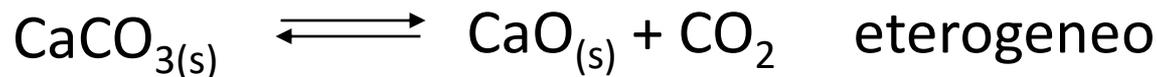
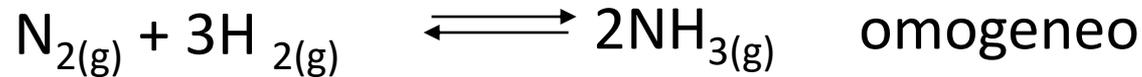


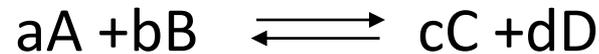
-LEGGE DI AZIONE DELLE MASSE-

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-



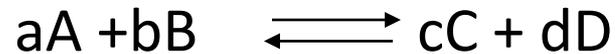
$$K_e = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

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**.

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

-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-

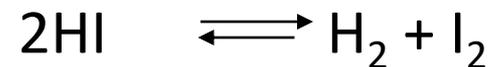
- $K > 1$ Reazione spostata verso destra
- $K = 1$ Uguale concentrazione dei prodotti e dei reagenti
- $K < 1$ Reazione spostata verso sinistra

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.



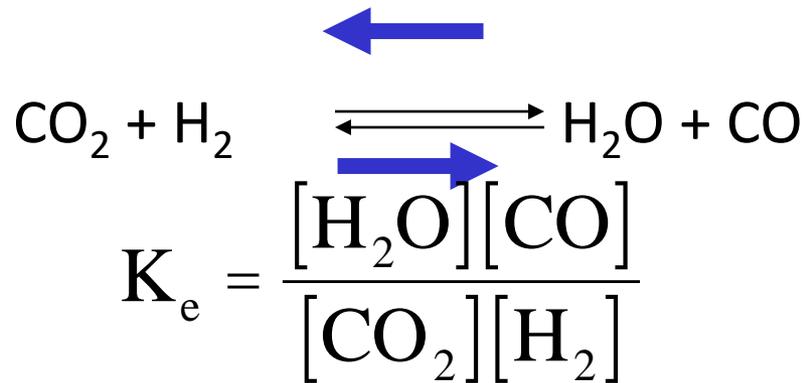
$$K_e = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

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



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

-EQUILIBRIO: EFFETTO DELLE VARIAZIONI DI CONCENTRAZIONE-

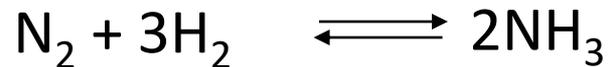


Se aumento la concentrazione dei prodotti:
la reazione è spostata verso sinistra

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 1 L, 1 moli di N_2 e 1 moli di H_2 . All'equilibrio è possibile titolare 0.1 moli di NH_3 . Calcolare la costante di equilibrio.

<u>moli</u>	N_2	H_2	NH_3
iniziali	1	1	0
cons./prod.			+0.1
equilibrio	?	?	0.1

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

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

$$0.05 \times 1 : 0.05 \times 3 : 0.05 \times 2 \\ 0.05 : 0.15 : 0.1$$

<u>moli</u>	N ₂	H ₂	NH ₃
iniziali	1	1	0
cons./prod.	-0.05	-0.15	+0.1
equilibrio	0.95	0.85	0.1

Le concentrazioni all'equilibrio sono:

$$\rightarrow [N_2] = \frac{0.95}{1} = 0.95M \quad \rightarrow [H_2] = 0.85M \quad \rightarrow [NH_3] = 0.1M$$

$$K_c = \frac{(0.1)^2}{0.95(0.85)^3} = \frac{10^{-2}}{0.95 \times 0.614} = \frac{0.01}{0.58} = 0.017M^{-2}$$

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 3 L 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

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

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

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

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

ESERCIZIO 2

Una miscela di 2 moli di CH₄ e 1 mole di H₂S, 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 H₂ e la pressione totale nel contenitore è 0.2 atm. Calcolare il volume del contenitore.

Applichiamo

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

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

moli

iniziali

cons./prod.

equilibrio

CH₄

2

-0.1

1.9

H₂S

1

-0.2

0.8

CS₂

0

+0.1

0.1

H₂

0

+0.4

0.4

Rapporti stechiometrici 1 : 2 : 1 : 4

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

ESERCIZIO 3

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 1 l.

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 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

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

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

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

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

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

moli HF = 0.948

moli H₂ = 0.526

moli F₂ = 0.026

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

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

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

-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

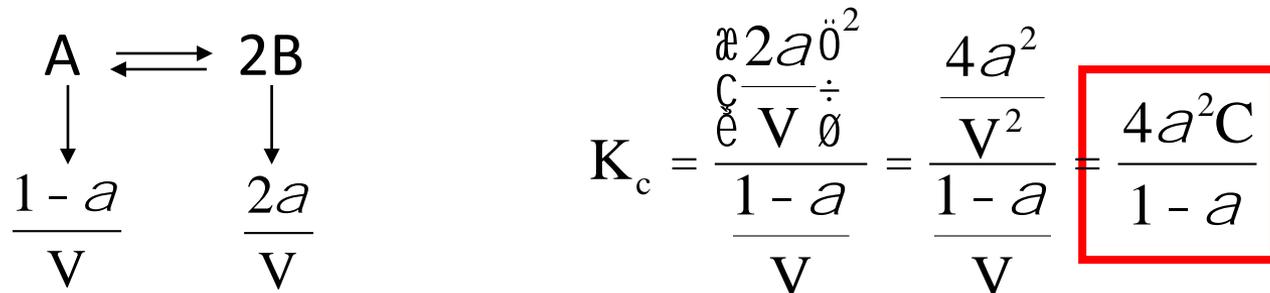
1.



poiché $C=1/V$

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

2.



ESERCIZIO 5

In un recipiente con $V=0.5$ l alla $T=250^{\circ}$ 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

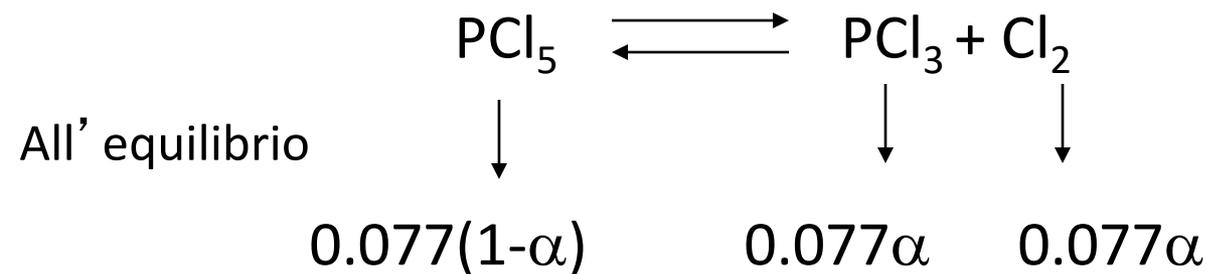
Rapporti stechiometrici 1 :1 :1

<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

ESERCIZIO 5bis

La concentrazione iniziale di PCl_5 è:

$$\frac{n}{V} = \frac{g}{V} = \frac{8}{0.5} = 0.077\text{M}$$



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

$$0.077 a^2 + 0.041 a - 0.041 = 0$$

$$a = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \boxed{0.506}$$

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

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

3) La reazione irreversibile di neutralizzazione dell'acido solforico con la soda segue la stechiometria: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Quale volume di soda 0,5 M e' necessario utilizzare per neutralizzare 120 mL di acido solforico 0,12 M ?

$$0,12 \text{ M} \times 0,12 \text{ L} = 0,0144 \text{ mol} \quad \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$0,0144 \text{ mol} \times 2 = 0,0288 \text{ mol di NaOH}$$

$$M = n / V$$

$$V = n/M = 0,0288 / 0,5 = 0,0576 \text{ L}$$

1) In un recipiente del volume di 10 L sono state introdotte 1 mole di idrogeno e 1 mole di azoto. Quando la reazione omogenea in fase gassosa $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ha raggiunto la condizione di equilibrio, la concentrazione di ammoniaca risulta 0,02 M. Determinare la costante di equilibrio.

1 : 3 : 2

<u>conc</u>	N_2	H_2	NH_3
iniziali	1/10	1/10	0
cons./prod.	-0.01	-0.03	+0.1
equilibrio	0.09	0.07	0.02

$$K_c = (0,02)^2 / (0,09 \times 0,07^3) = 13 \text{ M}^{-2}$$

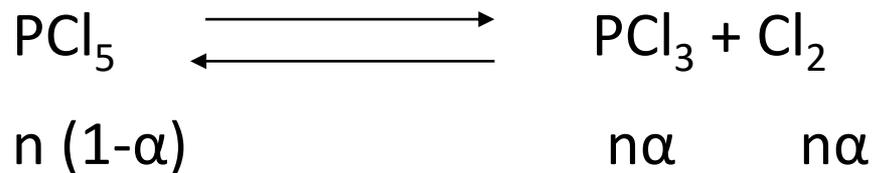
2) In un recipiente del volume di 10 L sono state introdotte 1 mole di idrogeno, 1 mole di azoto e 1 mole di ammoniaca. Quando la reazione omogenea in fase gassosa $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ha raggiunto la condizione di equilibrio, la concentrazione di ammoniaca risulta 0,07 M. Determinare la costante di equilibrio.

<u>moli</u>	N_2	H_2	NH_3
iniziali	1	1	1
cons./prod.	+0,15	+0,45	- 0,3
equilibrio	1,15	1,45	0,7

$$K_c = (0,07)^2 / (0,115 \times 0,145^3) = 14,0 \text{ M}^{-2}$$

Kp??

3) In un recipiente del volume di 10 L viene introdotta 1 mole di pentacloruro di fosforo. Quando la reazione omogenea in fase gassosa $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ raggiunge la condizione di equilibrio, la pressione nel recipiente risulta pari a 3 atm alla temperatura di 25 C. Calcolare la costante di equilibrio K_c (suggerimento: conviene utilizzare la legge di Ostwald).



$$pV = nRT$$

$$n_{\text{tot}} = pV / RT = 3 \cdot 10 / 0,0821 \cdot 298 = 1,23 \text{ mol}$$

$$n_{\text{tot}} = n - n\alpha + n\alpha + n\alpha = 1 + \alpha = 1,23 \text{ mol}$$

$$\alpha = 1,23 - 1 = 0,23 \text{ mol}$$

$$K = (0,23)^2 : 10 / (1-0,23) = 0,0069 \text{ M}$$

4) La neutralizzazione di un campione di 180 mL di acido solforico ha richiesto 28,5 mL di soda 1 M. Qual era la concentrazione di acido nel campione?

2) La reazione irreversibile di combustione del metano, omogenea in fase gassosa, e': $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Quante moli di ossigeno e' necessario per la completa combustione di 1 g di metano? Quale volume di aria corrisponde a questo numero di moli?

$$n_{\text{CH}_4} = 1/16 = 0,0625$$

$$n_{\text{O}_2} = 2 \times 0,0625 = 0,125 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} : n_{\text{aria}} = 20 : 100$$

$$n_{\text{aria}} = n_{\text{O}_2} \times 100 / 20 = 0,625 \text{ mol}$$

$$V = 0,625 \times 0,0821 \times 298 / 1 = 15,3 \text{ L}$$

5) In un recipiente del volume di 5 L vengono introdotte 1,5 moli di idrogeno e 1 mole di anidride carbonica. Quando la reazione chimica in fase gassosa omogenea: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ha raggiunto la condizione di equilibrio, nel recipiente è presente 1 mole di idrogeno. Calcolare la costante di equilibrio.

<u>moli</u>	CO_2	H_2	CO	H_2O
iniziali	1	1,5	0	0
cons./prod.	-0.5	-0.5	+0.5	+0.5
equilibrio	0.5	1	0.5	0,5

$$K = \frac{(0,5/5)^2}{\frac{1}{5} \cdot \frac{0,5}{5}} = 0,5$$

8) In un recipiente del volume di 10 L sono introdotte 1 mole di NH₃ e 1 mole di H₂. Quando la reazione omogenea in fase gassosa



ha raggiunto la condizione di equilibrio nel recipiente sono presenti 0.5 moli di NH₃. Calcolare la costante di equilibrio.

<u>moli</u>	NH ₃	N ₂	H ₂
iniziali	1		1
cons./prod.	-0.5	-0.25	+0.75
equilibrio	0.5 /10	0.25 /10	1.75 /10

$$K = \frac{0,025 \cdot 0,175^3}{0,05^2} = 0,0536 \text{ M}^2$$