

# **EQUILIBRIO CHIMICO**

**cenni di  
termodinamica e cinetica**

## REAZIONI REVERSIBILI E REAZIONI IRREVERSIBILI

### Reazioni irreversibili

- Le reazioni chimiche sono classificate in
  - reversibili
  - Irreversibili
- Le reazioni irreversibili sono reazioni che procedono fino al consumo totale di almeno uno dei reagenti e da cui non è più possibile riottenerli
  - $A + B \rightarrow C + D$  (una sola freccia)
- Quali sono?
  - Reazioni irreversibili vere e proprie
  - Reazioni dove almeno uno dei prodotti si sottrae all'equilibrio

Consideriamo le reazioni che avvengono in maniera **QUANTITATIVA**, cioè reazioni spostate completamente verso destra:

Vengono indicate con una sola freccia (  $\rightarrow$  ) rivolta da sinistra a destra, cioè dai reagenti ai prodotti



### REAZIONI QUANTITATIVE E REAZIONI DI EQUILIBRIO

Quasi sempre  
irreversibili

Quasi sempre reversibili-il cammino di  
reazione può essere percorso al contrario

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

## Energia libera di Gibbs

- $\Delta G < 0$  reazione esoergonica, può avvenire spontaneamente
- $\Delta G = 0$  il sistema è all'equilibrio: non c'è variazione netta di reagenti e prodotti
- $\Delta G > 0$  reazione endoergonica: **non** può avvenire spontaneamente. Ci vuole un *input* esterno di energia per la reazione

In termodinamica, una **funzione di stato** è una grandezza fisica il cui valore dipende solamente dalle condizioni assunte da un sistema all'inizio e alla fine di una trasformazione termodinamica, cioè dallo stato iniziale e finale, e non dal particolare percorso seguito durante la trasformazione. **La funzione  $\Delta G$  ci dice in che verso si muoverà una reazione**

### Entalpia

Il calore emesso o assorbito da una reazione chimica a pressione costante è uguale alla variazione di entalpia del sistema:

$$\Delta H = q_p \text{ (a pressione costante)}$$

Anche l'entalpia è una funzione di stato.

### Entropia

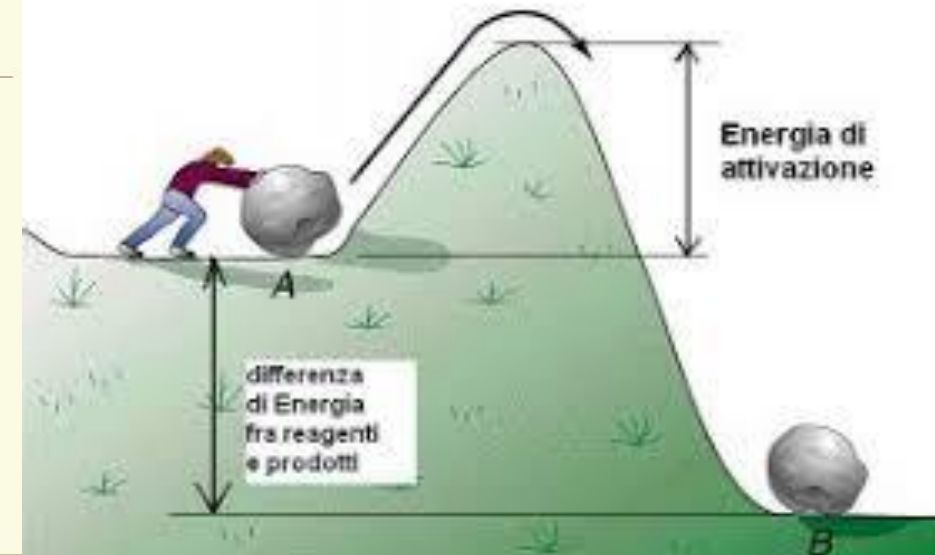
L'entropia (S) è una grandezza termodinamica che descrive il grado di disordine di un sistema.

Analogamente all'entalpia H, possiamo calcolare la variazione di entropia di un sistema in condizioni standard con la relazione

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{\text{prodotti}} - \Delta S^\circ_{\text{reagenti}}$$

Considerando solo  $\Delta S$ , la spontaneità di una reazione si ha quando essa vede un **aumento di disordine nell'universo (Secondo principio della Termodinamica)**

Per le sostanze pure si ha  $S = 0$  allo zero assoluto (0 K). Questo è il **terzo principio della termodinamica**



Quando due sistemi interagenti sono in equilibrio termico condividono alcune **proprietà**, che possono essere misurate dando loro un preciso valore numerico. Di conseguenza, quando due sistemi sono in equilibrio termico con un terzo, sono in equilibrio tra loro e la proprietà condivisa è la temperatura.

### **Primo principio**

E' impossibile realizzare una trasformazione il cui risultato sia solamente quello di convertire in lavoro meccanico il calore prelevato da un'unica sorgente»  
L'entropia totale di un sistema isolato rimane invariata quando si svolge una trasformazione reversibile ed aumenta quando si svolge una trasformazione irreversibile.

L'entropia dell'universo aumenta  $\Delta S > 0$

### **Terzo principio**

E' impossibile raggiungere lo zero assoluto con un numero finito di trasformazioni»

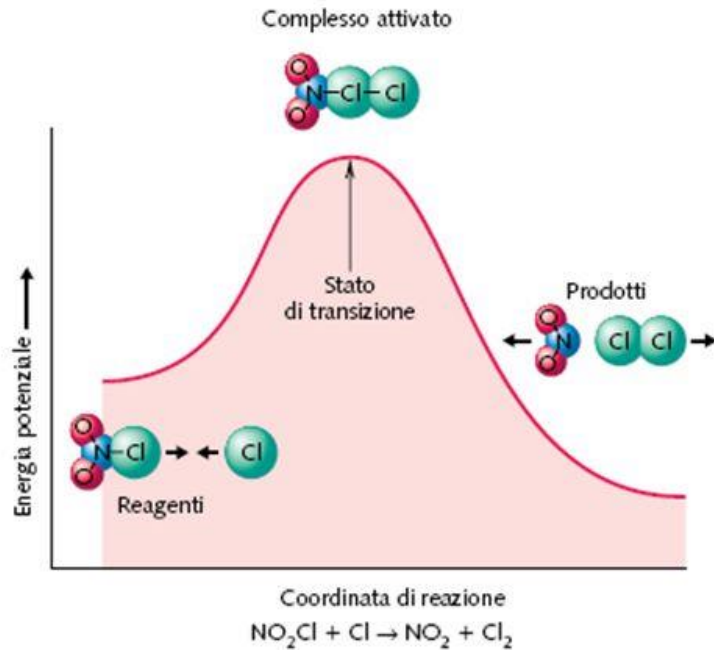
### **Principio zero**

Quando un corpo viene posto a contatto con un altro corpo relativamente più freddo avviene una trasformazione che porta a uno stato di equilibrio nel quale sono uguali le temperature dei due corpi.

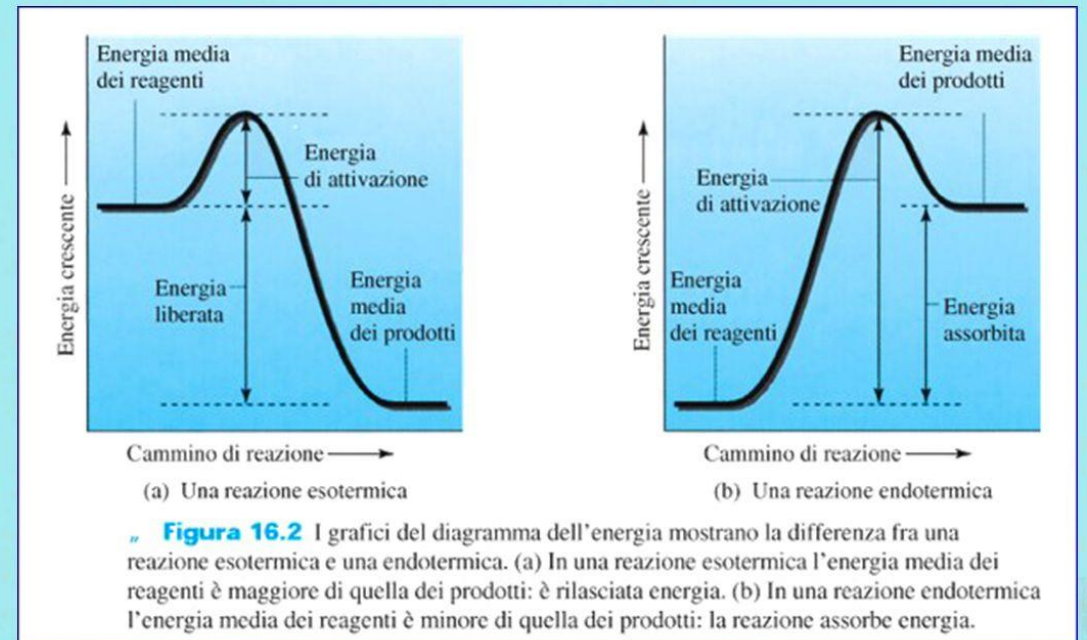
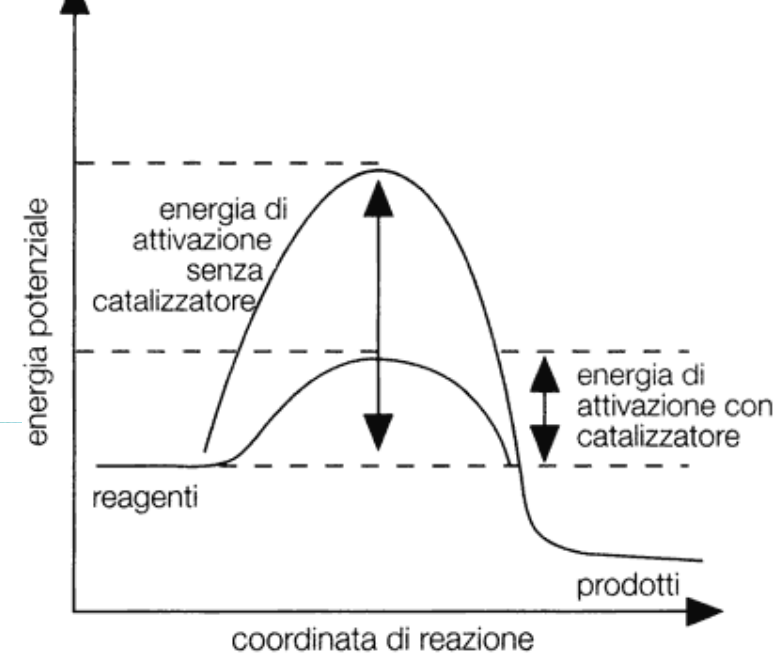
$$\Delta U = Q - L$$

### **Secondo principio**

La cinetica chimica è quella branca della chimica che studia la velocità di reazione e i fattori che la influenzano. Il suo campo di studio si estende anche ai meccanismi implicati nella formazione dei prodotti finali. Una reazione viene seguita attraverso la variazione di energia di interazione, e passa sempre per lo stadio del **COMPLESSO ATTIVATO** (energia di attivazione)



Formazione del complesso attivato nella reazione fra NO  
 $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}_2$

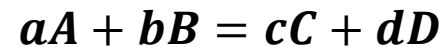


## REAZIONI DI EQUILIBRIO

Abbiamo già parlato di **equilibrio dinamico**

Il concetto di equilibrio dinamico può applicarsi a qualsiasi processo chimico

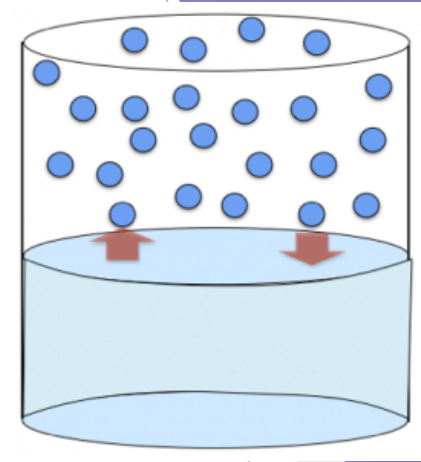
o chimico fisico, nella fattispecie può essere riferito ad una **REAZIONE CHIMICA**:



Una reazione chimica infatti indica solo la “ricetta” non **il tempo** né **le modalità** con cui il processo avviene

- La **CINETICA CHIMICA** è quella branca che studia i tempi e quindi le velocità (spazio/tempo) dell'evoluzione di un sistema
- La **TERMODINAMICA CHIMICA** studia le modalità e quindi la *via* di reazione.

Per ogni reazione chimica si cerca di combinare le informazioni ottenibili attraverso misure sia cinetiche che termodinamiche.



- Attraverso la **CINETICA CHIMICA** possiamo avere informazioni sulle  $v_{\text{reaz}}$ .

Se si immagina di far partire una reaz. mettendo insieme i reagenti, si potrà misurare una  $v_{\text{reaz}}$  variabile a mano a mano che si formano i prodotti: essa diminuirà man mano che i reagenti diminuiscono e i prodotti aumentano, poiché in realtà noi stiamo osservando la

$$V_{\text{sperimentale}} = V_d - V_i$$

**Mantenendo T costante**, si nota che, ad un certo punto,

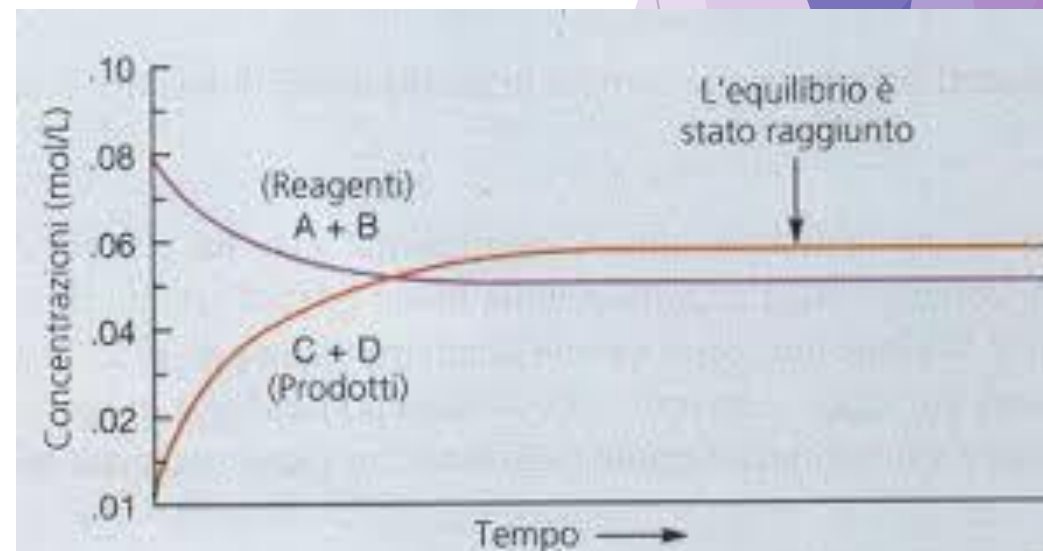
### Equilibrio chimico dinamico

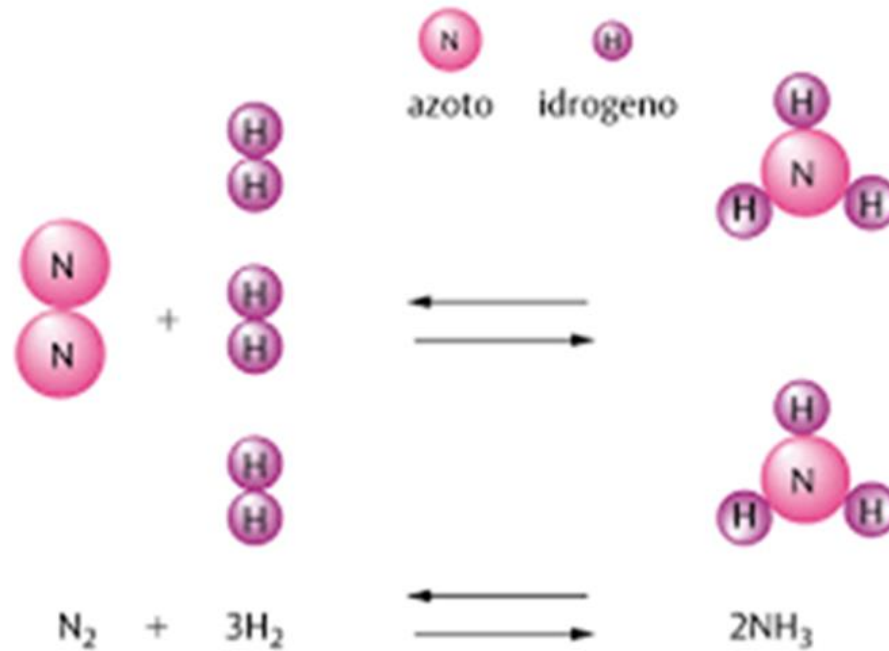
- Una reazione si dice **all'equilibrio** quando le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti rimangono costanti nel tempo
- Le reazioni, diretta e inversa, **non si fermano** ma le **velocità** sono uguali.
- La reazione viene rappresentata con una **doppia freccia** e si dice **reversibile**



$$V_{\text{sperimentale}} = v_d - v_i = 0$$

In queste condizioni si dice che il sistema **HA RAGGIUNTO L'EQUILIBRIO**

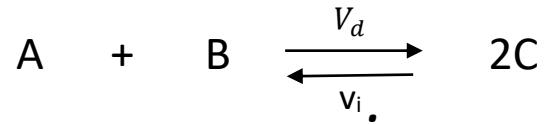




- La **TERMODINAMICA CHIMICA** si occupa del punto (funzioni termodinamiche,  $\Delta G$ ) a cui si avrà il raggiungimento dell'equilibrio. La termodinamica ci da informazioni su quanto e se la reazione avvenga: essa ci dirà il PUNTO A CUI LA REAZIONE «termina»

## RELAZIONE TRA CINETICA E TERMODINAMICA

Per un processo elementare del tipo:



$$\left. \begin{aligned} v_d &= K_d [A][B] \\ v_i &= K_i [C]^2 \end{aligned} \right\} T = \text{costante!}$$

*Si dice che si raggiunge l'equilibrio quando:*  $v_d = v_i$

$$\Rightarrow K_d [A][B] = K_i [C]^2$$

$$\Rightarrow \frac{[C]^2}{[A][B]} = \frac{K_d}{K_i} = \mathbf{K} \rightarrow$$

**COSTANTE DI EQUILIBRIO** della reazione.  
Varia con T e solo con T!

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{prodotti}]}{[\text{reagenti}]} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Costante di equilibrio

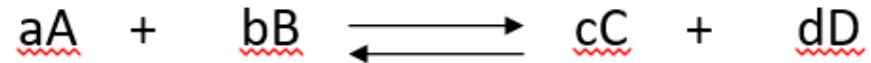
In una reazione all'equilibrio, le concentrazioni relative dei prodotti e dei reagenti all'equilibrio sono **matematicamente espressi** dalla costante di equilibrio,  $K_{eq}$ .

Quando in una reazione i prodotti sono favoriti all'equilibrio  $\rightarrow K_{eq} > 1$

Quando in una reazione i reagenti sono favoriti all'equilibrio  $\rightarrow K_{eq} < 1$

# LEGGE DI AZIONE DI MASSA

Per una generica reazione:

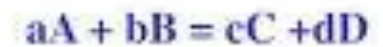


all'equilibrio, ad una data T:

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

$K_c$  = costante di equilibrio espressa con le concentrazioni M

## Legge di azione di massa



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

- $K_c$  e' la **costante di equilibrio** ( $K_{eq}$ ) e relaziona le concentrazioni delle singole specie chimiche **all'equilibrio**
- Le dimensioni di  $K_c$  variano con la stechiometria della reazione
- Ogni reazione possiede una costante di equilibrio caratteristica, il cui **valore dipende solo dalla temperatura**.

Nel caso di sistemi gassosi, si può alternativamente, usare una costante di equilibrio espressa in funzione delle  $P_{\text{PARZIALI}}$ .

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

$K_c$  e  $K_p$  sono in relazione attraverso le legge  $PV = nRT$

$$P_A = \frac{n_A \cdot RT}{V} = [A] \cdot RT; \quad P_C = [C] \cdot RT$$

$$P_B = \frac{n_B \cdot RT}{V} = [B] \cdot RT; \quad P_D = [D] \cdot RT$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b}$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot (RT)^{(c+d-a-b)}$$

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

Quindi, se

$$a + b = c + d$$

$$K_p \equiv K_c$$

sono entrambe adimensionali

N. B.: Moltiplicare ambo i membri di una reazione per uno stesso numero NON altera la stechiometria, MA ALTERA la costante:



$$K_c = \frac{[C]^3}{[A]^2 [B]}$$



$$K'_c = \frac{[C]^6}{[A]^4 [B]^2} = \left( \frac{[C]^3}{[A]^2 [B]} \right)^2 = (K_c)^2$$

## EFFETTO DELLA T SULL'EQUILIBRIO CHIMICO

La T influenza profondamente l'equilibrio chimico attraverso la variazione della costante di equilibrio. Intuibile anche **perchè varia il contenuto energetico del sistema!**

N.B.: K varia solo con la T!

$$K = \text{cost } e^{-\Delta H/RT}$$

La funzione è cres

- $\Delta H < 0$  (esotermica)  $\Rightarrow$  K diminuisce all'aumentare della T;
- $\Delta H > 0$  (endotermica)  $\Rightarrow$  K aumenta all'aumentare della T;



**Principio di Le Chatelier**

Dunque: la T fa aumentare la v di reazione (v. Arrhenius) ma può influenzare positivamente o negativamente la posizione dell'equilibrio tramite K.

### 10.11 Effetto della temperatura sull'equilibrio chimico

La variazione di temperatura influenza lo stato di equilibrio in modo diverso a seconda che la reazione sia esotermica o endotermica.

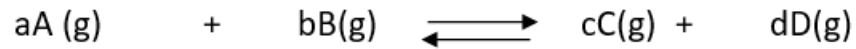
*Le reazioni esotermiche sono favorite da una diminuzione di temperatura, mentre le reazioni endotermiche sono favorite da un aumento di temperatura.*

## EFFETTO DI P(e V) SULL'EQUILIBRIO CHIMICO

L'effetto di variazioni di P sulla posizione dell'equilibrio si risente solo su sistemi in cui alcuni componenti siano GASSOSI e solo se procedono con variazione del numero di molecole/atomi gassosi.

Idem per le variazioni di V.

Vediamo come si può rendere evidente ciò sulla base della legge di azione di massa:



$$\Rightarrow K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{(P_{TOT} \cdot x_C)^c (P_{TOT} \cdot x_D)^d}{(P_{TOT} \cdot x_A)^a (P_{TOT} \cdot x_B)^b} =$$

$$\Rightarrow = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \cdot (P_{TOT})^{(c+d-a-b)}$$

se:  $c + d = a + b \rightarrow$  il termine  $P_{TOT}$  scompare dalla legge di azione di massa.

### Effetto della pressione sull'equilibrio chimico

In alcune reazioni una variazione della pressione provoca lo spostamento dell'equilibrio.

*Una variazione della pressione sposta l'equilibrio delle reazioni chimiche, nel caso in cui il numero delle molecole di reagenti allo stato aeriforme sia diverso da quello dei prodotti.*

Un aumento della pressione sposta l'equilibrio nella direzione in cui si producono meno molecole gassose.

Altrimenti  $P_{TOT}$  influenza evidentemente la posizione dell'equilibrio. Infatti

$$\Rightarrow K_p = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \cdot (P_{TOT})^{(c+d-a-b)}$$

$\uparrow$   
 costante

$\nwarrow$   
 Varia al variare di  $P_{TOT}$  così che  $K = \text{costante}$

Analogo discorso vale per la dipendenza da  $V$ :

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{(n_C/V_{TOT})^c (n_D/V_{TOT})^d}{(n_A/V_{TOT})^a (n_B/V_{TOT})^b} =$$

$$= \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot V_{TOT}^{(a+b-c-d)}$$

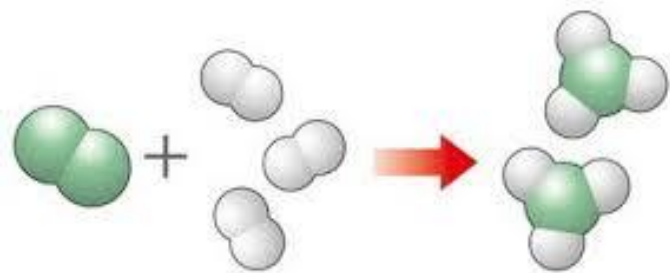
Se:  $c + d = a + b \rightarrow$  il termine  $V_{TOT}$  non compare nella legge di azione di massa.

Altrimenti  $V_{TOT}$  influenza evidentemente la posizione dell'equilibrio perché entra nella legge di azione di massa. Infatti:

$$\Rightarrow K_c = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot V_{TOT}^{(c+d-a-b)}$$

Perché  $K_c$  resti costante, variando  $V_{TOT}$  deve variare il rapporto

$$\frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b}$$



**+ CALORE**

# SPOSTAMENTO DELL'EQUILIBRIO AL VARIARE DELLA CONCENTRAZIONE DI REAGENTI E PRODOTTI

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

- Quando si aumenta la [R], affinché  $K_c$  resti costante, la reazione si sposta verso destra, producendo altro prodotto, cioè la [P] aumenta.
- Quando si aumenta la [P], affinché  $K_c$  resti costante, la reazione “torna indietro” verso i reagenti e produce altri R, cioè [R] aumenta.

## Principio di Le Chatelier

*Un sistema all'equilibrio, soggetto ad una perturbazione, risponde in modo da minimizzare l'effetto della perturbazione*



Quindi se voglio aumentare la resa di una reazione, posso farlo o aumentando le concentrazioni dei Reagenti oppure sottraendo del Prodotto.

## RIASSUMENDO:

- All'inizio, in una reazione sono presenti solo i reagenti.
- Dopo un certo tempo, viene raggiunto l'equilibrio. Quando ciò avviene:

$$v_d = v_i$$

Inoltre il rapporto  $\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$  diventa una costante: **K**.

- Questa costante detta **COSTANTE DI EQUILIBRIO** permette di scrivere la

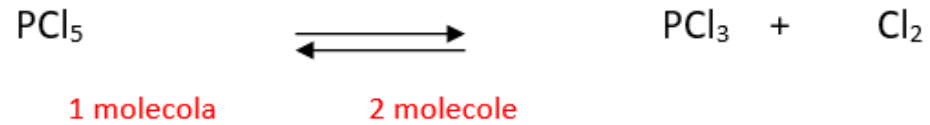
**LEGGE DI AZIONE DI MASSA:** 
$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Che è valida solo all'equilibrio. K non può più variare, una volta raggiunto l'equilibrio, salvo al variare di T. Solo in questo caso il rapporto Prod/Reag varia. In tutti gli altri casi (cioè per variazioni di P, V, [R], [P]) K non varia, ma varia il valore delle singole [R] e [P], in modo però che il loro rapporto resti costante.

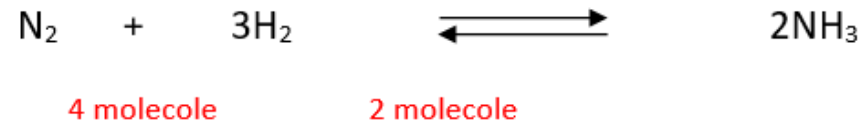
- Il modo in cui variano [R] e [P] dipende dal **PRINCIPIO DI LE CHATELIER**

Vediamo come:

1. Un aumento di P su un sistema all'equilibrio sposta l'equilibrio verso la parte a minor numero di molecole/atomi:



Viceversa, per la reazione:



2. Un aumento di  $V$  comporta variazioni esattamente opposte della posizione dell'equilibrio.

Quindi, un aumento di  $V$  sposta la reazione verso la parte a maggior numero di molecole; una diminuzione di  $V$  sposta la reazione dal lato da cui le molecole sono di meno.

3. Un aumento della concentrazione dei reagenti (o una diminuzione dei prodotti) sposta l'equilibrio verso i prodotti.

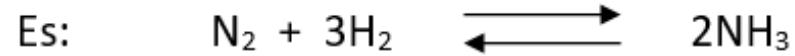
Un aumento della concentrazione dei prodotti (o una diminuzione dei reagenti) sposta l'equilibrio verso i reagenti.

## EQUILIBRI OMOGENEI

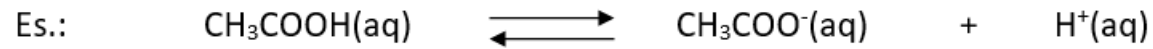
Quelli in cui tutte le specie coinvolte si trovano in un'unica sola fase.

Generalmente si tratta di:

### 1. REAZIONI IN FASE GASSOSA



2. REAZIONI IN FASE LIQUIDA (SPESSO SOLUZIONI ACQUOSE). Per reazioni di specie in soluzione acquosa, tutte le specie idratate compaiono:



Esempi tipici sono gli equilibri di dissociazione di ACIDI E BASI DEBOLI in  $\text{H}_2\text{O}$ .  
(Prossime lezioni)

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$



## ATTENZIONE!

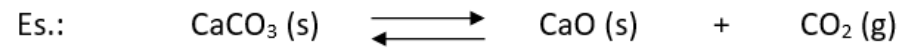
Nel caso di equilibri in fase gassosa, si può usare  $K_c$  o  $K_p$ . Nel caso di equilibri in fase liquida si usa  $K_c$ .

Le variazioni di concentrazione di R o P si risentono sia sugli equilibri gassosi che su quelli liquidi.

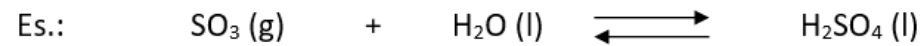
Invece le variazioni di  $P_{TOT}$  o  $V_{TOT}$  possono influenzare solo gli equilibri in fase gassosa.

## EQUILIBRI ETEROGENEI

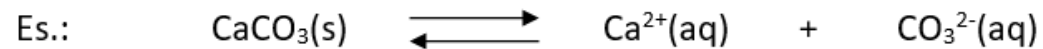
Quando le specie chimiche in equilibrio fanno parte di più fasi:



$$K_c = [\text{CO}_2 (g)] ; \quad K_p = P_{\text{CO}_2 (g)}$$



$$K_c = \frac{1}{[\text{SO}_3 (g)]} ; \quad K_p = \frac{1}{P_{\text{SO}_3 (g)}}$$



$$K = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\equiv K_{ps})$$

Esempi tipici sono quelli dei **SALI POCO SOLUBILI** in  $\text{H}_2\text{O}$

PROX. CAPP.!!



Nella legge di azione di massa di un equilibrio eterogeneo contenente specie gas, le specie condensate (l, s) non compaiono:

Se la reazione contiene reagenti non in soluzione, questi non compaiono: