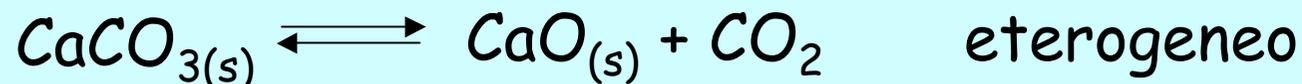


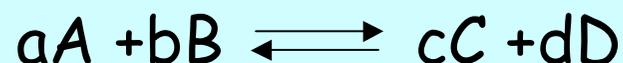
-LEGGE DI AZIONE DELLE MASSE-

STATO DI EQUILIBRIO: in un sistema chiuso a temperatura uniforme si instaura uno stato di equilibrio quando le proprietà macroscopiche (P,V, concentrazioni,...) sono costanti.

REVERSIBILITA' dell'equilibrio chimico



-COSTANTE DI EQUILIBRIO-



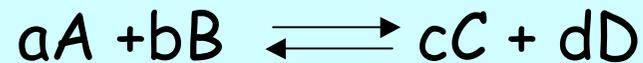
$$K_e = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Per ogni sistema all'equilibrio, ad una data temperatura, il prodotto delle concentrazioni dei prodotti della reazione diviso il prodotto delle concentrazioni dei reagenti, ciascuna specie elevata ad una potenza uguale al rispettivo coefficiente stechiometrico, è costante.

In caso di equilibri in fase gassosa la costante di equilibrio si può esprimere anziché in funzione delle concentrazioni molari, in funzione delle pressioni parziali.

$$K_p = \frac{P_C \times P_D}{P_A \times P_B}$$

-RELAZIONE FRA K_c E K_p -



La conversione fra K_c e K_p si ricava dall'equazione di stato dei gas ideali

$$PV=nRT$$

$$P=CRT$$

$$K_p = K_c (RT)^{(c+d-a-b)}$$

Quando non si ha variazione del numero di moli, cioè quando $(c+d-a-b)=0$, la costante di equilibrio è un numero puro indipendente dalle unità di misura usate per le concentrazioni e quindi risulta:

$$K_p = K_c$$

-SIGNIFICATO FISICO DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO-

$K > 1$ Reazione spostata verso destra

$K = 1$ Uguale concentrazione dei prodotti e dei reagenti

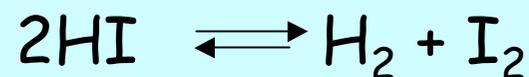
$K < 1$ Reazione spostata verso sinistra

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



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

$$K_e = \frac{1}{K'_e}$$



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

-EQUILIBRIO: EFFETTO DELLE VARIAZIONI DI CONCENTRAZIONE-



$$K_e = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

Se aumento la concentrazione dei prodotti:
la reazione è spostata verso sinistra ←

Se aumento la concentrazione dei reagenti:
la reazione è spostata verso destra →

-EQUILIBRIO: CALCOLO DELLE MOLI CONSUMATE E PRODOTTE-

La reazione omogenea in fase gassosa



viene avviata introducendo in un recipiente da 1l 0.01 moli di N_2 e 0.01 moli di H_2 . All'equilibrio è possibile titolare 0.001 moli di NH_3 . Calcolare la costante di equilibrio.

<u>moli</u>	N_2	H_2	NH_3
iniziali	0.01	0.01	0
cons./prod.			+0.001
equilibrio	?	?	0.001

I coefficienti stechiometrici sono **1 : 3 : 2**

Le moli consumate o prodotte devono stare fra loro negli stessi rapporti dei coefficienti stechiometrici

0.0005 : 0.0015 : 0.001

0.0005 x1 : 0.0005 x3 : 0.0005 x2

<u>moli</u>	N ₂	H ₂	NH ₃
iniziali	0.01	0.01	0
cons./prod.	-0.0005	-0.0015	+0.001
equilibrio	0.0095	0.0085	0.001

Le concentrazioni all'equilibrio sono:

$$\rightarrow [N_2] = \frac{0.0095}{1} = 9.5 \times 10^{-3} M \rightarrow [H_2] = 8.5 \times 10^{-3} M \rightarrow [NH_3] = 1 \times 10^{-3} M$$

$$K_c = \frac{(10^{-3})^2}{9.5 \times 10^{-3} (8.5 \times 10^{-3})^3} = \frac{10^{-6}}{9.5 \times 10^{-3} \times 6.14 \times 10^{-7}} = \frac{1}{5.83 \times 10^{-3}} = 171.5 M^{-2}$$

ESERCIZIO 1

Data la reazione $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ determinare K_c specificandone le dimensioni sapendo che ad una certa T , partendo da 9 moli di H_2 e 6 moli di N_2 in un recipiente da 3l si ottengono all'equilibrio 4 moli di NH_3

<u>moli</u>	H_2	N_2	NH_3
iniziali	9	6	0
cons./prod.	-6	-2	4
equilibrio	3	4	4

Rapporto stechiometrico 3 : 1 : 2

$$[\text{H}_2] = \frac{3}{3} = 1\text{M}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{4}{3} = 1.33\text{M}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{4}{3} = 1.33\text{M}$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]} = \frac{(1.33)^2 \text{M}^2}{1^3 \text{M}^3 \times 1.33\text{M}} = 1.33\text{M}^{-2}$$

ESERCIZIO 2

A temperatura ambiente la costante di equilibrio della reazione α -glucosio \rightleftharpoons β -glucosio in soluzione acquosa è 1.8.

Determinare quanti grammi di β -glucosio si trovano in equilibrio con 100 g di α -glucosio in un recipiente da 1l.

glucosio $C_6H_{12}O_6$, PM = 180

$$K_c = \frac{[\beta]}{[\alpha]} \rightarrow 1.8 = \frac{[\beta]}{\frac{100}{180}}$$

$$\beta = 1M$$

$$M = \frac{n}{V} = \frac{g}{V \times PM} \Rightarrow g = M \times V \times PM = 180g$$

ESERCIZIO 3

Una miscela di 2 moli di CH_4 e 1 mole di H_2S , in fase gassosa, è posta in un contenitore che viene riscaldato a 727°C . Ad equilibrio raggiunto per la reazione



Si sono formate 0.4 moli di H_2 e la pressione totale nel contenitore è 0.2 atm. Calcolare il volume del contenitore.

Applichiamo

$$P_{\text{tot}} \cdot V = n_{\text{tot}} RT$$

$$V = n_{\text{tot}} RT / P_{\text{tot}}$$

<u>moli</u>	CH_4	H_2S	CS_2	H_2
iniziali	2	1	0	0
cons./prod.	-0.1	-0.2	+0.1	+0.4
equilibrio	1.9	0.8	0.1	0.4

Rapporti stechiometrici 1 : 2 : 1 : 4

$$V = \frac{(1.9 + 0.8 + 0.1 + 0.4) \times 0.082 \times 1000}{0.2} = 1312 \text{ litri}$$

ESERCIZIO 4

La costante dell'equilibrio $2\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{F}_2$ è $1.56 \cdot 10^{-2}$ alla temperatura $T=793\text{K}$. In un recipiente di volume $v=10\text{l}$ vengono introdotte 0.5 moli di F_2 e 1 mole di H_2 . Calcolare la concentrazione molare delle 3 specie chimiche all'equilibrio.

Rapporti stechiometrici 2 :1 :1

<u>moli</u>	HF	H_2	F_2
iniziali	0	1	0.5
cons./prod.	2x	-x	-x
equilibrio	2x	1-x	0.5-x

$$K_c = \frac{(1-x)(0.5-x)}{(2x)^2} = 1.56 \times 10^{-2}$$

$$0.938x^2 - 1.5x + 0.5 = 0$$

$$x = \frac{1.5 \pm \sqrt{2.25 - 1.876}}{1.876} = \begin{cases} x_1 = 0.474 \\ x_2 = 1.12 \end{cases}$$

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

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

moli HF = 0.948

moli H₂ = 0.526

moli F₂ = 0.026

$$[\text{HF}] = \frac{0.948}{10} = 9.48 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{0.526}{10} = 5.26 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{F}_2] = \frac{0.026}{10} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

ESERCIZIO 5

In un recipiente con $V=0.5\text{l}$ alla $T=250^\circ\text{C}$ vengono introdotti 8g di PCl_5 . La K_c dell'equilibrio $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ è 0.041M .
Calcolare la concentrazione delle 3 specie chimiche all'equilibrio.

$$PM_{\text{PCl}_5} = 208$$

moli iniziali di PCl_5 : $8/208=0.038$ moli

Rapporti stechiometrici 1 : 1 : 1

<u>moli</u>	PCl_5	PCl_3	Cl_2
iniziali	0.038	0	0
cons./prod.	-x	x	x
equilibrio	$0.038-x$	x	x

$$K_c = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{X}{V}}{0.038 - x} = \frac{\frac{x^2}{V}}{0.038 - x} = \frac{x^2}{(0.038 - x)V} = 0.041$$

$$x^2 = 0.041 \times V \times (0.038 - x) = 0.025(0.38 - x)$$

$$x^2 = 7.79 \times 10^{-4} - 0.02505x$$

$$x^2 + 0.0205x - 7.79 \times 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-0.0205 \pm \sqrt{4.262 \times 10^{-4} + 7.70 \times 10^{-4}}}{2} =$$

$$= \frac{-0.0205 \pm 0.0595}{2} = \begin{cases} 0.0195 \\ -0.04 \end{cases}$$

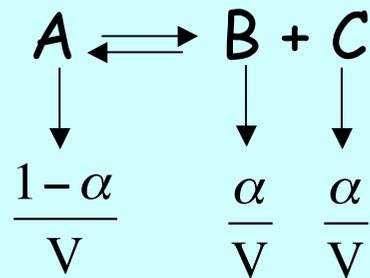
$$[PCl_5] = \frac{0.038 - 0.0195}{0.5} = 0.038M$$

$$[PCl_3] = [Cl_2] = \frac{0.0195}{0.5} = 0.039M$$

-COSTANTE DI EQUILIBRIO E GRADO DI DISSOCIAZIONE-

E' possibile esprimere la costante di equilibrio di una reazione di dissociazione in funzione del grado di dissociazione α

1.

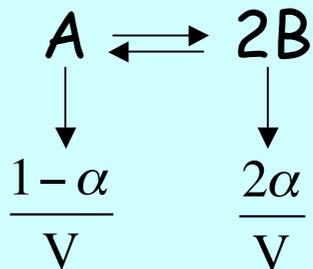


$$K_c = \frac{\left(\frac{\alpha}{V}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

poiché $C=1/V$

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

2.

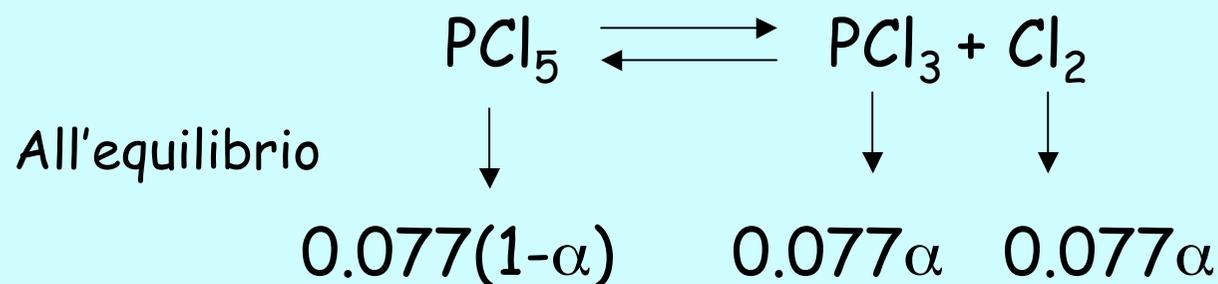


$$K_c = \frac{\left(\frac{2\alpha}{V}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{4\alpha^2}{V^2} \frac{V}{1-\alpha} = \frac{4\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

ESERCIZIO 5bis

La concentrazione iniziale di PCl_5 è:

$$\frac{n}{V} = \frac{g}{V} = \frac{8}{208} = 0.077\text{M}$$



$$K_c = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{0.077\alpha^2}{1-\alpha} = 0.041$$

$$0.077\alpha^2 + 0.041\alpha - 0.041 = 0$$

$$\alpha = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \begin{cases} 0.506 \\ -1 \end{cases}$$

$$[\text{PCl}_5] = C(1-\alpha) = 0.077 \cdot 0.494 = 0.038\text{M}$$

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = C\alpha = 0.077 \cdot 0.506 = 0.039\text{M}$$