

> soluzione 0,100 molale e 0,100 molare

se dobbiamo preparare una soluzione al 0,1 molale:

- al soluto (0,1 mol) aggiungiamo 1 kg di solvente (=1L)
- otteniamo un volume della soluzione maggiore di 1L

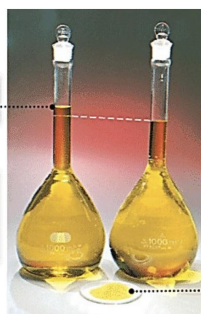
se dobbiamo preparare una soluzione 0,1 molare:

- a 0,1 mol viene aggiunta una quantità di H_2O tale da arrivare a 1L
- l'acqua aggiunta è minore di 1 kg e comunque il volume della soluzione è 1L

molalità (m)

Si noti la differenza del livello dell'acqua all'interno dei due matracci

Sinistra: 1.00 kg di acqua è stato aggiunto a 0.100 mol di K_2CrO_4 .
Soluzione 0.100 molale.
Acqua aggiunta = 1.00 kg
Volume della soluzione > 1.00 L



Molarità (M)

© Cengage Learning/Charles D. Winters

Destra: 0.100 mol di K_2CrO_4 (19.4 g) sono aggiunti a una quantità di acqua tale da ottenere una soluzione di 1.000 L.

Soluzione 0.100 molare.
Acqua aggiunta < 1.00 kg
Volume della soluzione = 1.00 L

0.100 mol di K_2CrO_4

DILUIZIONE

Diluire una soluzione significa preparare una nuova soluzione la cui concentrazione è più bassa rispetto a quella della soluzione di partenza a molarità nota. La legge della diluizione dice che: le moli di soluto non cambiano a seguito della diluizione. Ciò significa che a cambiare è il volume del solvente, poiché per diluire una soluzione si va ad aggiungere solvente. Per risolvere i problemi di diluizione si usa una semplice equazione: $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$, dove M_1 e V_1 sono molarità e volume della soluzione iniziale mentre M_2 e V_2 sono molarità e volume della soluzione diluita.

L'EQUILIBRIO CHIMICO

Abbiamo finora trattato reazioni che presentavano “una sola freccia”, ovvero che avvenivano in una sola direzione (dai reagenti ai prodotti).

Una **reazione chimica bilanciata** (es. n Reagenti $\rightarrow m$ Prodotti) **NON** mi dà informazioni su:

- La **velocità** con cui procede la reazione stessa (cinetica chimica)
- **Fino a che punto tale reazione procederà**, cioè se i reagenti si trasformano completamente nei prodotti o se la reazione si “ferma” in qualche punto senza consumare tutti i prodotti

Un'equazione chimica bilanciata correttamente mi dà informazioni sui **rapporti stechiometrici** con cui i reagenti interagiscono per la formazione dei prodotti, ma NON ci dà nessuna informazione su come o fino a che punto la reazione proceda.

E'una reazione che va a completamento? Oppure ad un certo punto si ferma? (a prescindere dal reagente limitante).

Nelle reazioni che non avvengono del tutto, e non arrivano quindi a completamento, non abbiamo il consumo di tutti i reagenti, ma ne rimane una certa quantità. Nelle reazioni che arrivano a completamento invece, dei due reagenti nel sistema di reazione non c'è più traccia; troverò solo prodotti.

Alcune reazioni non giungono a completamento, ma piuttosto raggiungono uno **stato di equilibrio**.

Come abbiamo già visto per la tensione superficiale dei liquidi, alcune particelle passano dallo stato liquido a quello aeriforme e viceversa altre passano dallo stato aeriforme a quello liquido, in quello che chiamiamo equilibrio dinamico (perché non stiamo scaldando l'acqua ma il fenomeno avviene lo stesso); allo stesso modo nelle reazioni chimiche si instaura un equilibrio tra reagenti e prodotti.

Equilibrio chimico: n Reagenti $\rightleftharpoons m$ Prodotti




Se le reazioni non giungono a completamento la reazione viene descritta usando invece che una sola freccia, due frecce in direzione opposta indicando che la reazione avviene quindi nei due sensi:

dai reagenti ai prodotti e dai prodotti ai reagenti fino al raggiungimento di uno stato di equilibrio, in cui le velocità della reazione diretta (dai Reagenti ai Prodotti) e quella inversa (dai Prodotti ai Reagenti) si eguagliano.

VISIVAMENTE UNA REAZIONE ALL'EQUILIBRIO...

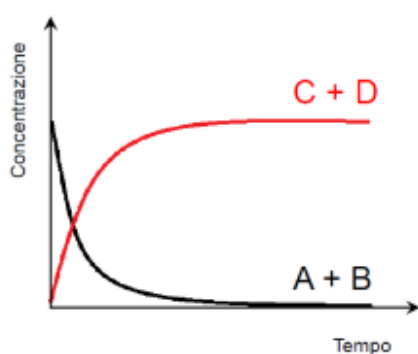
Data la seguente reazione



tra i reagenti troviamo COBALTO ESAIDRATO (colorazione aranciata)	tra i prodotti troviamo TETRACLORURO DI COBALTO (colorazione blu intensa)	nella reazione all'equilibrio sono presenti entrambi (colore rosato)
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	 $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$	Prodotto di reazione 

- Se nell'ambiente di reazione ho “tetracloruro di cobalto” (solo prodotti) la soluzione sarà di colore blu intenso
- Se nell'ambiente di reazione ho “cobalto esaidrato” (solo reagenti) e “tetracloruro di cobalto” (solo prodotti) la soluzione sarà di colore rosa. Di questa reazione so che:
 → è una reazione reversibile perché avviene nei due sensi
 → all'equilibrio sono presenti sia reagenti che prodotti perché il colore della soluzione è rosato (né aranciato, né blu): quello che otteniamo è una miscela dei due.

GRAFICAMENTE UNA REAZIONE ALL'EQUILIBRIO...



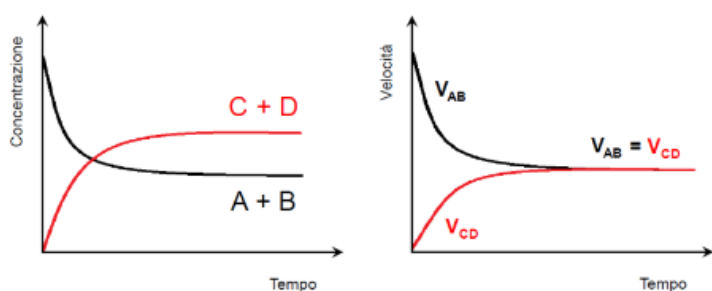
Reazione a completamento

(in realtà sono un particolare caso di reazioni all'equilibrio)

In una reazione che va a completamento:

All'istante T_0 abbiamo i reagenti ma non abbiamo prodotti, ma mano a mano che aumenta il tempo la concentrazione dei reagenti diminuisce a favore della formazione dei prodotti.

In una reazione che va a completamento col passare del tempo i reagenti tenderanno a diminuire fino ad annullarsi e quindi scomparire nel sistema perché trasformati tutti in prodotti, che invece raggiungeranno il massimo di concentrazione (dato dalla stechiometria di reazione).



Reazione all'equilibrio

In una reazione che non va a completamente, ma giunge ad un equilibrio, all'istante T_0 non abbiamo prodotti, ma solo reagenti; i reagenti con lo scorrere del tempo iniziano a formare i prodotti di cui aumenta la concentrazione con lo scorrere del tempo. La concentrazione dei reagenti non si annulla in questo caso, ma aumenta fino ad un certo

livello, per poi procedere asintoticamente parallelamente all'asse delle x.

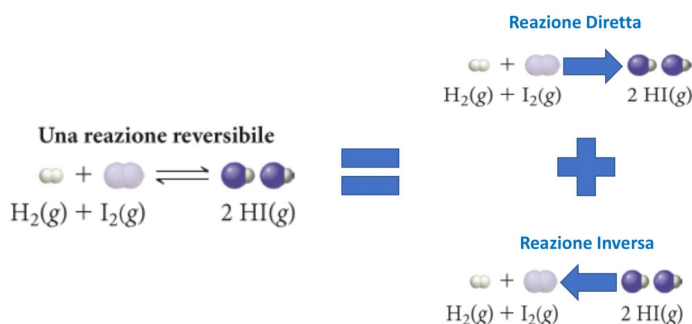
Allo stesso modo la concentrazione dei prodotti prosegue fino ad un certo valore, dopo il quale procede in maniera stabile nel tempo.

In questa reazione quindi i reagenti non si consumano completamente, ma si arriva ad un punto in cui la reazione sembra fermarsi, anche se in realtà non ci troviamo in una condizione statica, ma bensì in una **situazione dinamica** in cui le due reazioni, diretta e inversa, avvengono alla stessa velocità e contemporaneamente.

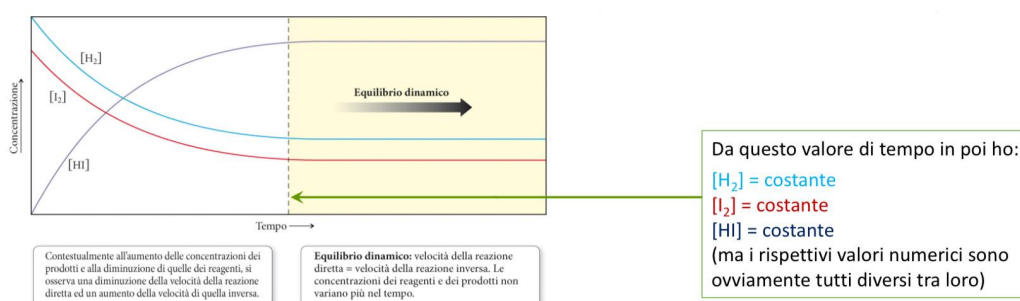
Questa situazione dinamica è detta **equilibrio**: ovvero una situazione in cui non osserviamo più una variazione di velocità, né di concentrazione (di reagenti o prodotti) salvo perturbazioni esterne → l'equilibrio si raggiunge quando la velocità della reazione diretta e di quella inversa è la stessa, e le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti non variano più nel tempo.

per una reazione a completamento	per una reazione all'equilibrio
<p>→la reazione procede in un solo verso</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. al $T=0$ nel sistema di reazione sono presenti solo reagenti 2. man mano che la reazione avviene si ottengono i prodotti (dopo un certo T) 3. con il procedere della reazione la concentrazione dei reagenti va a 0 4. al T_{finale} non sono più presenti reagenti, ma solo prodotti 	<p>→la reazione avviene in entrambi i versi</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. al $T=0$ nel sistema di reazione sono presenti solo reagenti 2. man mano che la reazione avviene si ottengono i prodotti (dopo un certo T) 3. con il procedere della reazione si raggiunge l'equilibrio e si eguagliano le due velocità di reazione 4. da quel momento in poi le due concentrazioni non variano più nel tempo

Un esempio di **reazione all'equilibrio** è la formazione di acido iodidrico(HI), in cui l'idrogeno molecolare reagisce con lo iodio molecolare



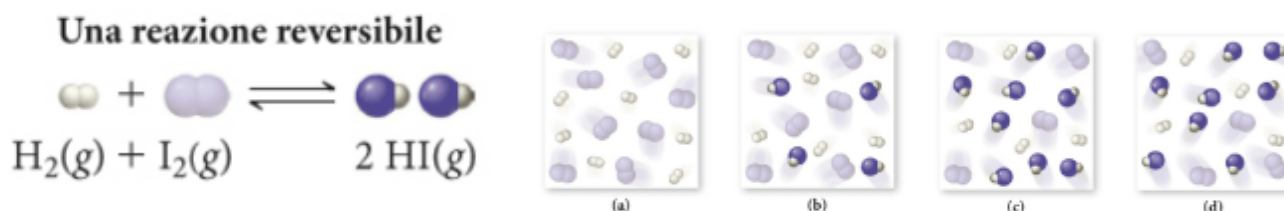
Nell'istante T_0 abbiamo solo reagenti nell'ambiente di reazione (idrogeno e iodio), man mano che passa il tempo, la reazione diretta comincia ad avvenire → idrogeno e iodio iniziano a reagire per dare la formazione di acido iodidrico.



Nel grafico osserviamo che mentre la concentrazione dei reagenti (in azzurro e in rosso) comincia a diminuire, la concentrazione dei prodotti (in nero) inizia ad aumentare fino ad un punto, un certo momento in cui la concentrazione dei reagenti e dei prodotti è all'equilibrio, che da quel momento in poi non varia più (ciò NON significa che queste concentrazioni siano uguali fra loro, sono semplicemente costanti).

Nella situazione di equilibrio, come già detto, la reazione non si ferma, bensì procede con un equilibrio dinamico per cui le due reazioni avvengono alla stessa velocità e per questo non cambierà la concentrazione dei reagenti e dei prodotti.

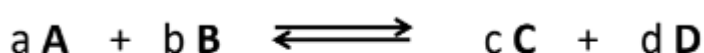
A LIVELLO MACROSCOPICO:



LA COSTANTE DI EQUILIBRIO

Per capire l'avanzamento di una reazione chimica, per capire a che punto della reazione mi trovo, in termini di equilibrio chimico, utilizzo la COSTANTE DI EQUILIBRIO.

Data una generica reazione, correttamente bilanciata, reversibile (che può avvenire in entrambi i versi):



A, B = reagenti ; C, D = prodotti

a, b, c, d = coefficienti stechiometrici della reazione bilanciata

N.B dato che stiamo esprimendo K in funzione delle concentrazioni molari, potremmo trovarla anche scritta come K_{eq} o K_c

Numericamente definiamo la costante di equilibrio come:

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

(dove con [X] si intende la concentrazione molare all'equilibrio della specie X)

Costante di equilibrio (K) = è il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni molari all'equilibrio dei prodotti C e D, ciascuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico della reazione bilanciata ed il prodotto delle concentrazioni molari all'equilibrio dei reagenti A e B ciascuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico della reazione bilanciata. (Ad una data temperatura, al variare delle concentrazioni iniziali dei reagenti e dei prodotti, varieranno le concentrazioni all'equilibrio dei reagenti e dei prodotti, ma i loro valori se messi nella formula porteranno ad una costante di equilibrio determinata, che non cambia).

proprietà di K (costante di equilibrio):

- K è adimensionale
- K è indipendente dalle concentrazioni iniziali (dipende solo dalle concentrazioni all'equilibrio)
- K è dipendente dalla temperatura, quindi varia con la temperatura (abbiamo k diverse a diverse temperature)

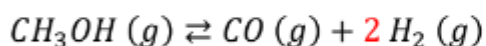
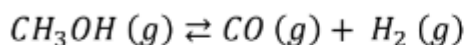
TABELLA 14.1 Concentrazione iniziale e all'equilibrio per la reazione $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ a 445 °C								
Concentrazioni iniziali			Concentrazioni all'equilibrio			Costante d'equilibrio		
$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$	$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$	$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$		
0.50	0.50	0.0	0.11	0.11	0.78	$\frac{0.78^2}{(0.11)(0.11)}$	= 50	
0.0	0.0	0.50	0.055	0.055	0.39	$\frac{0.39^2}{(0.055)(0.055)}$	= 50	
0.50	0.50	0.50	0.165	0.165	1.17	$\frac{1.17^2}{(0.165)(0.165)}$	= 50	
1.0	0.50	0.0	0.53	0.033	0.934	$\frac{0.934^2}{(0.53)(0.033)}$	= 50	
0.50	1.0	0.0	0.033	0.53	0.934	$\frac{0.934^2}{(0.033)(0.53)}$	= 50	

Nella tabella viene mostrata la costante di equilibrio ad una data temperatura. Si osserva che al variare della concentrazione iniziale dei reagenti e prodotti, variano ovviamente le loro concentrazioni all'equilibrio, ma il valore della costante K_i di equilibrio rimane lo stesso.

ESERCIZIO 1

Determina la costante di equilibrio per la seguente reazione:

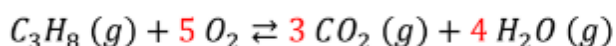
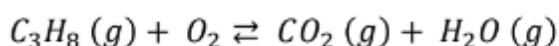
metanolo (forma gassosa) che si decompone in anidride carbonica e idrogeno bimolecolare.



$$K = \frac{[\text{CO}]_{eq} [\text{H}_2]_{eq}^2}{[\text{CH}_3\text{OH}]_{eq}}$$

ESERCIZIO 2

Abbiamo del propano che reagisce con l'ossigeno e porta alla formazione di anidride carbonica e acqua



$$K = \frac{[\text{CO}_2]_{eq}^3 [\text{H}_2\text{O}]_{eq}^4}{[\text{C}_3\text{H}_8]_{eq} [\text{O}_2]_{eq}^5}$$

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

L'unico modo per ottenere la costante di equilibrio K è misurare sperimentalmente le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti all'equilibrio, poi sostituire i valori ottenuti nella formula e risolvere l'equazione matematica trovando il

valore di K.

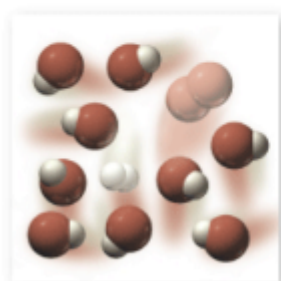
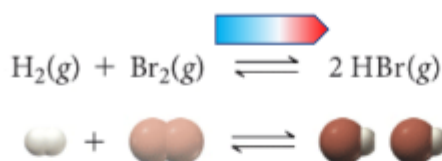
SIGNIFICATO DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO

So che è un rapporto tra concentrazione dei prodotti/concentrazione dei reagenti, e il suo valore non indica la velocità con cui si raggiunge l'equilibrio, ma il grado di avanzamento della reazione.

-se K ha un valore >> (molto maggiore) 1

la concentrazione dei prodotti (numeratore) è molto maggiore di quella dei reagenti (denominatore)

infatti matematicamente perché risulti un valore positivo, il denominatore deve essere più piccolo del numeratore.



$$K = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2][\text{Br}_2]} = \text{valore grande} \gg 1$$

$$K = 1.9 \cdot 10^{19} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Ad esempio la costante di equilibrio associata alla reazione di formazione di acido bromidrico è molto maggiore di 1.



Equilibrio 0.255 M 0.118 M x

$$K_c = 2 \quad (\text{a } 1000^\circ\text{C})$$

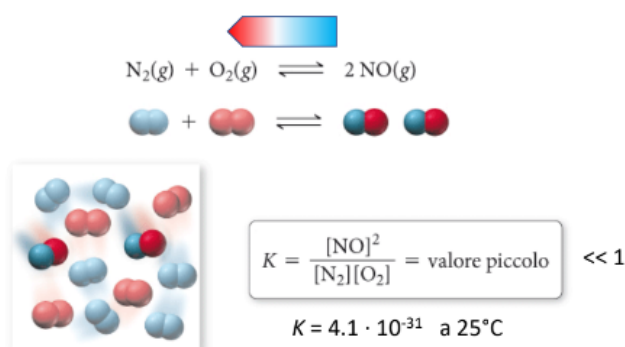
Questo vuol dire che (a 25°), una volta raggiunto l'equilibrio nel mio sistema di reazione avrò una concentrazione superiore di prodotti, rispetto a quella dei reagenti

→quindi all'equilibrio viene favorita la reazione diretta e si dice che l'equilibrio è spostato verso destra

-se K ha un valore << (molto minore) 1

la concentrazione dei prodotti (numeratore) è molto minore di quella dei reagenti (denominatore)

infatti matematicamente perché risulti un valore molto piccolo, il denominatore deve essere più piccolo del numeratore.



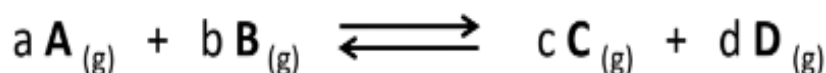
Ad esempio la costante di equilibrio associata alla reazione di formazione di monossido di azoto è molto minore di 1. Questo vuol dire che (a 25°), una volta raggiunto l'equilibrio nel mio sistema di reazione avrò una concentrazione superiore di reagenti, rispetto a quella dei prodotti

→quindi all'equilibrio viene favorita la reazione inversa e si dice che l'equilibrio è spostato verso sinistra

se $K \gg 1$	se $K \ll 1$
-concentrazione superiore di reagenti, rispetto a quella dei prodotti -all'equilibrio viene favorita la reazione diretta →l'equilibrio è spostato verso destra	-concentrazione superiore di prodotti, rispetto a quella dei reagenti -all'equilibrio viene favorita la reazione inversa →l'equilibrio è spostato verso sinistra

COSTANTE DI EQUILIBRIO PER REAZIONI IN FASE GASSOSA

Data la reazione bilanciata



Possiamo esprimere la costante di equilibrio per reazioni in forma gassosa (totalmente o parzialmente) in funzione delle pressioni parziali all'equilibrio delle varie specie, attraverso la seguente formula:

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

K_p= costante di equilibrio espressa in funzione della pressione parziale delle varie specie

RELAZIONE TRA K_p E K_c

Dato che la pressione parziale di un gas espressa in atmosfere e la sua concentrazione molare sono numericamente differenti, il valore di K_p e non è necessariamente uguale a quello di K_c. Considerando però i gas coinvolti nella reazione come gas ideali, è possibile correlare i valori delle due costanti di equilibrio. La concentrazione molare di un componente gassoso A è uguale al rapporto tra il suo numero di moli e il volume espresso in litri (n_A/V). Dalla legge dei gas ideali è possibile mettere in relazione la quantità n_A/V con la pressione parziale di A (P(A)) secondo la seguente equazione:

$$P_A V = n_A R T$$

$$P_A = \frac{n_A}{V} R T$$

Dato che [A]=n_A/V, è possibile scrivere:

$$P(A)=[A]RT \text{ o } [A]=P(A)/RT$$

Secondo l'espressione di K_c, sostituendo [X]=P_x/RT per ogni concentrazione molare, si ottiene:

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c P_D^d \left(\frac{1}{RT}\right)^{c+d}}{P_A^a P_B^b \left(\frac{1}{RT}\right)^{a+b}} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \left(\frac{1}{RT}\right)^{c+d-(a+b)} \\ &= K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{c+d-(a+b)} \end{aligned}$$

che può essere riarrangiata per dare:

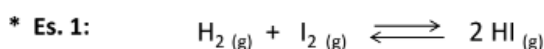
$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = K_c (RT)^{c+d-a-b} = K_c (RT)^{\Delta n}$$

con $\Delta n = c + d - a - b$

Δn = somma dei coefficienti stechiometrici dei prodotti - la somma dei coefficienti stechiometrici dei reagenti.

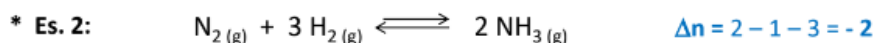
K_p=K_c

La costante di equilibrio in funzione della concentrazione e la costante di equilibrio in funzione della pressione coincidono **se e solo se $\Delta n=0$** ; perchè un fattore elevato alla 0 risulta essere 1



$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = \frac{[\text{HI}]_{eq}^2 (RT)^2}{[\text{H}_2]_{eq} (RT) \cdot [\text{I}_2]_{eq} (RT)}$$

*In questo caso $K_p = K_c$
perché $\Delta n = 2 - 1 - 1 = 0$*



$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} = \frac{[\text{NH}_3]_{eq}^2 (RT)^2}{[\text{N}_2]_{eq} (RT) \cdot [\text{H}_2]_{eq}^3 (RT)^3} = K_c (RT)^{-2}$$

In questo caso $K_p \neq K_c$ perché $\Delta n \neq 0$

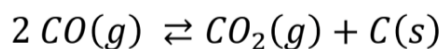
Nell'es.2 la K_p differisce dalla K_c per un fattore $(RT)^{-2}$

Chimica Generale ed Inorganica
prof. Petra Martini
29/11/2023
Giulia Battaglia

EQUILIBRI ETEROGENEI:

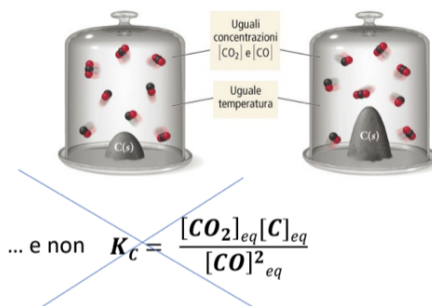
Sono equilibri chimici relativi a reazioni in cui prendono parte anche solidi puri o liquidi puri come reagenti e/o prodotti

- I **gas** compaiono nell'espressione come **pressioni parziali** (misurate in atm)
- Le **specie disciolte** compaiono come **concentrazioni molari** (M)
- I **solidi puri (s)** e i **liquidi puri (l)** **non compaiono nell'espressione di equilibrio** (essi sono già nel loro rispettivo stato standard e quindi danno un valore unitario a K) → le loro concentrazioni sono costanti e i loro valori sono unitari (pari a 1).



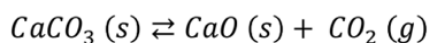
$$[\text{C}] = \text{cost}$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]_{eq}}{[\text{CO}]_{eq}^2}$$



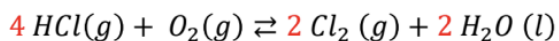
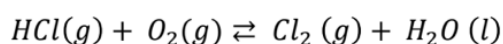
La concentrazione del carbonio allo stato solido (numero atomi per unità di volume) è costante fino a quando è presente del carbonio nella miscela di reazione. La stessa cosa è valida per i liquidi allo stato puro.

ESEMPLI:



$$K = [\text{CO}_2]_{eq}$$

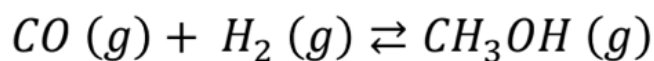
Nell'espressione della costante di equilibrio escludo CaCO_3 e CaO , che è un solido!



$$K = \frac{[\text{Cl}_2]_{eq}^2}{[\text{HCl}]_{eq}^4 [\text{O}_2]_{eq}}$$

Nell'espressione della costante di equilibrio escludo H_2O , poiché è un liquido puro.

CALCOLO DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO 1. Una miscela di reazione a 780°C inizialmente contiene $[\text{CO}] = 0.50 \text{ M}$ e $[\text{H}] = 1.00 \text{ M}$. All'equilibrio la concentrazione trovata per CO è 0.15 M . Calcola la costante di equilibrio per questa reazione:



Bilanciamo la reazione.



	[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]
I	0.50	1.00	0.00
C	-0.35	-2(0.35)	+0.35
E	0.15	0.30	0.35

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = \frac{0.35}{(0.15)(0.30)^2} = 26$$

I = inizio; C = durante il cambiamento; E = equilibrio.

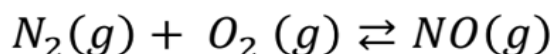
2. Calcola la concentrazione all'equilibrio di CF₄.

$$K_c = 2 = \frac{[\text{CO}_2]_{eq} \cdot x}{[\text{COF}_2]_{eq}^2} \Rightarrow x = \frac{2 \cdot [\text{COF}_2]_{eq}^2}{[\text{CO}_2]_{eq}} = \frac{2 \cdot (0.255)^2}{0.118} \sim 1.1$$

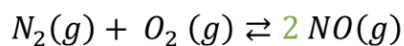
Quindi [CF₄]_{eq} = 1.1 M

3. Calcola le concentrazioni iniziali della seguente reazione conoscendo la costante di equilibrio.

$$K_c = 0.1 \text{ a } 2000^\circ\text{C}$$



Bilanciamo reazione:



	$[N_2]$	$[O_2]$	$[NO]$
I	0.2	0.2	0.0
C	-x	-x	+2x
E	0.2-x	0.2-x	2x

$$K_c = 0.1 = \frac{(2x)^2}{(0.2-x)(0.2-x)}$$

Risolviendo l'eq di secondo grado otteniamo $x = 0.027$

Quindi: $[N_2]_{eq} = [O_2]_{eq} = 0.2 - 0.027 = 0.173 \text{ M}$ $[NO]_{eq} = 0.2 \cdot 0.027 = 0.054 \text{ M}$

$$K_{eq} = \frac{[NO]_{eq}^2}{[N_2]_{eq} \cdot [O_2]_{eq}} = \frac{0.1 = \frac{(2x)^2}{(0.2-x)(0.2-x)}}{}$$

$$0.1 (0.04 - 0.2x - 0.2x + x^2) = 4x^2$$

moltiplico e porto a destra

$$4x^2 - 0.0004 + 0.04x - 0.1x^2 = 0$$

$$3.3x^2 + 0.04x - 0.0004 = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$= \frac{-0.04 \pm \sqrt{0.04^2 - 4 \cdot 3.3 \cdot (-0.0004)}}{2 \cdot 3.3}$$

$$= \frac{-0.04 \pm \sqrt{0.0016 + 0.0004}}{7.8} = \frac{-0.04 \pm 0.045}{7.8}$$

$$x_{1,2} = \begin{cases} 0.027 \\ -0.033 \end{cases}$$

serve che sia positivo, scartare il risultato negativo

$$[NO]_{eq} = 2x = 2 \cdot 0.027 = 0.054 \text{ M}$$

$$[O_2]_{eq} = 0.2 - x = 0.2 - 0.027 = 0.173 \text{ M}$$

$$[N_2]_{eq} = 0.2 - x = 0.2 - 0.027 = 0.173 \text{ M}$$

4. Calcola le costanti di equilibrio della reazione diretta e inversa

La K_c della reazione $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$ vale $5.6 \cdot 10^5$ a $25^\circ C$.

Quanto vale la K'_c per la reazione $2 NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3 H_{2(g)}$ sempre a $25^\circ C$?

$$K_c = \frac{[NH_3]_{eq}^2}{[N_2]_{eq} \cdot [H_2]_{eq}^3} = 5.6 \cdot 10^5$$

$$K'_c = \frac{[N_2]_{eq} \cdot [H_2]_{eq}^3}{[NH_3]_{eq}^2} = \frac{1}{K_c} = 1.8 \cdot 10^{-6}$$

K è in funzione delle concentrazioni all'equilibrio, e una volta raggiunto l'equilibrio ci dice in quale verso la reazione è spostata (se verso i prodotti o verso i reagenti) ma in tutti gli altri istanti che precedono il raggiungimento dell'equilibrio, come faccio a definire a che punto si trova la mia reazione?

Uso un altro fattore, che chiamo **QUOZIENTE DI REAZIONE = fotografia di un istante in cui la reazione non ha ancora raggiunto equilibrio che mi permette di vedere come la reazione sta procedendo**



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

Le concentrazioni che compaiono nell'espressione di Q sono quelle presenti in un qualunque momento dall'inizio della reazione al raggiungimento dell'equilibrio.

La differenza fra K e Q :

→ Ad una data temperatura, **K è costante** (cioè ha un unico valore), mentre il valore di **Q varia in relazione allo stato di avanzamento della reazione** e può fornire delle informazioni importanti su a che punto si trova la reazione.

→ Inoltre, le reazioni Q non sono all'equilibrio come K , ma sono concentrazioni all'istante T (= concentrazioni molari)

Casi particolari:

**** $K=1$ sempre**

- Ad una data T
se una miscela contiene **solo reagenti** (quindi $[C] = [D] = 0$)
allora **$Q = 0$**
- Ad una data T
se una miscela contiene **solo prodotti** (quindi $[A] = [B] = 0$)

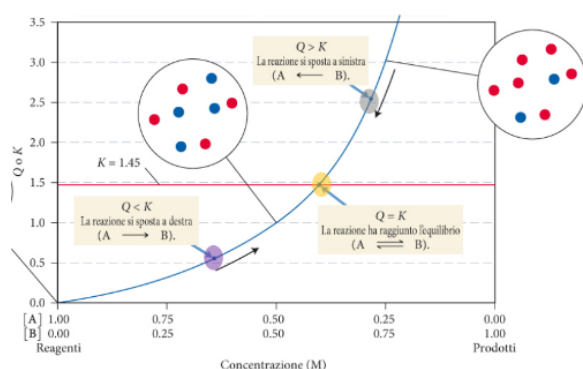
allora $Q = \infty$

- Ad una data T
se una miscela contiene **tutte le specie in concentrazione 1 M** ($[A]=[B]=[C]=[D]=1M$)
allora $Q = 1$

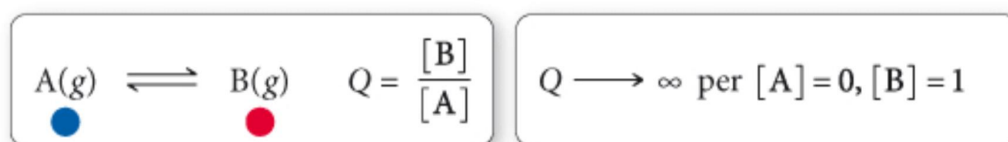
Confrontando Q con K si ha **misura del grado di avanzamento della reazione verso l'equilibrio**.

→ Q varia nel tempo in base alle concentrazioni di reagenti e prodotti

→ K è costante (non dipende da concentrazioni iniziali o intermedie, ma solo da quelle all'equilibrio)



Q	K	Direzione di reazione prevista
0.55	1.45	verso destra (verso i prodotti)
2.55	1.45	verso sinistra (verso i reagenti)
1.45	1.45	nessun cambiamento (equilibrio)



- $Q < K \Rightarrow$ la reazione è in stato di avanzamento verso la formazione dei prodotti (cioè verso destra). E nel tentativo di raggiungere l'equilibrio, avrà un quoziente di reazione minore della costante di reazione. In questo caso Q rispetto a K ha un eccesso di reagenti (che stando al denominatore abbassano il valore di Q), così la reazione che tenderà all'equilibrio farà sì che la reazione diretta (trasformazione dei reagenti in prodotti), sia la reazione favorita.
- $Q > K \Rightarrow$ la reazione sta avanzando verso la formazione dei reagenti (nel verso opposto della precedente, ovvero verso sinistra), per raggiungere la condizione di equilibrio. In questo caso Q rispetto a K ha un eccesso di prodotti, perciò questi si trasformeranno in reagenti per raggiungere la concentrazione di equilibrio.
- $Q = K \Rightarrow$ avviene solo quando è raggiunto l'equilibrio dinamico, quindi quando viene raggiunto quel rapporto tra le concentrazioni di prodotti e reagenti che soddisfano l'equilibrio dinamico.

QUOZIENTE DI REAZIONE PER REAZIONI IN FASE GASSOSA

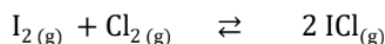


$$Q = \frac{P_{\text{ICl}}^2}{P_{\text{I}_2} P_{\text{Cl}_2}}$$

Quando si ha una specie che si presenta in fase gassosa possono essere utilizzate le pressioni parziali; partendo dalla legge dei gas ideali si possono definire delle concentrazioni molari sfruttando, appunto, le pressioni parziali.

ESERCIZIO:

una miscela di reazione contiene I_2 , Cl_2 e ICl rispettivamente alle pressioni di 0.114, 0.102 e 0.355 atm. Nota la K della reazione (81.9) verificare se la miscela di reazione si trova all'equilibrio e, in caso contrario, definire la direzione in cui la reazione procede.



$$Q = \frac{P_{\text{ICl}}^2}{P_{\text{I}_2} P_{\text{Cl}_2}} = \frac{0.355^2}{(0.114)(0.102)} = 10.8$$

$$K_p = 81.9 \quad Q = 10.8 \quad Q < K_p \rightarrow \text{la reazione procede nella direzione dei prodotti (verso dx)}$$

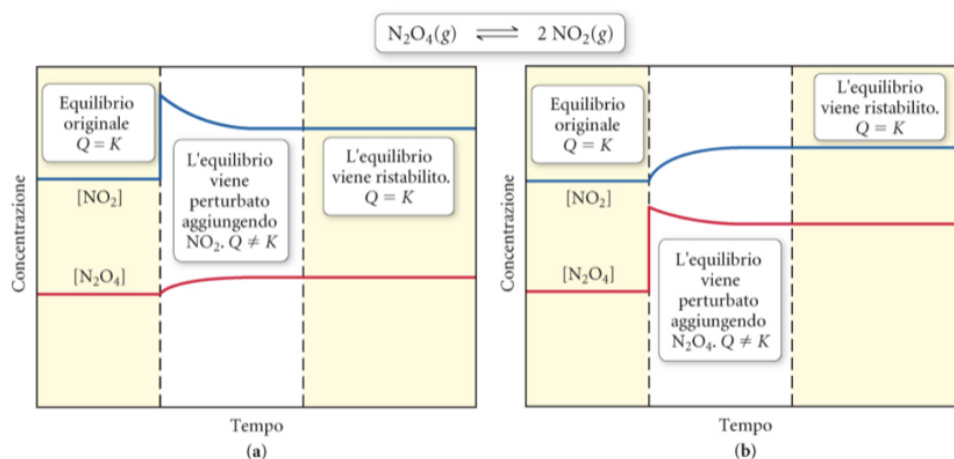
La reazione è spostata verso destra. Rispetto all'equilibrio le concentrazioni dei reagenti sono maggiori dei prodotti. La reazione tende quindi a favorire la formazione dei prodotti per arrivare all'equilibrio.

PERTUBAZIONE DELL'EQUILIBRIO:

L'ambiente può sempre perturbare il mio equilibrio, per cui la reazione agisce in modo da **opporsi a questa perturbazione e raggiungere un nuovo equilibrio**

= Un sistema chimico che non si trova all'equilibrio tende a procedere verso di esso.

Principio di Le Chatelier: Quando un sistema all'equilibrio è sottoposto ad una variazione di temperatura, volume o concentrazione delle specie reagenti, il sistema reagisce in modo da compensare parzialmente la perturbazione raggiungendo un nuovo stato di equilibrio. Quando un sistema chimico all'equilibrio viene perturbato, il sistema si sposta nella direzione che rende minima la perturbazione.



=> Un sistema all'equilibrio si oppone alla perturbazione.

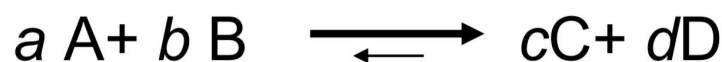
Esistono 3 modalità di perturbazione di reazioni all'equilibrio:

1. Effetto della variazione di concentrazione

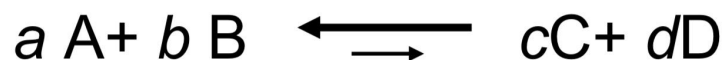
→ **aggiungo reagente/i:** reazione si sposta verso **DX**

→ **aggiungo prodotto/i:** reazione si sposta verso **SX**

➤ *Aggiunta di un reagente (A o B o entrambi):*



➤ *Aggiunta di un prodotto (C o D o entrambi):*



NB! MISCELE ETEROGENEE

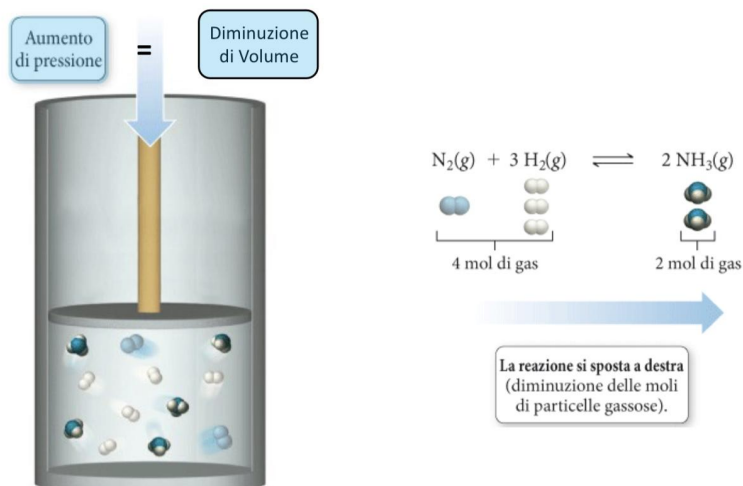
= aggiunta di un solido o liquido puro non provoca nessun effetto, non si modifica l'equazione a reazione non vi è nessuno spostamento

2. Effetto di una variazione di volume (o di pressione) negli equilibri in fase gassosa

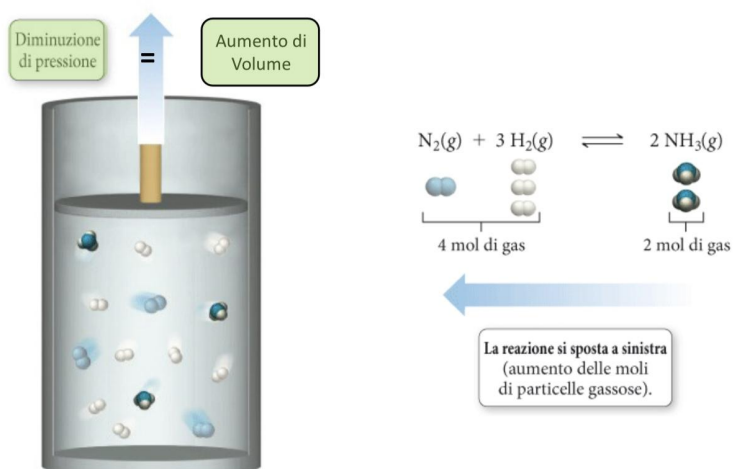
Ricordiamo che per un gas ideale: Pressione e Volume sono inversamente proporzionali (Legge dei gas ideali: $pV = nRT$)

Una variazione di pressione comporterà quindi sempre una variazione di volume (e viceversa) e il sistema si modificherà in modo da minimizzare la perturbazione subita

→ **diminuzione volume:** reazione si sposta nella direzione che porta alla **formazione di un numero minore di moli**



→ **aumento volume:** reazione si sposta nella direzione che porta alla **formazione di un numero maggiore di moli**



Ad ogni modo, al variare della pressione o del volume il numero di particelle gassose di reagenti e prodotti non cambia, quindi una variazione di volume o di pressione non ha alcun effetto di disturbo sull'equilibrio di questo sistema chimico.

Effetti della variazione di temperatura sull'equilibrio

L'effetto della variazione della temperatura può essere visto introducendo il calore prodotto o assorbito dalla reazione nella reazione.

Esempio di reazione ENDOTERMICA, ossia di una reazione che assorbe calore.
Esso può essere considerato secondo il seguente esempio:



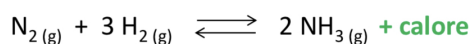
- Aumentando la temperatura, aggiungo reagenti, quindi la reazione si sposta a destra:



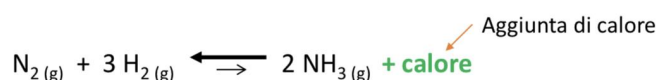
- Diminuendo la temperatura, rimuovo reagenti, quindi l'equilibrio si sposta a sinistra:



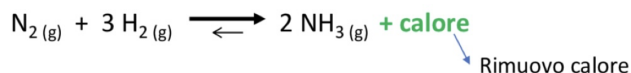
Esempio di reazione ESOTERMICA, quindi di una reazione che produce calore.
Il calore può essere considerato un prodotto:



- Aumentando la temperatura, aggiungo prodotti quindi l'equilibrio si sposta a sinistra



- diminuendo la temperatura, rimuovo prodotti quindi l'equilibrio di sposta a destra.



ACIDI E BASI

Acidi e Basi sono componenti principali di molti prodotti per la casa, di alimenti, di medicinali. I processi acido-base sono fondamentali nella biochimica e nella biologia molecolare, come aminoacidi, basi azotate del DNA etc.

Abbiamo acidi inorganici di origine comune, come:

