

L'equilibrio chimico

Un equilibrio dinamico: la velocità in una direzione è bilanciata dalla velocità nell'altra. Sebbene non si osservi alcun cambiamento macroscopico molta attività è in corso

La differenza fra il pedice di una formula chimica ed il suo coefficiente

H_2O una molecola d'acqua
2 atomi di H e 1 atomo di O

$2H_2O$ due molecole d'acqua
4 atomi di H e 2 atomi di O

H_2O_2 una molecola d'acqua ossigenata
2 atomi di H e 2 atomi di O
(perossido di idrogeno)

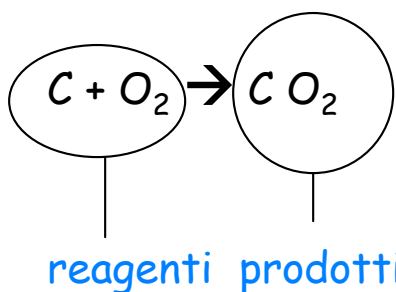
STECIOMETRIA DELLE REAZIONI CHIMICHE

Studio delle relazioni quantitative fra sostanze che subiscono una trasformazione chimica

Legge di conservazione della massa (Lavoisier)

In una reazione chimica gli atomi non si creano e non si distruggono; possono però cambiare disposizione relativa.

Bilanciamento delle reazioni chimiche



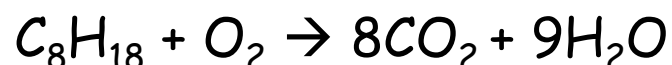
reazione **bilanciata**

- a) $CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ reazione *non bilanciata*
- b) $CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ reazione *non bilanciata*
- c) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ reazione **bilanciata**

La combustione dell'ottano produce anidride carbonica ed acqua

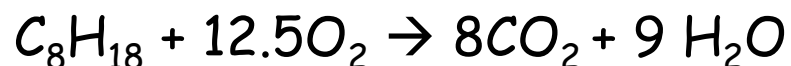


reaz. non bilanciata



atomi di C ed H bilanciati

atomi di O non bilanciati



reazione

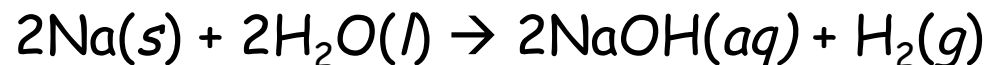
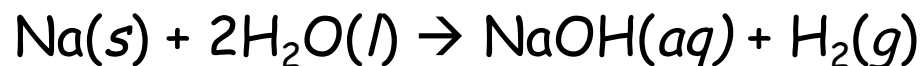
atomi tutti bilanciati, tuttavia la bilanciata deve contenere i minimi coefficienti interi possibili



NB: gli atomi sono bilanciati (conservazione della massa) ma il n. di molecole fra reagenti e prodotti può essere diverso

Le equazioni chimiche possono recare lo stato fisico (stato di aggregazione) di ciascuna delle sostanze partecipanti alla reazione.

Gas	(g)
Liquido	(l)
Solido	(s)
soluzione acquosa	(aq)

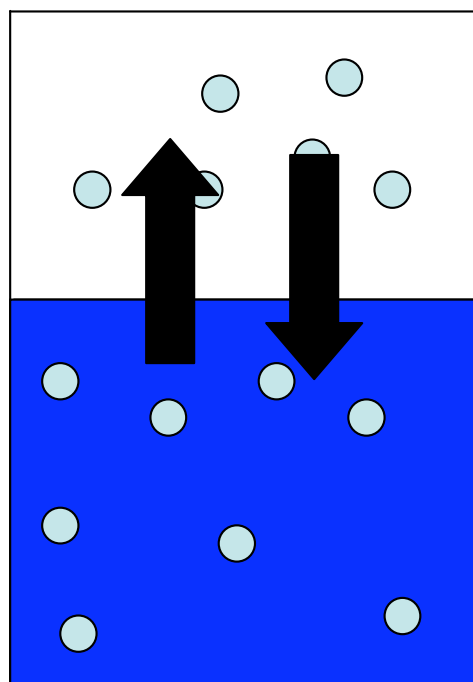


Distinzione fra EQUILIBRIO e STATO STAZIONARIO

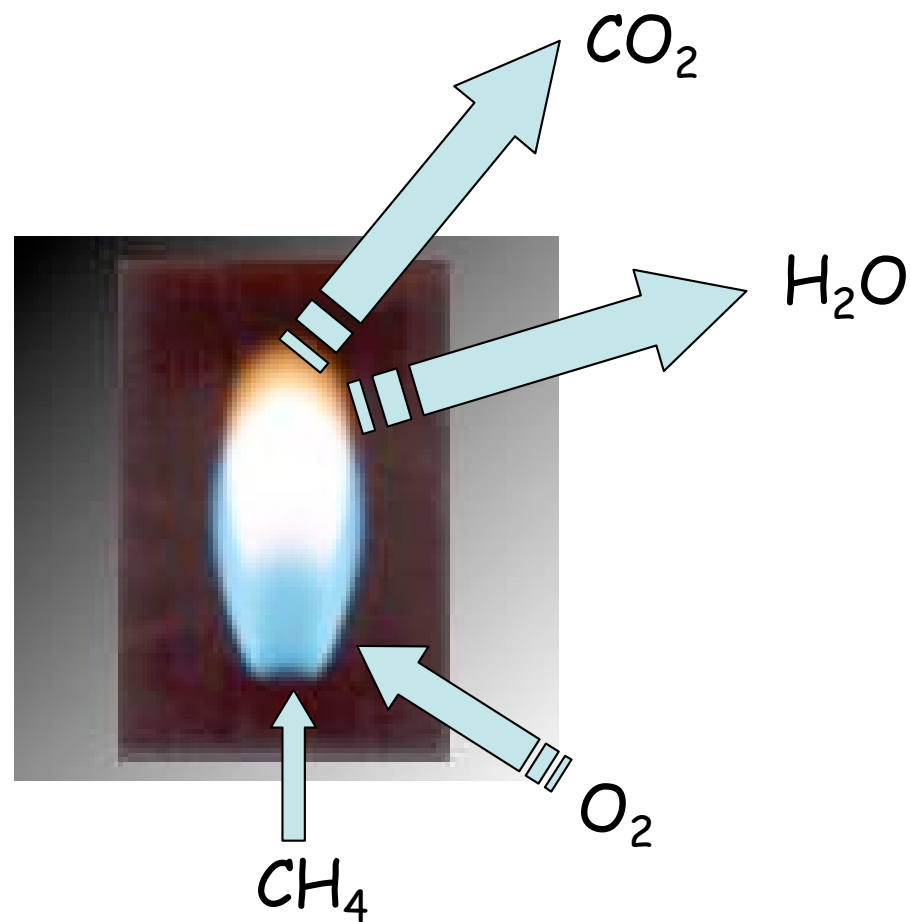
Fiamma a gas



Pressione di vapore



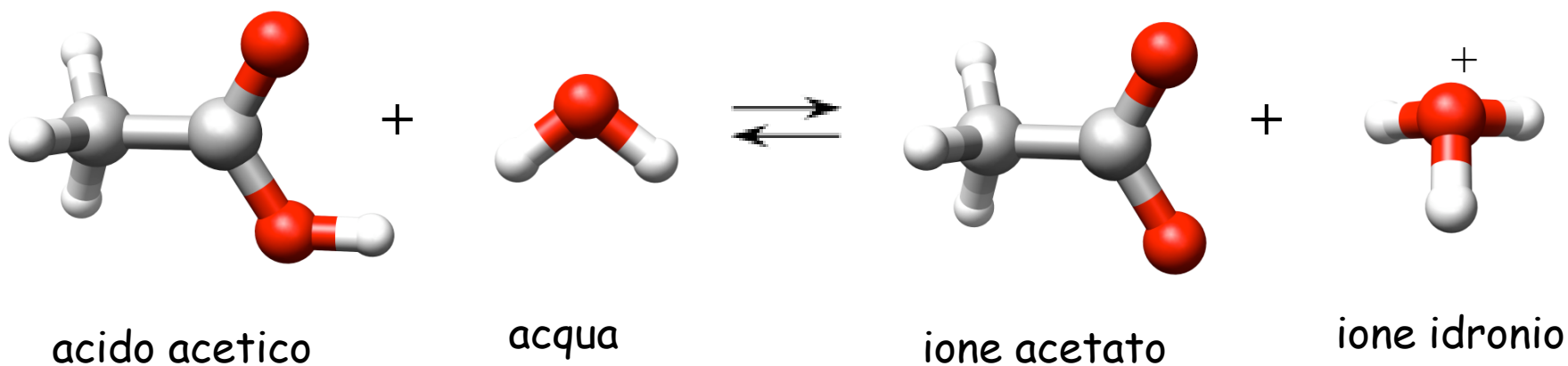
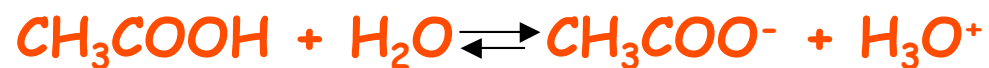
Sistema isolato



Sistema aperto

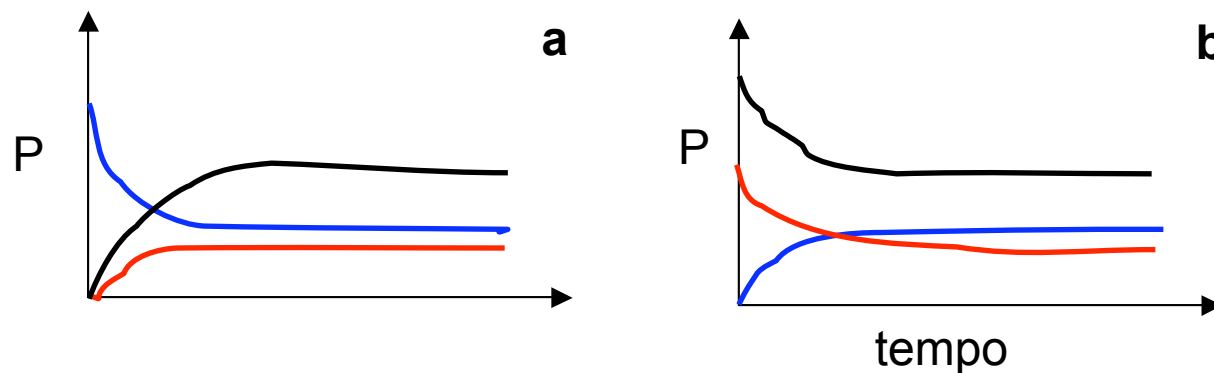
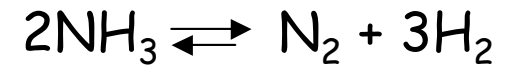
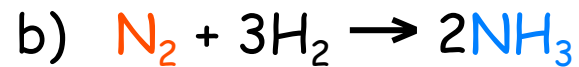
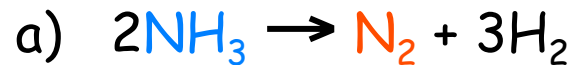
EQUILIBRIO CHIMICO

L'equilibrio chimico è lo stato dinamico di un sistema chimico caratterizzato dalla formazione dei prodotti e dei reagenti a uguale velocità.



REVERSIBILITA'

Le reazioni chimiche sono **processi reversibili**. Esistono condizioni di concentrazione, di temperatura e di pressione in cui reagenti e prodotti coesistono all'equilibrio.

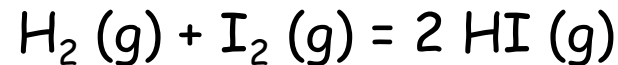


- ✓ Equilibrio dinamico ($\rightarrow = \leftarrow$)
- ✓ Stessa condizione di equilibrio sia partendo dai reagenti che dai prodotti
- ✓ Corrisponde allo stato di minima energia del sistema

La costante di equilibrio

Le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti, quando una reazione ha raggiunto l'equilibrio, sono correlate.

Nella reazione fra idrogeno e iodio molecolari:



un gran numero di esperimenti ha mostrato che all'equilibrio il rapporto fra il quadrato della concentrazione di HI e il prodotto delle concentrazioni di H₂ ed I₂, è una costante se la temperatura è costante.

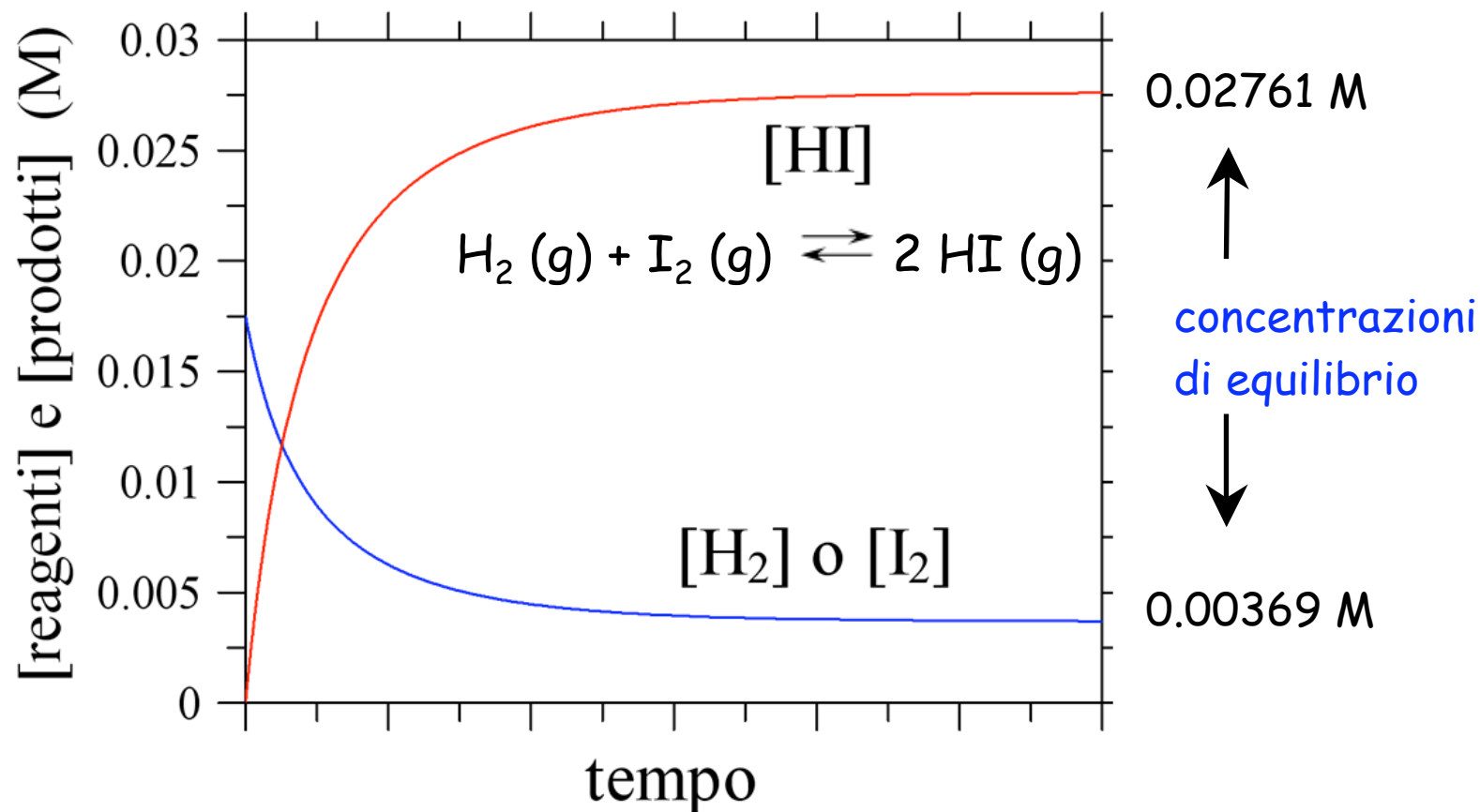
$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \text{costante (K) all'equilibrio}$$

Nota: le concentrazioni molari si indicano con le parentesi quadre [], quindi:

[HI] = la concentrazione in molarità dell'acido iodidrico

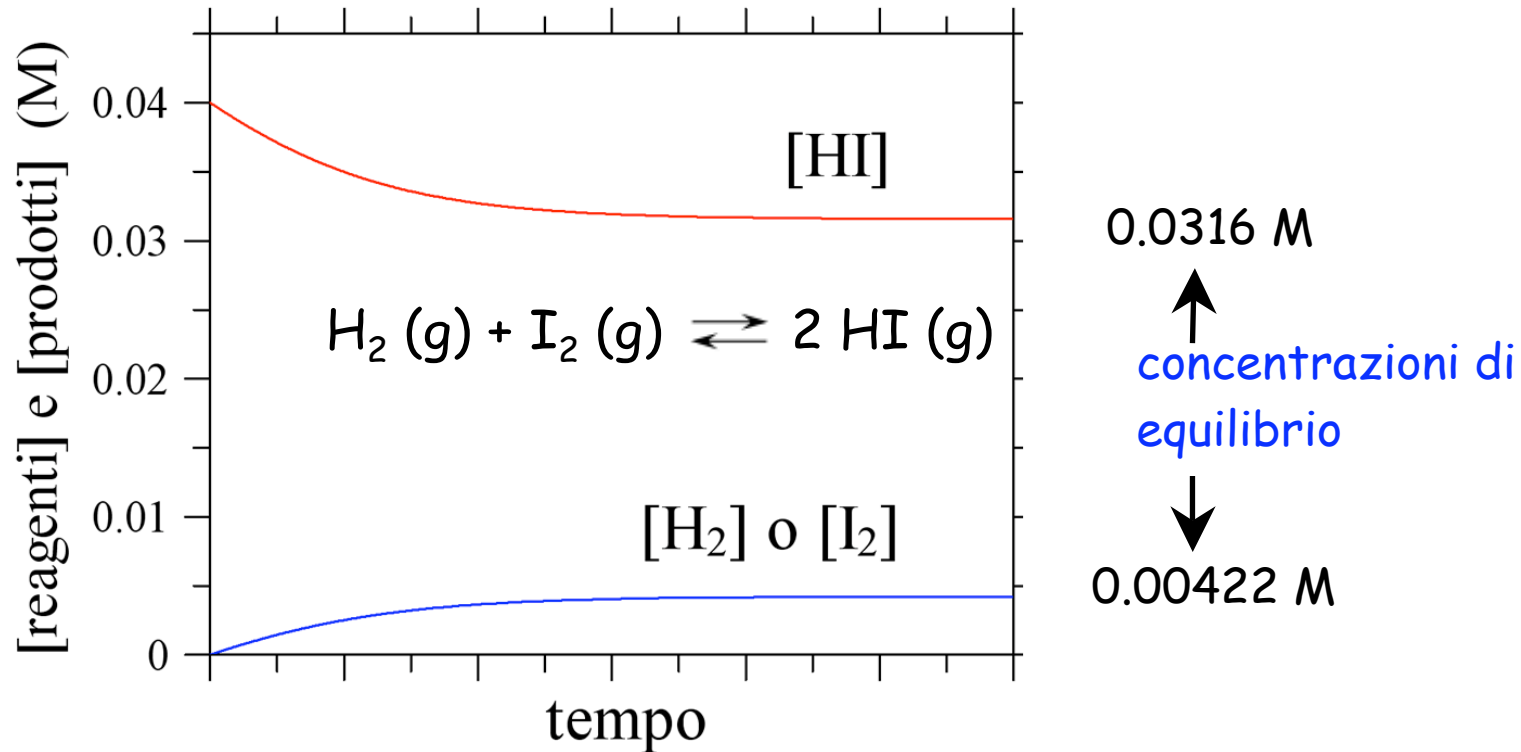
[H₂] = la concentrazione in molarità dell'idrogeno molecolare [H₂], etc.

Si supponga, per esempio che le concentrazioni di H_2 ed I_2 in un contenitore siano inizialmente 0.0175 mol/L a 425°C e che l' HI non sia presente.



$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{0.02761^2}{0.00369 \cdot 0.00369} = 56$$

Si supponga ora che l' H_2 ed I_2 non siano inizialmente presenti e che la concentrazione di HI sia 0.04 mol/L a 425°C .



$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{0.0316^2}{0.00422 \cdot 0.00422} = 56$$

Non ha importanza quanti reagenti o prodotti siano inizialmente presenti. Raggiunto l'equilibrio il rapporto delle concentrazioni rimarrà lo stesso.

COSTANTE DI EQUILIBRIO E LEGGE DI AZIONE DELLE MASSE

Poiché all'equilibrio le **concentrazioni** dei componenti sono **costanti**, sarà **costante** anche un loro **rapporto**, che esprime la **legge dell'azione di massa**.



Legge dell'azione di massa

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

La costante K_c viene chiamata **costante di equilibrio**; è una **costante termodinamica** che dipende solo dalle sostanze in equilibrio e dalla T del sistema; il simbolo "c" è dovuto al fatto che essa è espressa mediante le concentrazioni



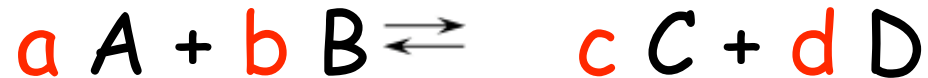
Legge dell'azione di massa

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

La K_c potrà avere delle **dimensioni**, che dipendono dalla somma algebrica degli esponenti o essere **adimensionale** se $(a+b) = (c+d)$.
(Quest'ultima condizione significa che non c'è variazione del numero di moli nel corso della reazione)

Espressione della costante di equilibrio

Per una reazione chimica generica ad una data temperatura



si può definire una **costante d'equilibrio**:

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

Nella espressione della costante di equilibrio:

- tutte le **concentrazioni** sono quelle di **equilibrio**
- le **concentrazioni dei prodotti** compaiono al **numeratore** di K e quelle dei **reagenti** al **denominatore**
- ogni concentrazione è elevata ad una **potenza** corrispondente al **coefficiente stechiometrico della corrispondente specie** nella reazione bilanciata
- solo le specie nella **stessa fase fisica** appaiono nella espressione di K
- la **dimensione** di K dipende dalla reazione



$$K_c = [\text{N}_2][\text{H}_2]^3 / [\text{NH}_3]^2$$

La grandezza della K_c sta ad indicare se la reazione è spostata verso la formazione dei prodotti o dei reagenti.

La conoscenza della K_c consente di determinare le quantità relative dei reagenti e dei prodotti presenti all'equilibrio.

La K_c , pur rappresentando la stessa situazione reale, può assumere valori diversi se scriviamo la reazione in modo diverso.

È molto importante sapere "come" è scritta la reazione, per dare il giusto valore e il giusto significato alla costante di equilibrio.



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



$$K'_c = \frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

La costante di equilibrio di una reazione scritta in un senso e quella della medesima reazione scritta in senso opposto sono l'una il reciproco dell'altra.

$$K_c = 1 / K'_c$$

EQUILIBRI ETEROGENEI

Negli equilibri in sistemi omogenei occorre tener conto di tutti i componenti, mentre nei **sistemi eterogenei** si considera che i componenti in fase condensata (solida o liquida) abbiano "concentrazione" costante (non "nulla" o eguale a 1!); perciò questa attività può venire inglobata nella K di equilibrio.

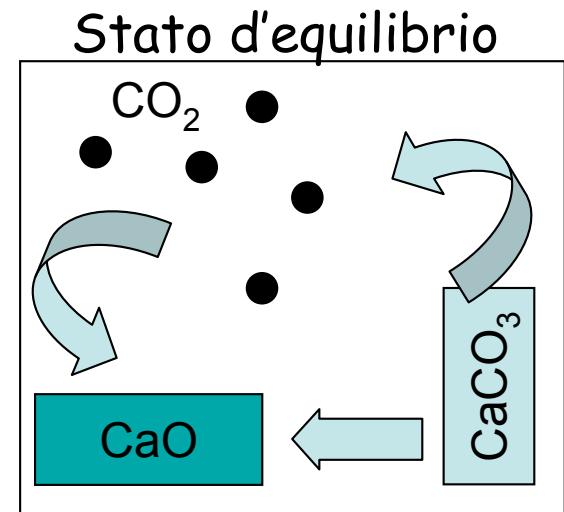


la costante K_p è semplicemente

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

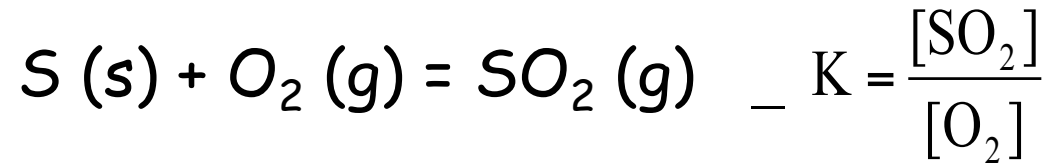
la costante K_c è semplicemente

$$K_c = [\text{CO}_2]$$



T = 800 °C, P = 190 mmHg

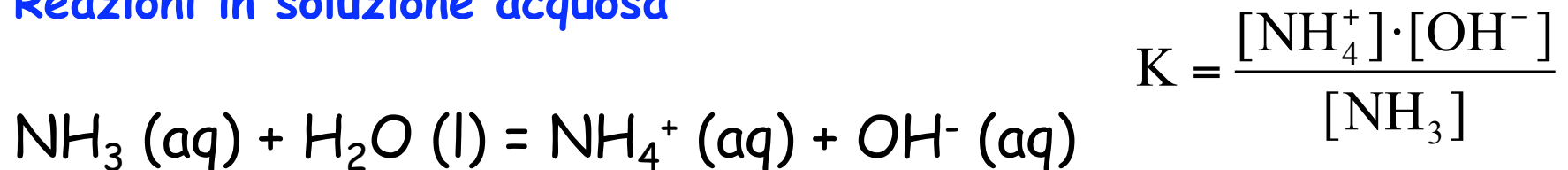
Reazioni coinvolgenti solidi (reazioni eterogenee)



La concentrazione di un solido è determinata dalla sua densità, e la **densità è costante**

In generale, la **concentrazione** di un qualunque **solido** (reagente o prodotto) in una reazione **non compare** nella **espressione** della costante di equilibrio

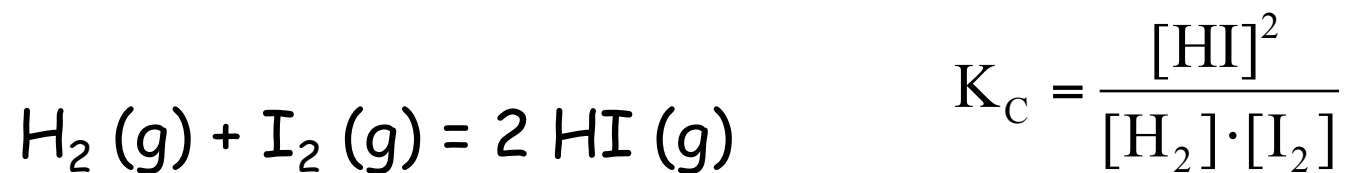
Reazioni in soluzione acquosa



la concentrazione dell'acqua (~ 55.5 M) rimane costante, e specialmente nelle soluzioni diluite

Reazioni in fase gassosa

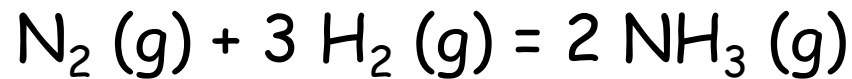
Le concentrazioni che compaiono nell'espressione della costante di equilibrio sono, di solito, date in mol/L (M), per cui la costante di equilibrio è indicata con K_C . Tuttavia, le costanti di equilibrio per reazioni che avvengono in fase gassosa possono essere espresse in termini di pressioni parziali dei reagenti e dei prodotti e la costante è detta K_P :



Dall'equazione di stato dei gas ($PV = nRT$) si ricava che $[c] = n/V = P / RT$

$$K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{P_{\text{HI}}}{RT}\right)^2}{\frac{P_{\text{H}_2}}{RT} \cdot \frac{P_{\text{I}_2}}{RT}} = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = K_P$$

Il risultato $K_p = K_c$ non è generale e vale solo nel caso che la costante di equilibrio sia adimensionale. Es. nella reazione di sintesi dell'ammoniaca:



$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{RT}\right)^2}{\frac{P_{\text{N}_2}}{RT} \cdot \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{RT}\right)^3} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{1}{(RT)^2} \quad - \quad K_P = K_C (RT)^2$$

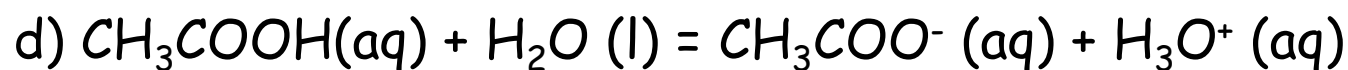
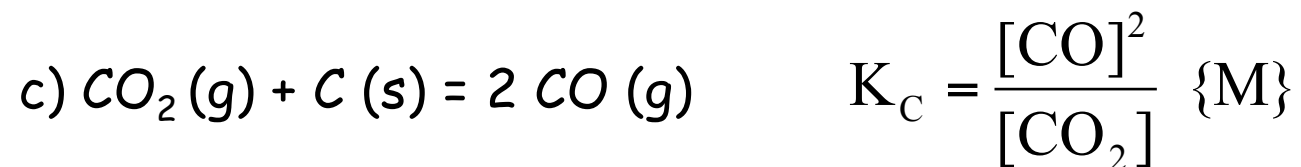
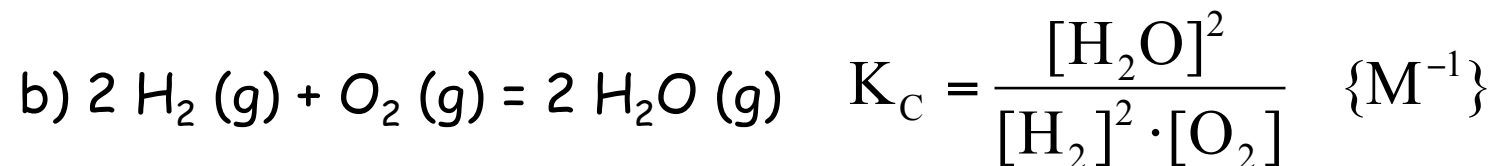
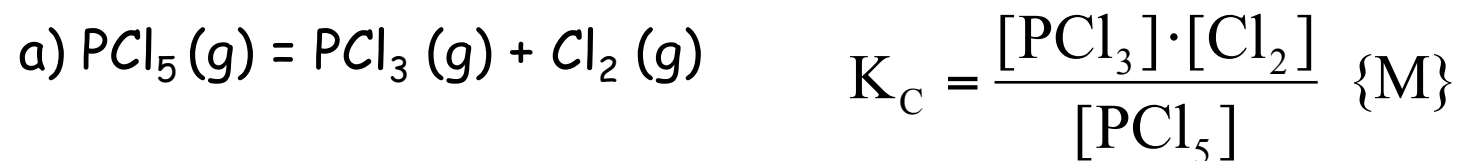
Nel caso generale della reazione: $a A + b B = c C + d D$

$$K_C = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \cdot (RT)^{a+b-c-d} = K_P \cdot (RT)^{a+b-c-d}$$

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

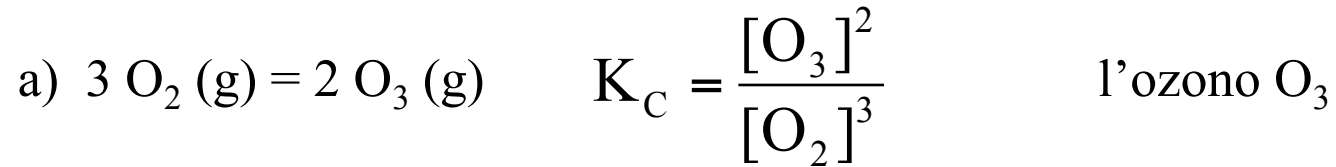
dove $\Delta n = c + d - a - b$

Esempio 1: Scrivere l'espressione della costante di equilibrio per ciascuna delle seguenti reazioni indicando le unità di misura:

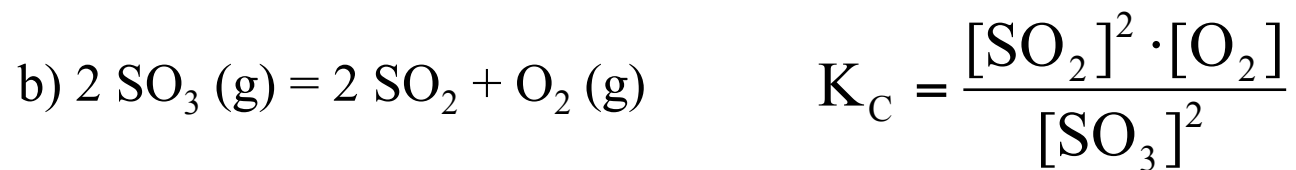


$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \{\text{M}\}$$

Esempio 2: Scrivere l'espressione della costante di equilibrio K_C per ciascuna delle seguenti reazioni. Quale relazione vi è fra K_p e K_C ?



dato che $K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$ e $\Delta n = 2 - 3 = -1$ $K_p = \frac{K_C}{RT}$

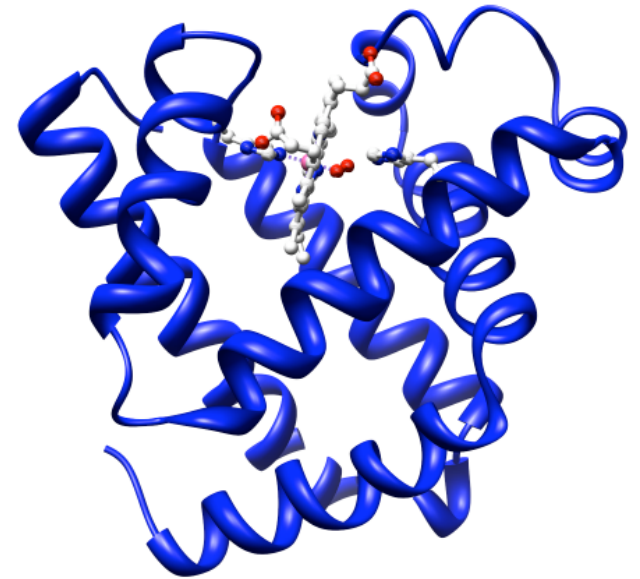


dato che $K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$ e $\Delta n = 3 - 2 = 1$ $K_p = K_C RT$

Esempio 3: La mioglobina è una proteina che lega l'O₂ secondo la reazione:



All'equilibrio: [Mb] = 3.2 mM, [O₂] = 1.4 mM e [MbO₂] = 0.896 mM. Si calcoli il valore della costante di equilibrio K_C.



$$K_C = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0.896}{3.2 \cdot 1.4} = 0.2 \mu\text{M}^{-1} \equiv 2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$$

Esempio 4: La reazione $\text{PCl}_5 (\text{g}) = \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ è stata esaminata a $250\text{ }^\circ\text{C}$. All'equilibrio: $[\text{PCl}_5] = 4.2 \times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{PCl}_3] = 1.3 \times 10^{-2}\text{ M}$ e $[\text{Cl}_2] = 3.9 \times 10^{-3}\text{ M}$. Calcolare la K_C e K_P della reazione.

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{1.3 \cdot 10^{-2} \cdot 3.9 \cdot 10^{-3}}{4.2 \cdot 10^{-5}} = 1.21\text{ M}$$

dato che $K_P = K_C \cdot (\text{RT})^{\Delta n}$ e $\Delta n = 2 - 1 = 1$

$$K_P = K_C \text{RT} = 1.21 \cdot 0.082 \cdot (273.15 + 250) = 51.8\text{ atm}$$

La costante di equilibrio di una reazione chimica è un parametro molto utile:

- se il rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti **corrisponde** al valore della costante di equilibrio, il sistema è all'equilibrio. Se ha un valore diverso, il sistema non è all'equilibrio ed è **possibile prevedere in quale direzione la reazione procederà per raggiungere l'equilibrio**
- Il valore di una costante di equilibrio indica se **una reazione è spostata verso i prodotti o verso i reagenti**
- Se sono note le concentrazioni all'equilibrio di alcune specie coinvolte nella reazione, **le concentrazioni di equilibrio** delle altre specie possono essere **calcolate dall'espressione di K**
- Se le concentrazioni iniziali e il valore di K sono noti, è possibile **calcolare le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti all'equilibrio.**