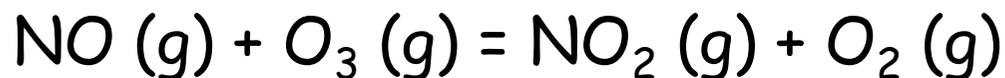


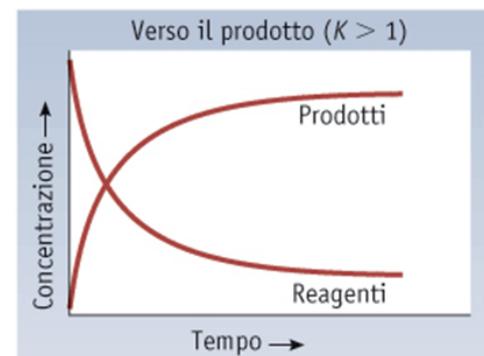
La costante di equilibrio di una reazione chimica è un parametro molto utile:

- 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.**

$K \gg 1$: la reazione è spostata a destra. All'equilibrio le concentrazioni dei prodotti sono più grandi delle concentrazioni dei reagenti.

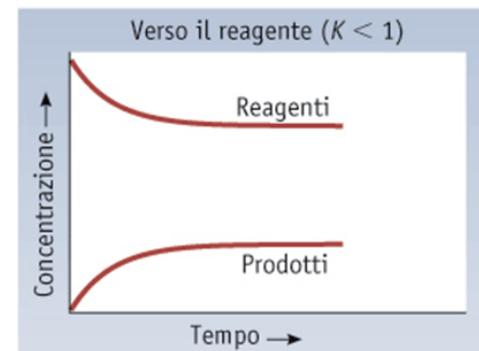
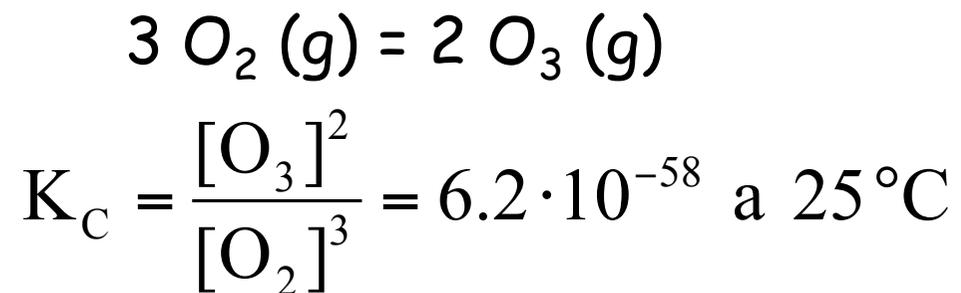


$$K_C = \frac{[\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]} = 6 \cdot 10^{34} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$



Il valore molto grande di K indica che all'equilibrio $[\text{NO}_2][\text{O}_2] \gg [\text{NO}][\text{O}_2]$

$K \ll 1$: la reazione è spostata a sinistra. All'equilibrio le concentrazioni dei reagenti sono più grandi delle concentrazioni dei prodotti.



Il valore molto piccolo di K indica che all'equilibrio $[\text{O}_3]^2 \ll [\text{O}_2]^3$

Valori di costanti di equilibrio per alcune reazioni

reazione	K_C a 25 °C	reazione spostata verso
reazioni di combinazione di non metalli		
$S (s) + O_2 (g) = SO_2 (g)$	$4.2 \cdot 10^{52} M^{-1}$	$K > 1$, prodotti
$2 H_2 (g) + O_2 (g) = 2 H_2O (g)$	$3.1 \cdot 10^{81} M^{-1}$	$K > 1$, prodotti
$N_2 (g) + 3 H_2 (g) = 2 NH_3 (g)$	$3.5 \cdot 10^8 M^{-2}$	$K > 1$, prodotti
$N_2 (g) + O_2 (g) = 2 NO (g)$	$4.2 \cdot 10^{-3} *$	$K < 1$, reagenti
reazioni di ionizzazione di acidi e basi deboli		
$HCO_2H (aq) + H_2O (l) = HCO_2^- (aq) + H_3O^+ (aq)$	$1.8 \cdot 10^{-4} M$	$K < 1$, reagenti
$CH_3CO_2H (aq) + H_2O (l) = CH_3CO_2^- (aq) + H_3O^+ (aq)$	$1.8 \cdot 10^{-5} M$	$K < 1$, reagenti
$H_2CO_3 (aq) + H_2O (l) = HCO_3^- (aq) + H_3O^+ (aq)$	$4.2 \cdot 10^{-7} M$	$K < 1$, reagenti
$NH_3 (aq) + H_2O (l) = NH_4^+ (aq) + OH^- (aq)$	$1.8 \cdot 10^{-5} M$	$K < 1$, reagenti

* a 2300 K

Il quoziente di reazione Q

La costante di equilibrio K ha un valore numerico ben definito quando reagenti e prodotti sono all'equilibrio. Quando reagenti e prodotti non sono all'equilibrio è utile calcolare il **quoziente di reazione**



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

Le concentrazioni dei reagenti nell'espressione di Q sono quelle presente nel sistema **in qualunque momento dall'inizio della reazione fino al raggiungimento dell'equilibrio**, quando $Q = K$. La conoscenza di Q è utile per 2 motivi:

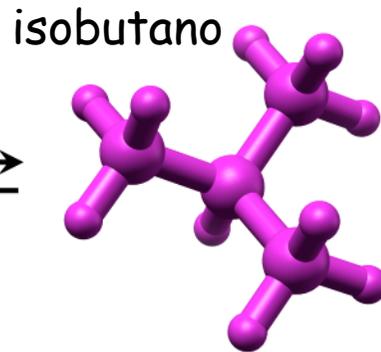
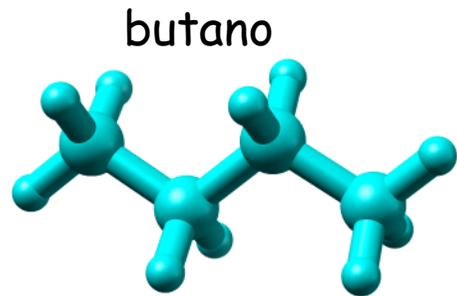
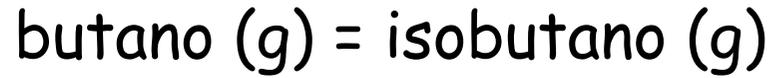
1)permette di stabilire se il sistema è all'equilibrio ($Q = K$) o meno ($Q \neq K$)

2)consente di prevedere, dal confronto di Q e K, in quale direzione la reazione evolverà per raggiungere l'equilibrio.

Se $Q < K$, l'equilibrio verrà raggiunto trasformando parte dei reagenti in prodotti

Se $Q > K$, l'equilibrio verrà raggiunto trasformando parte dei prodotti nei reagenti

Nella reazione di isomerizzazione del butano (C_4H_{10}) ad isobutano (C_4H_{10}) a 298 K:

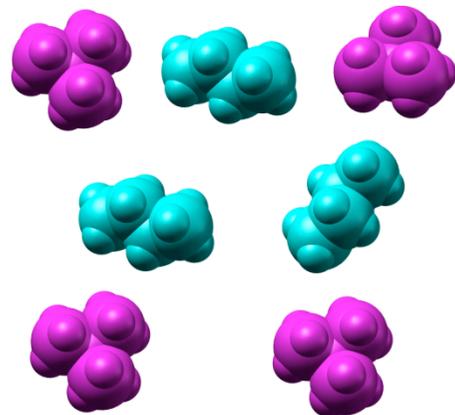


$$K = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]} = 2.5$$

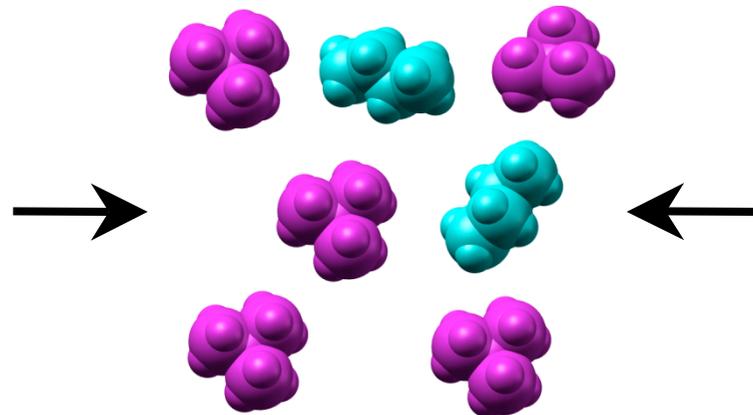
$$Q = \frac{4}{3} = 1.3 < K$$

$$Q = \frac{5}{2} = 2.5 = K$$

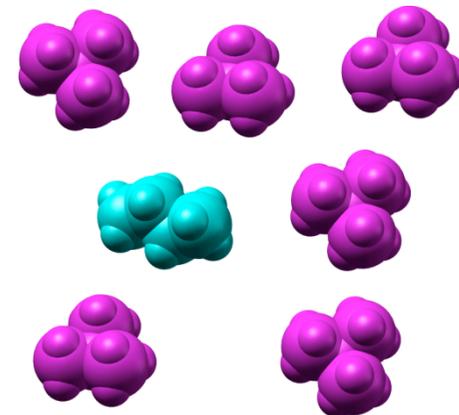
$$Q = \frac{6}{1} = 6 > K$$



non all'equilibrio



all'equilibrio



non all'equilibrio

Esempio 5: A 2000 K, la costante di equilibrio per la reazione

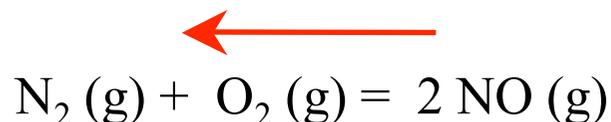


vale $K = 4.0 \times 10^{-4}$. Se $[\text{N}_2] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 0.25 \text{ M}$ e $[\text{NO}] = 0.042 \text{ M}$, si stabilisca se la miscela è all'equilibrio. Se la reazione non è all'equilibrio, in quale direzione procederà per ripristinare l'equilibrio?

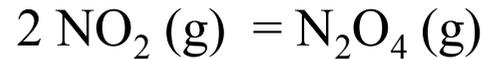
$$Q = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{0.042^2}{0.5 \cdot 0.25} = 1.41 \cdot 10^{-3} > K$$

La reazione non è all'equilibrio dato che $Q > K$.

Il nuovo equilibrio può essere raggiunto convertendo molecole di NO nei reagenti N_2 e O_2 .



Esempio 6: A 298 K, la costante di equilibrio per la reazione

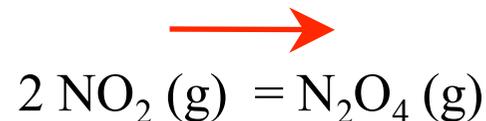


vale $K = 170$. Se $[\text{NO}_2] = 0.015 \text{ M}$ e $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.025 \text{ M}$, si stabilisca se la miscela è all'equilibrio. Se la reazione non è all'equilibrio, in quale direzione procederà per ripristinare l'equilibrio?

$$Q = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0.025}{0.015^2} = 111.1 < K$$

La reazione non è all'equilibrio dato che $Q < K$.

Il nuovo equilibrio può essere raggiunto convertendo molecole di NO_2 nel prodotto N_2O_4 .



Calcolo della costante di equilibrio

Se sono note le concentrazioni all'equilibrio di alcune specie coinvolte nella reazione, **le concentrazioni di equilibrio** delle altre specie possono essere **calcolate dall'equazione chimica bilanciata**.

Es. Se nella reazione in fase gassosa a 1000 K $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{SO}_3 (\text{g})$

abbiamo inizialmente 1 mol/L di SO_2 e 1 mol/L di O_2 , e se si formano 0.925 mol/L di SO_3 , si calcolino le concentrazioni di equilibrio delle altre specie e la costante di equilibrio K_C .

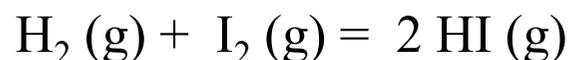
equazione	$2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{SO}_3 (\text{g})$		
concentrazioni iniziali (M)	1.0	1.0	0
variazione (M)	-0.925	-0.925 / 2	+0.925
concentrazioni all'equilibrio (M)	0.075	0.5375	0.925

$$K_C = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0.925^2}{0.075^2 \cdot 0.5375} = 283 \text{ M}^{-1}$$

Uso della costante di equilibrio

In molti casi il valore di K e le concentrazioni iniziali di reagenti sono note ed occorre calcolare le quantità delle specie chimiche all'equilibrio.

Es. La costante di equilibrio per la reazione



è stata determinata a 425 °C e vale $K = 55.64$. Se in un recipiente da 0.5 L sono mescolate 1.0 moli di H_2 e 1.0 moli di I_2 a 425 °C, quali saranno le concentrazioni di equilibrio di H_2 , I_2 e HI?

$$K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = 56.64$$

equazione	$\text{H}_2 (\text{g})$	+	$\text{I}_2 (\text{g})$	=	$2 \text{HI} (\text{g})$
concentrazioni iniziali (M)	$1.0 / 0.5 = 2$		$1.0 / 0.5 = 2$		0
variazione (M)	?		?		?
concentrazioni all'equilibrio (M)	?		?		?

Se x moli di H_2 e I_2 reagiscono, si formeranno $2x$ moli di HI:

equazione	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	=	$2 HI(g)$
concentrazioni iniziali (M)	$1.0 / 0.5 = 2$		$1.0 / 0.5 = 2$		0
variazione (M)	$-x$		$-x$		$+2x$
concentrazioni all'equilibrio (M)	$2-x$		$2-x$		$2x$

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(2x)^2}{(2-x) \cdot (2-x)} \rightarrow (K-4)x^2 - 4Kx + 4K = 0$$

$$x = \frac{2K - 4\sqrt{K}}{K - 4} = \frac{2 \cdot 55.64 - 4\sqrt{55.64}}{55.64 - 4} = 1.577 \text{ M}$$

Le concentrazioni di equilibrio sono quindi: $[H_2] = [I_2] = 2 - 1.577 = 0.423 \text{ M}$
e $[HI] = 3.154 \text{ M}$.

La perturbazione di un equilibrio chimico: il principio di Le Chatelier



H. L. Le Chatelier
1850-1936)

L'equilibrio tra reagenti e prodotti può essere perturbato in 3 modi:

- cambiando la **temperatura**
- cambiando la **concentrazione** di un reagente o di un prodotto
- cambiando il **volume** (per reazioni in fase gassosa)

Principio di Le Chatelier (o dell'equilibrio mobile): un cambiamento di uno qualsiasi dei fattori che determinano la condizione di equilibrio in un sistema indurrà una trasformazione tale da riportare il sistema all'equilibrio.



Effetti delle perturbazioni sulla composizione di equilibrio

perturbazione	cambiamento quando il sistema torna in equilibrio	effetto sull'equilibrio	effetto sulla K
reazioni coinvolgenti solidi, liquidi e gas			
aumento di T ($\Delta T > 0$)	energia termica è consumata dal sistema	spostamento nella direzione endotermica	cambiamento
diminuzione di T ($\Delta T < 0$)	energia termica è prodotta dal sistema	spostamento nella direzione esotermica	cambiamento
aggiunta di reagenti	il reagente aggiunto è consumato in parte	aumenta la [prodotti]	nessun cambiamento
aggiunta di prodotti	il prodotto aggiunto è consumato in parte	aumenta la [reagenti]	nessun cambiamento
reazioni coinvolgenti gas			
diminuzione di V e aumento di P	diminuzione della pressione	la composizione cambia per ridurre il numero totale di molecole	nessun cambiamento
aumento di V e diminuzione di P	aumento della pressione	la composizione cambia per aumentare il numero totale di molecole	nessun cambiamento

Reazioni esotermiche ed endotermiche: la dissoluzione di elettroliti forti in H₂O



una reazione esotermica



$$\Delta H_{\text{sol}} = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} < 0 = -44.4 \text{ kJ/mol}$$



una reazione endotermica



$$\Delta H_{\text{sol}} = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} > 0 = +25.7 \text{ kJ/mol}$$

Effetto della variazione di temperatura sulla composizione di equilibrio

Si può fare una **previsione qualitativa** sull'effetto di un **cambiamento della temperatura** sull'equilibrio di una reazione chimica a seconda se la reazione è **esotermica** o **endotermica**. Il **valore numerico della costante di equilibrio cambia**.

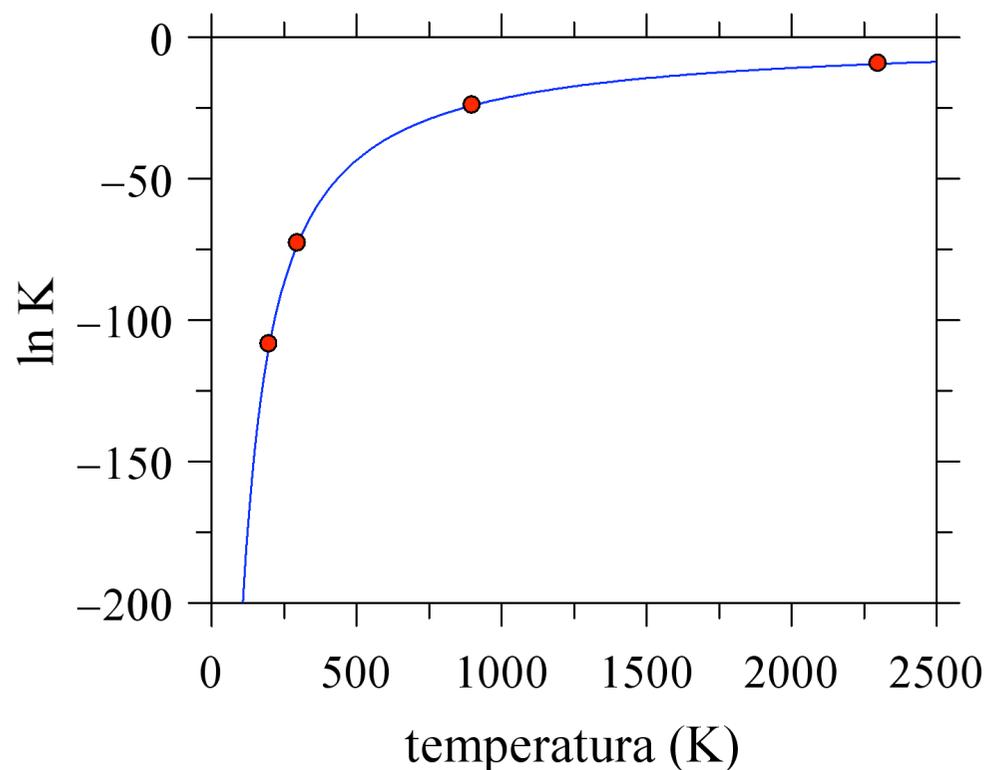


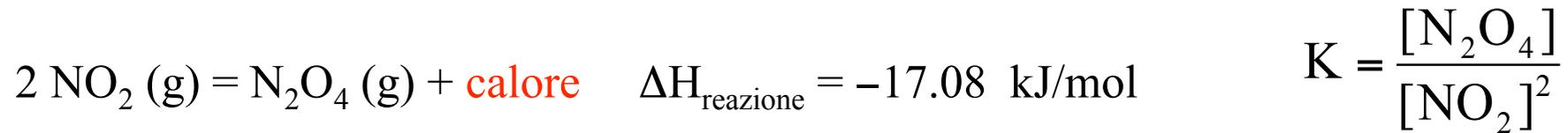
La reazione è **endotermica**, cioè è necessario **fornire calore** perché avvenga.

T (K)	K	ln(K)
200	6.77×10^{-48}	-108.61
298	2.20×10^{-32}	-72.89
900	3.30×10^{-11}	-24.13
2300	7.91×10^{-5}	-9.44

equazione di
van't Hoff

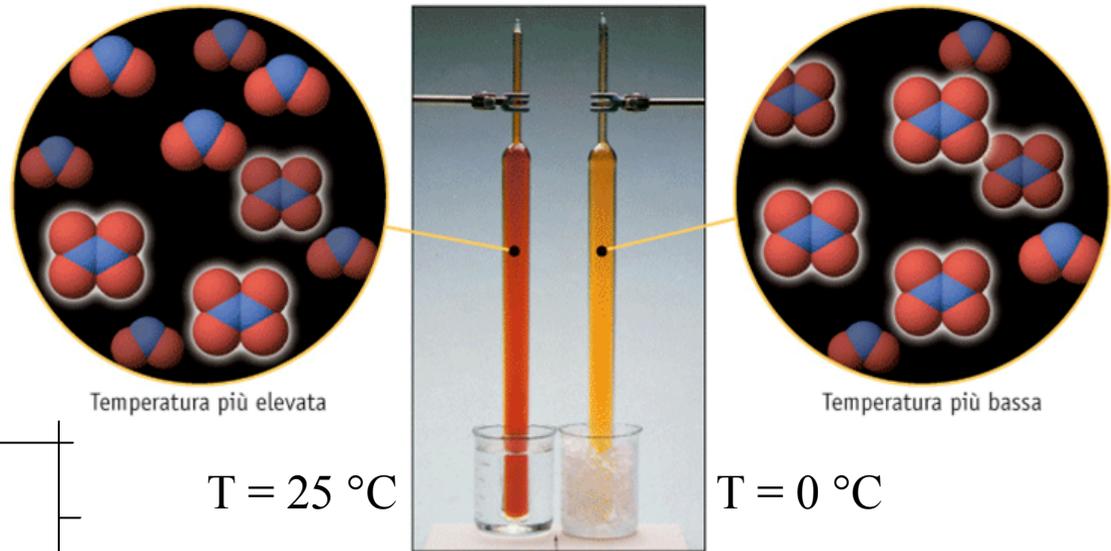
$$\ln K = -\frac{\Delta H_{\text{reazione}}}{RT}$$





La reazione è **esotermica**, cioè è necessario **sottrarre calore** perché avvenga.

T (K)	K	ln(K)
273	1853.3	7.52
298	246.5	5.51

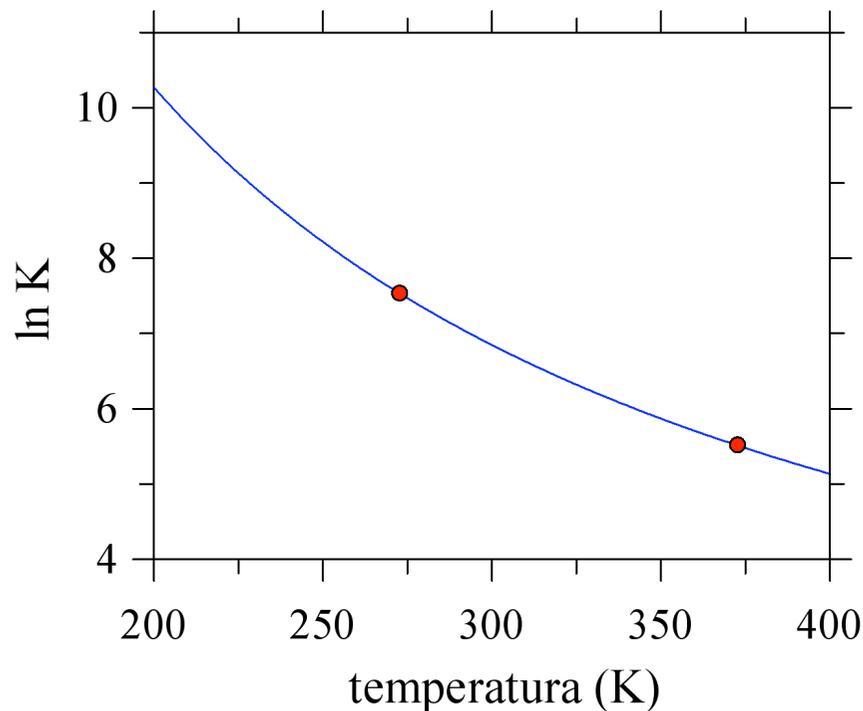


T = 25 °C

T = 0 °C

NO₂ è marrone mentre
N₂O₄ è incolore

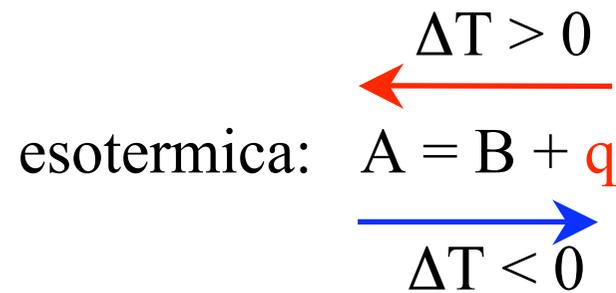
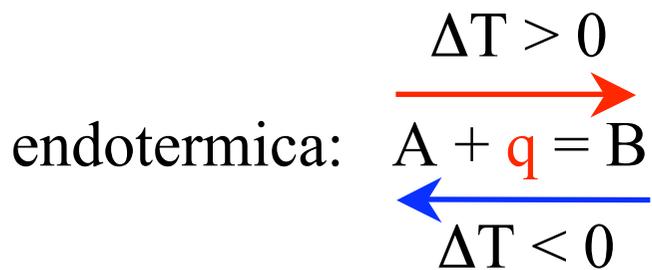
quando la temperatura di un sistema all'equilibrio aumenta, l'equilibrio si sposterà nella direzione che assorbe calore, ovvero nella reazione endotermica



Riassumendo

- quando la **temperatura** di un sistema all'equilibrio **aumenta**, si sposterà nella direzione che **assorbe calore**, ovvero nella **direzione endotermica**
- quando la **temperatura** di un sistema all'equilibrio **diminuisce**, si sposterà nella direzione che **rilascia calore**, ovvero nella **direzione esotermica**
- cambiando la temperatura, cambia la composizione all'equilibrio e cambierà anche il valore di K

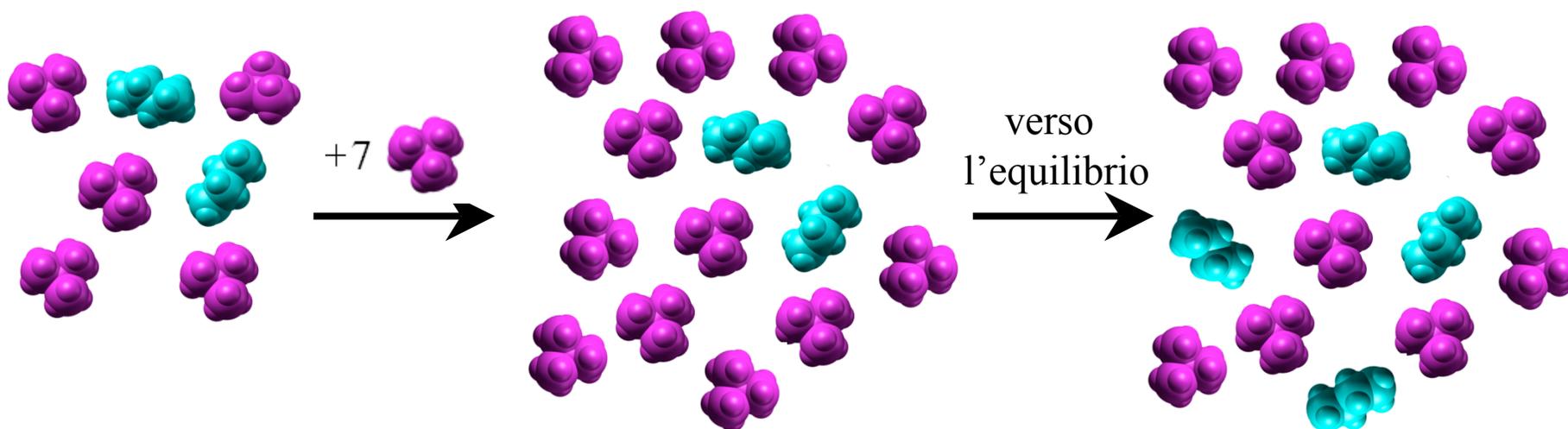
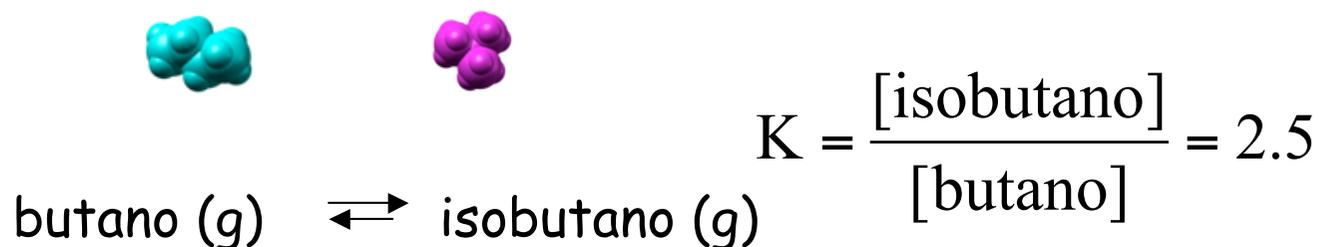
È possibile considerare il calore **q** come un "reagente" o un "prodotto".



Effetto dell'aggiunta o della rimozione di un reagente o di un prodotto

Se la **concentrazione** di un reagente o di un prodotto viene **modificata** rispetto al valore di equilibrio, ad una data temperatura, la **reazione si sposta verso una nuova condizione di equilibrio** in cui il **quoziente di reazione è ancora uguale a K**

Nella reazione di isomerizzazione del butano (C_4H_{10}) ad isobutano (C_4H_{10}) a 298 K:



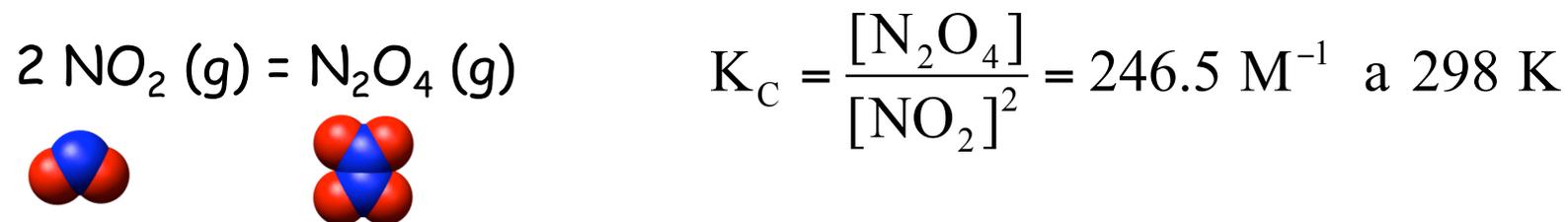
$$Q = 5 / 2 = K$$

$$Q = 12 / 2 > K$$

$$Q = 10 / 4 = K$$

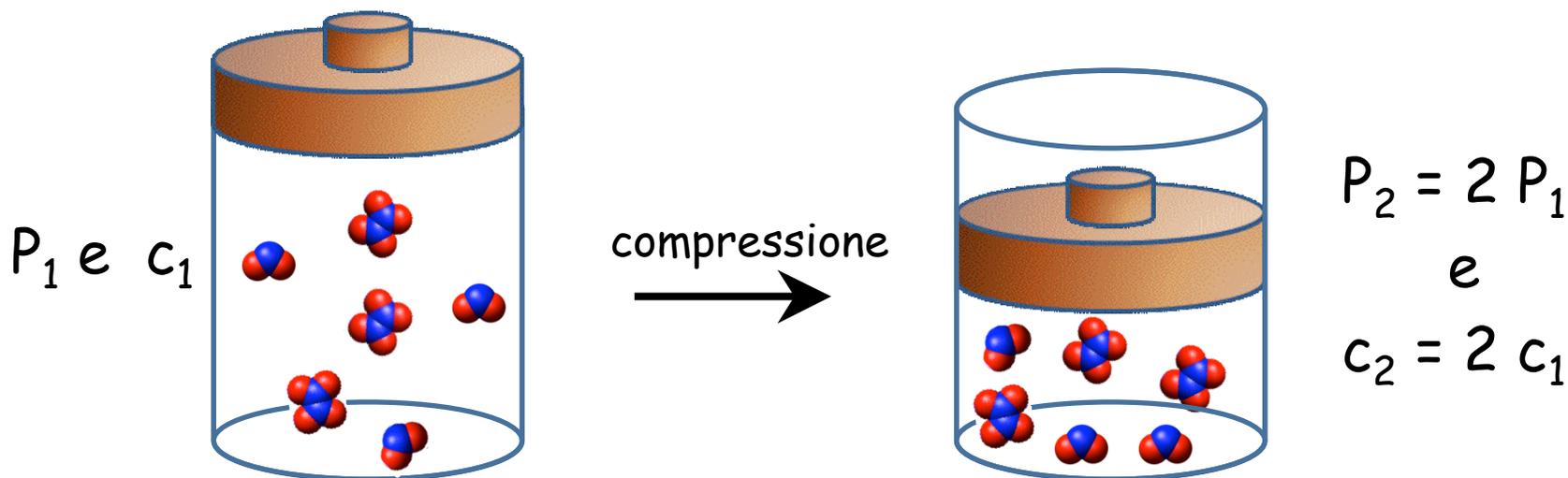
Effetto delle variazioni di volume sugli equilibri in fase gassosa

In un equilibrio che coinvolge dei gas, che cosa accade alle **concentrazioni** o alle **pressioni parziali** se le **dimensioni del recipiente** vengono modificate?



Cosa accade a questo equilibrio se il volume del recipiente è improvvisamente dimezzato a temperatura costante?

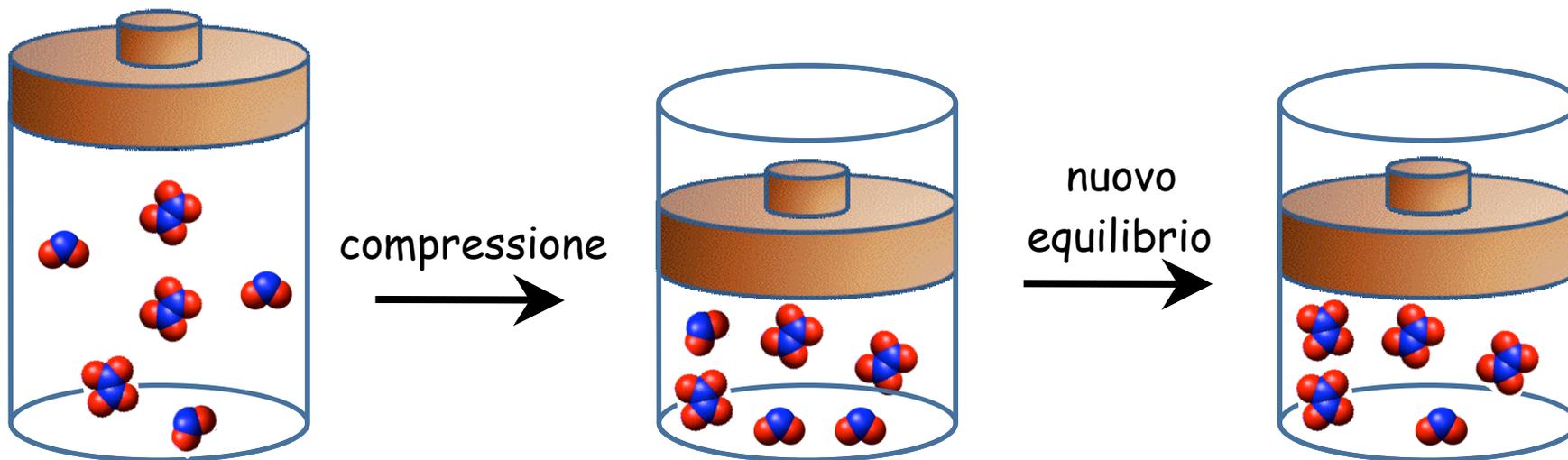
Per la legge di Boyle la **pressione raddoppia** ($P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$, con $V_2 = V_1 / 2$) e anche le **concentrazioni**, quindi, **raddoppiano** ($c = n / V = P / (RT)$)



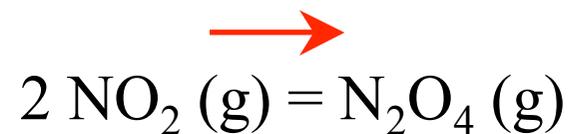
Supponiamo di avere una **miscela di equilibrio** contenente 0.2 mol di NO_2 e 9.86 mol di N_2O_4 in 1 L. Dopo la compressione che dimezza il volume iniziale e **raddoppia le concentrazioni**:

$$Q = \frac{2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_4]}{(2 \cdot [\text{NO}_2])^2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{2 \cdot [\text{NO}_2]^2} = 123.25 \text{ M}^{-1} < K_c \quad 2 \text{ NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$$

Poiché $Q < K$, la quantità di **prodotto deve aumentare** a spese del **reagente** affinché l'equilibrio si ristabilisca. Ad equilibrio raggiunto il numero **totale** di molecole è diminuito.



equazione	$2 \text{NO}_2 (\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$	
concentrazioni iniziali (M)	0.2 / 1	9.86 / 1
concentrazioni dopo la compressione (M)	$0.2 / 0.5 = 0.4$	$9.86 / 0.5 = 19.72$
variazione (M)	-x	+x / 2
concentrazioni all'equilibrio (M)	$0.4 - x$	$19.72 + x/2$



$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{19.72 + \frac{x}{2}}{(0.4 - x)^2} = 246.5 \text{ M}^{-1} \rightarrow x = 0.1167 \text{ M}$$

Le concentrazioni al nuovo equilibrio sono:

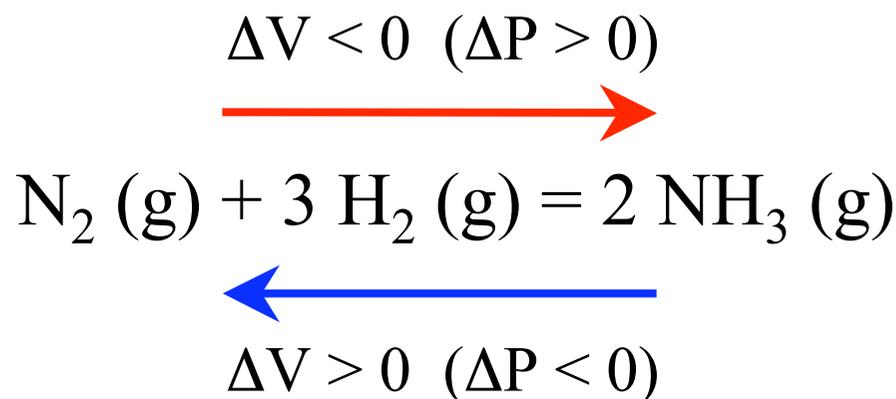
$$[\text{NO}_2] = 0.4 - 0.1167 = 0.2833 \text{ M} \text{ e } [\text{N}_2\text{O}_4] = 19.72 + 0.1167/2 = 19.78 \text{ M}$$

Numero di molecole **prima** della compressione = $(0.2 + 9.86) \times 1 = 10.06$

Numero di molecole **dopo** la compressione e all'equilibrio = $(0.2833 + 19.78) \times 0.5 = 10.03$

Riassumendo

- per una reazione che coinvolga gas, la **perturbazione** prodotta da una **diminuzione di volume** (o aumento di pressione) è controbilanciata da uno **spostamento** dell'equilibrio nella **direzione** che comporti un **minor numero di molecole di gas**
- un **aumento di volume** (o diminuzione di pressione) produce invece un effetto opposto: l'equilibrio si sposta nella **direzione** che comporti un **maggior numero di molecole di gas**
- per una reazione in cui non vi è un **cambiamento del numero di molecole** (es. $A + B = 2 C$), un **cambiamento di volume** (o di pressione) **non può perturbare l'equilibrio**



EQUILIBRIO E GRADO DI DISSOCIAZIONE



$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{x^2}{1-x}$$

Se abbiamo 1 mole di PCl_5 e questo, ad una certa T , ha grado di dissociazione $x = 30\%$ ($= 0,3$), all'equilibrio si avrà

0,3 (x) n di PCl_3 ;

0,3 (x) n di Cl_2 ;

0,7 (1-x) n di PCl_5

$$K = (0,3)^2 / 0,7$$

EQUILIBRIO E GRADO DI DISSOCIAZIONE



$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{x^2}{1-x}$$

Se abbiamo 1 mole di PCl_5 e questo, ad una certa T , ha grado di dissociazione $x = 30\%$ ($= 0,3$), all'equilibrio si avrà

0,3 (x) n di PCl_3 ;

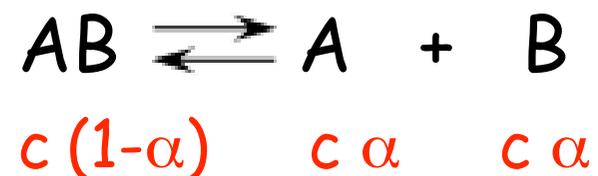
0,3 (x) n di Cl_2 ;

0,7 (1-x) n di PCl_5

$$K = (0,3)^2 / 0,7$$

Legge di Ostwald (delle diluizioni)

Dato un equilibrio di dissociazione e c è la concentrazione iniziale:

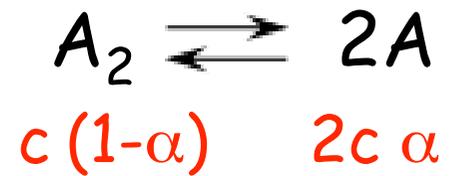


$$\text{Quindi } K_c = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Se $\alpha \ll 1$ allora $1-\alpha$ può essere approssimato $=1$

$$K_c = c\alpha^2$$

A seconda degli equilibri la legge di Ostwald può essere espressa diversamente:



$$\text{In questo caso } K_c = \frac{4c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{4c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

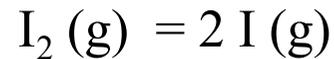
Perché Legge di Ostwald o delle diluizioni?

La relazione spiega perché all'aumentare della diluizione (=diminuisce la concentrazione analitica) aumenta il grado di dissociazione.

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

In questo modo K_c rimane costante.

Esempio 8: La costante di equilibrio per la dissociazione dello iodio molecolare a 1000 °C



vale $K = 0.00376 \text{ M}$. Come è composta la miscela di equilibrio se inizialmente sono presenti 0.105 moli di I_2 in 12.3 L a 1000 °C?

equazione	$\text{I}_2 (\text{g}) = 2 \text{I} (\text{g})$	
concentrazioni iniziali (M)	$0.105 / 12.3 = 0.0085$	0
variazione (M)	-x	+2x
concentrazioni all'equilibrio (M)	$0.0085 - x$	2x

Se c è la concentrazione iniziale di I_2 , $c = 0.105 / 12.3 = 0.0085 \text{ M}$

$$K = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(c - x)}$$

$$4x^2 + Kx - Kc = 0$$

$$x = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 16Kc}}{8} = \frac{-0.00376 + \sqrt{0.00376^2 + 16 \cdot 0.00376 \cdot 0.0085}}{8} = 0.0024 \text{ M}$$

All'equilibrio: $[\text{I}_2] = 0.0085 - 0.0024 = 0.0061 \text{ M}$ e $[\text{I}] = 2x = 0.0048 \text{ M}$