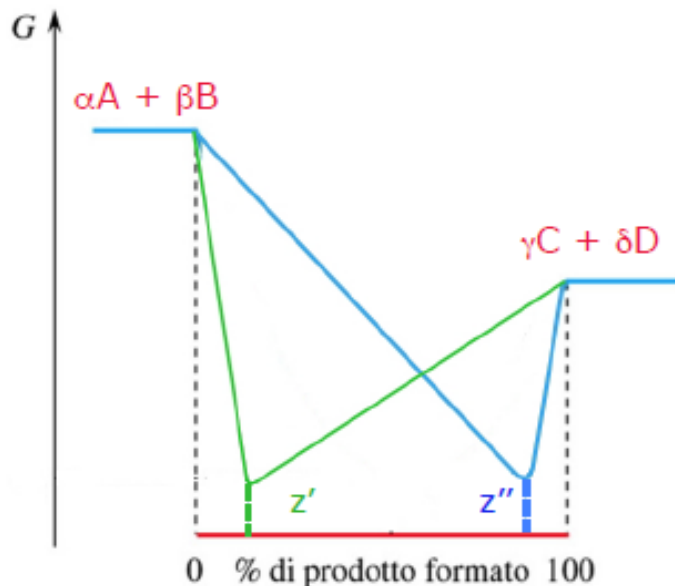
$K_c$

$$\Delta G_{\text{reazione}}^0 = - RT \ln [K_c (RT)^\sigma]$$

# Significato relativo di k

Per una generica reazione  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$  per cui vale

$$K_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$



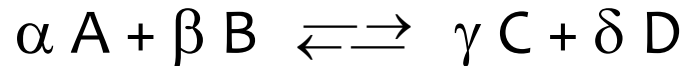
Se  $k > 1$  la concentrazione dei prodotti è maggiore di quella dei reagenti (e il minimo della curva di  $G$  è spostato a destra)

Se  $k \gg 1$  (es  $10^6$ ) il minimo è così spostato verso i prodotti che la reazione si può considerare completa (quantità di reagenti trascurabile)

Se  $k < 1$  la concentrazione dei prodotti è minore di quella dei reagenti (e il minimo della curva di  $G$  è spostato a sinistra)

Se  $k \ll 1$  (es  $10^{-6}$ ) il minimo è così spostato verso i reagenti che la reazione praticamente non avviene

# Quoziente di reazione



Considerando la reazione che procede verso l'equilibrio

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{reazione}}^{\circ} + RT \ln \frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}}$$

Quoziente di reazione

Le concentrazioni delle specie chimiche che compaiono nel quoziente di reazione variano con il procedere della reazione verso l'equilibrio.

$$\text{All'equilibrio } \Delta G_{\text{reaz.}} = 0 \quad \text{quindi} \quad \Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$\Delta G_{\text{reaz.}} = -RT \ln K + RT \ln Q$$

$$\text{All'equilibrio } Q = K \text{ e } \Delta G = 0$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

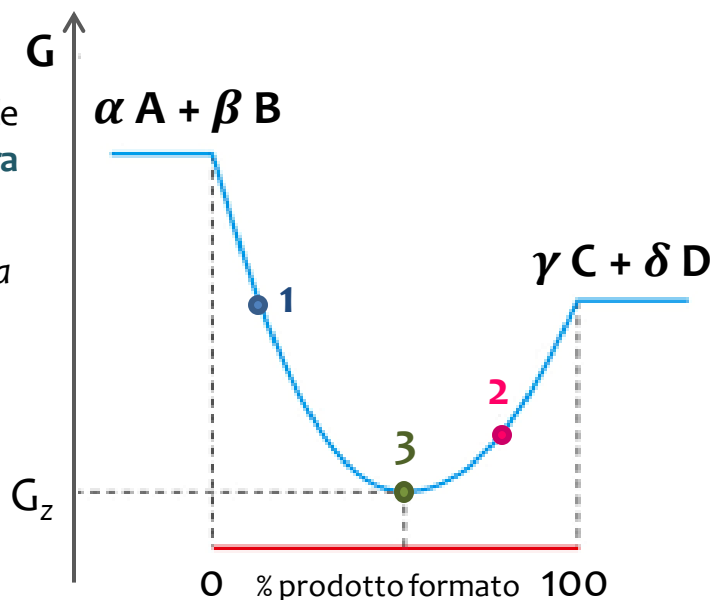
# Quoziente di reazione

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

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

1)  $Q < K$  la reazione procede spontaneamente da **Sinistra** → **Destra**

Aumentando i prodotti della reazione,  $Q$  aumenta fino a diventare uguale a  $K$   
 $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$



2)  $Q > K$  la reazione procede spontaneamente da **Destra** → **Sinistra**

Aumentando i reagenti della reazione,  $Q$  diminuisce fino a diventare uguale a  $K$   
 $\alpha A + \beta B \leftarrow \gamma C + \delta D$

3)  $Q = K$  la reazione è all'equilibrio  
 $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

# Fattori che influenzano la costante di equilibrio

Il valore di  $K_p$  e  $K_c$ ) è costante a temperatura costante e varia solamente se cambia la temperatura di reazione.

Variazioni di concentrazione o di pressione o di volume non causano cambiamenti nel valore numerico della costante

# Fattori che influenzano la costante di equilibrio -temperatura

Solo variazioni di temperatura possono far variare il valore della costante di equilibrio

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{e} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Per piccole variazioni di temperatura in cui si può ammettere  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  cost.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{Equaz. Di Van t'Hoff}$$

# Termodinamica

## *Dipendenza di K dalla temperatura*

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

La costante K aumenta o diminuisce con l'aumentare della T a seconda che  $\Delta H^\circ$  sia maggiore o minore di zero.

- ✓ Per reazioni ENDOTERMICHE ( $\Delta H^\circ > 0$ ) la reazione è favorita da un aumento di T
- ✓ Per reazioni ESOTERMICHE ( $\Delta H^\circ < 0$ ) la reazione è sfavorita da un aumento di T

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



# Principio dell'equilibrio mobile

*“Quando un sistema all'equilibrio chimico viene perturbato per effetto di un'azione esterna, il sistema reagisce in maniera da ridurre o annullare la sollecitazione stessa ristabilendo l'equilibrio”*

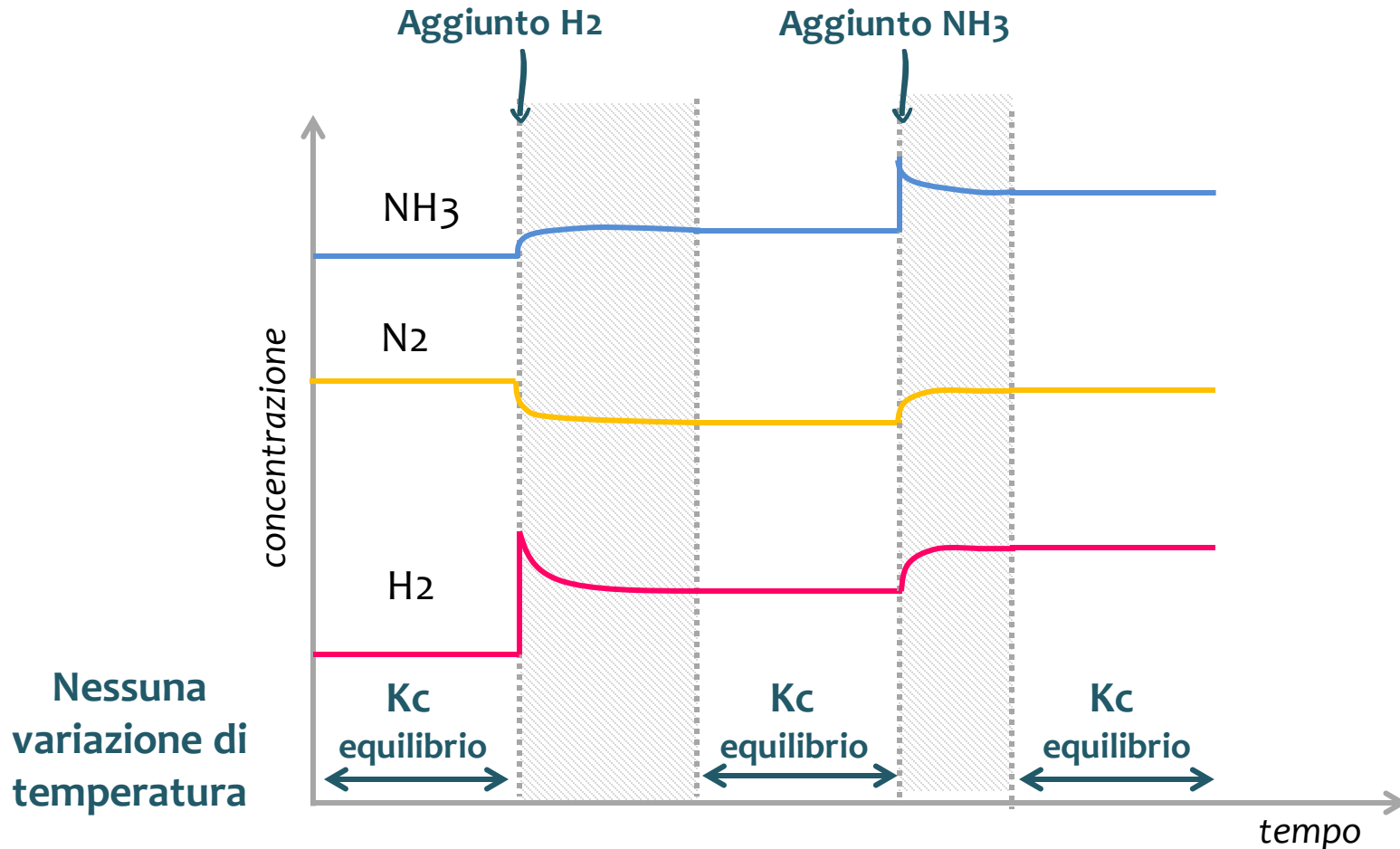
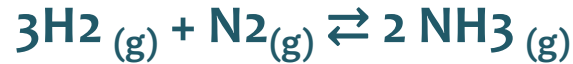
## Principio dell'equilibrio mobile di Le Chatelier

Possono influenzare l'equilibrio:

- Variazioni nella concentrazione di reagenti o prodotti
- Variazioni di pressione o volume
- Variazioni di temperatura

**Non cambiano il  
valore di K**

# Principio dell'equilibrio mobile



# Principio dell'equilibrio mobile

Qual è l'effetto di un aumento di pressione (o di una diminuzione di volume) sull'equilibrio?



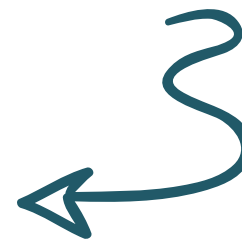
$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$



$$P_i = \chi_i \cdot P_{\text{tot}}$$

*Il prodotto deve rimanere costante (perché una variazione di P non fa cambiare K) perciò se P aumenta l'altro fattore deve diminuire e lo fa aumentando la conc. di N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e diminuendo quella di NO<sub>2</sub>. Se la pressione aumenta l'equilibrio si sposta verso sinistra.*

$$K_p = \frac{P_{\text{tot}}^2 \cdot \chi_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{tot}} \cdot \chi_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{P_{\text{tot}}^2}{P_{\text{tot}}} \cdot \frac{\chi_{\text{NO}_2}^2}{\chi_{\text{N}_2\text{O}_4}} = P_{\text{tot}} \cdot \frac{\chi_{\text{NO}_2}^2}{\chi_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$



# Principio dell'equilibrio mobile

In generale gli equilibri rispondono alle perturbazioni spostandosi nella direzione che ne minimizza gli effetti.

Se aggiungo un reagente l'equilibrio cercherà di consumarlo spostandosi verso i prodotti. Al contrario se sottraggo un reagente l'equilibrio cercherà di aumentarne di nuovo la concentrazione e si sposterà a sinistra.

Se aumento la pressione l'equilibrio si sposterà nella direzione in cui è presente un minor numero di moli di gas.

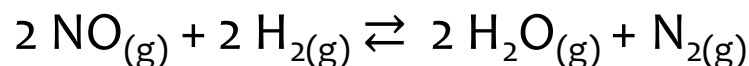
Se aumento il volume l'equilibrio si sposterà nella direzione in cui è presente un maggior numero di moli di gas.

La stessa variazione di  $P$  e  $V$  provoca effetti opposti perché questi due parametri sono inversamente proporzionali.

# Equilibri omogenei ed eterogenei

Una reazione chimica in cui tutte le specie chimiche presenti all'equilibrio si trovano nella stessa **fase** viene detto equilibrio omogeneo.

*Una fase è costituita da una porzione percettibile di materia fisicamente e chimicamente omogenea, separabile con mezzi fisici dalle altre fasi del sistema*



$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{N}_2}}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2}$$

Quando in una reazione chimica sono presenti specie chimiche in fasi diverse l'equilibrio viene detto eterogeneo.



# Equilibri eterogenei

Negli equilibri chimici eterogenei tra fase gassosa e fasi solide o fra fasi gassose e fasi liquide compaiono nell'espressione del  $K_c$  solo le concentrazioni delle specie chimiche gassose.



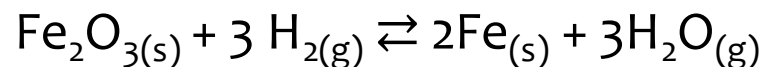
$$K'_c = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$$

Dato che il volume dei solidi varia in maniera proporzionale alla loro quantità, la concentrazione delle specie solide può essere considerata costante e come tale può essere inglobata nell'espressione di  $K$  (lo stesso vale per le specie liquide):

$$K'_c \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_3] \cdot [\text{HCl}] = K_c$$

# Equilibri eterogenei

Lo stesso ragionamento è valido per il  $K_p$



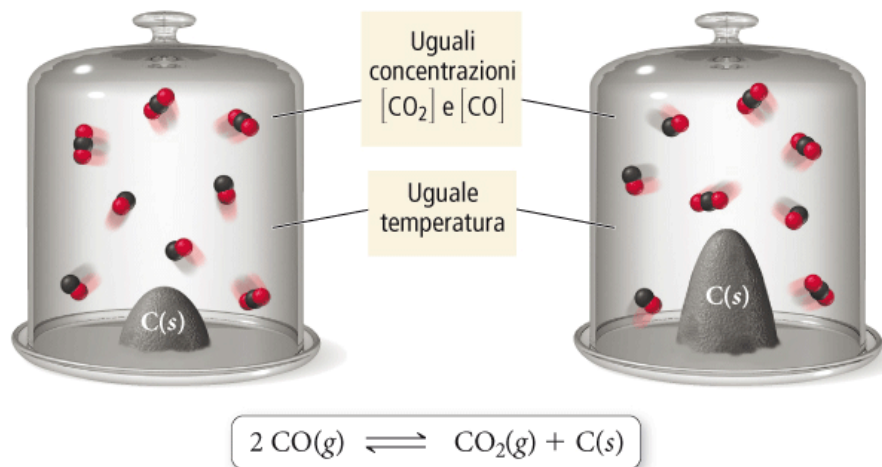
$$K'_p = \frac{P_{\text{Fe}_{(s)}}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}}^3}{P_{\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}} \cdot P_{\text{H}_{2(g)}}^3}$$

$P_{\text{Fe}_{(s)}}$  e  $P_{\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}}$  sono costanti a  $T = \text{cost}$  e corrispondono alla tensione di vapore, per cui si può scrivere

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}}^3}{P_{\text{H}_{2(g)}}^3}$$

# Equilibri eterogenei

La concentrazione del componente solido (numero di atomi per unità di volume) è costante finché è presente del solido nella miscela di reazione. La stessa cosa è valida per i liquidi allo stato puro. Per questo motivo le concentrazioni di solidi e liquidi puri non sono incluse nell'espressione della costante.



Considerando l'esempio in figura, posso dire che le concentrazioni delle specie gassose all'equilibrio sono le stesse indipendentemente dalla quantità di solido che ho all'inizio. Inoltre, se una volta raggiunto l'equilibrio aggiungo o tolgo una certa quantità di solido non osservo nessuna variazione nella concentrazione dei gas (purché rimanga del solido nella miscela di reazione)



# Esercizi sugli equilibri

Una soluzione contiene A in concentrazione 0.028M e B in concentrazione 0.012M- Sapendo che per l'equilibrio  $2A \rightleftharpoons B + C$  la costante dell'equilibrio  $K_c=0.01$ , calcolare le concentrazioni delle specie all'equilibrio.

1. È necessario definire la condizione da cui si parte: che cosa c'è nel reattore all'inizio?
2. Il sistema si evolverà in modo che le conc. (o le pressioni parziali) all'equilibrio rispettino il valore di K. Se uno dei prodotti manca, il sistema evolverà in modo da produrlo e la reazione si sposterà verso destra; se manca uno dei reagenti la reazione si muoverà verso sinistra; se sono presenti sia prodotti che reagenti all'inizio della reazione è necessario calcolare Q per capire come si evolverà il sistema. Quando si considerano le variazioni di concentrazione che accompagnano l'evoluzione del sistema si deve considerare che queste avvengono secondo rapporti rigorosamente stechiometrici
3. Si cerca una relazione che consenta di ricavare x

	$2A$	$\rightleftharpoons$	$B$	+	$C$
inizio	0.028		0.012		—
variazione	-2x		x		x
equilibrio	0.028-2x		0.012+x		x

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

$$0.01 = \frac{(0.012 + x)x}{(0.028 - 2x)^2}$$

$$x_1 = 5.73 \cdot 10^{-4}$$
~~$$x_2 = -1.42 \cdot 10^{-2}$$~~

$$[A] = 0.027M$$

$$[B] = 0.013M$$

$$[C] = 5.73 \cdot 10^{-4}$$

Una conc. non può essere negativa!