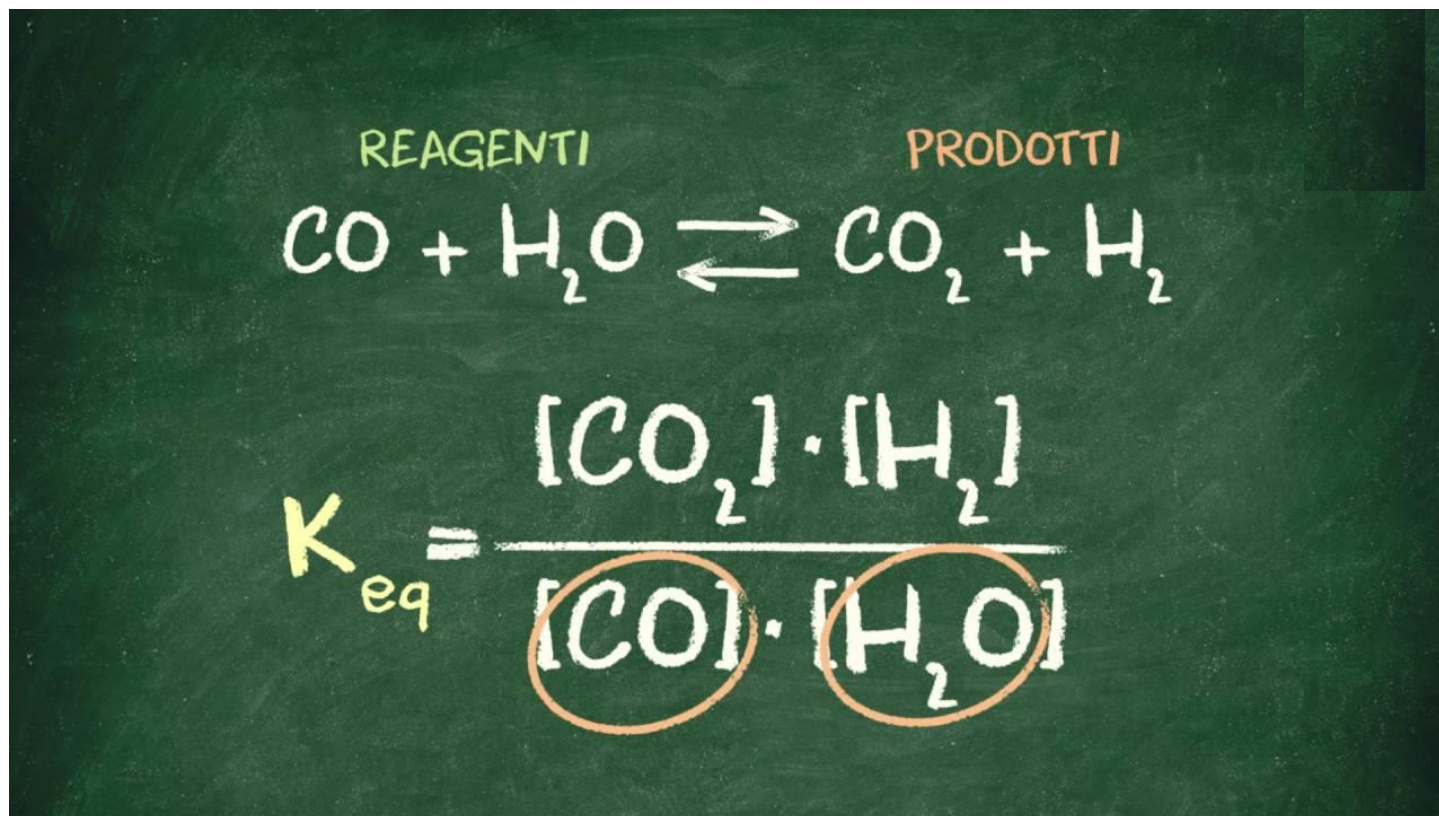


# Lezione 12. L'Equilibrio Chimico

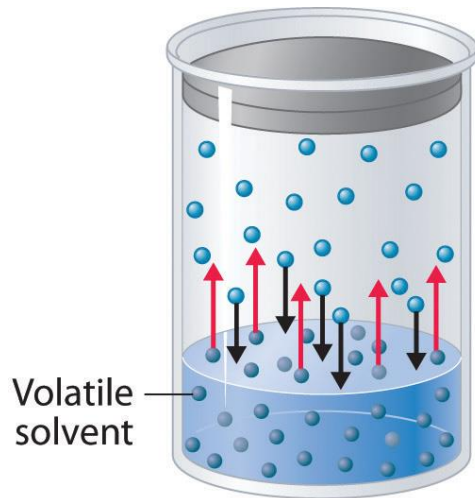


- *L'equilibrio dinamico*
- *L'espressione della costante di equilibrio*
- *Il quoziente di reazione*
- *Il principio di Le Chatelier*

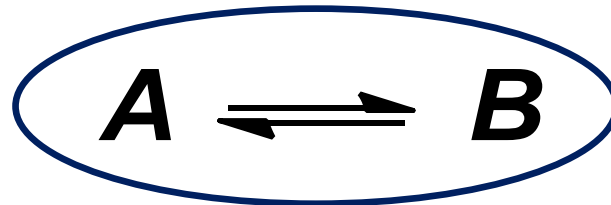
# Equilibri Fisici ed Equilibri Chimici

*Processi legati a condizioni di equilibrio*

## a) Tensione di vapore



## b) Solubilità di un soluto



## c) Decomposizione di una molecola



# L'Espressione della Costante di Equilibrio

*attraverso lo studio di una reazione modello*



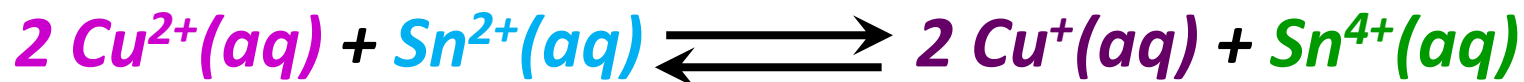
|  |
|--|
|  |
|  |

|  |
|--|
|  |
|  |

|  |
|--|
|  |
|  |

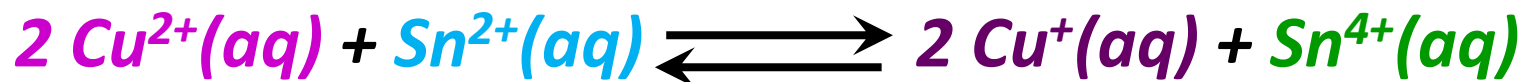
# *L'espressione della Costante di Equilibrio*

*attraverso lo studio di una reazione modello*



# L'espressione della Costante di Equilibrio

*attraverso lo studio di una reazione modello*



$$K = \frac{[\text{Cu}^{+}]_{\text{eq}}^2 [\text{Sn}^{4+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}^2 [\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}} = 1.48$$

# Espressione Generale di K



*Costante di equilibrio:*  $K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$  *Legge di azione di massa*

*Il valore di K è dato dal rapporto fra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti di reazione ed il prodotto delle concentrazioni dei reagenti **all'equilibrio***

*ciascuna concentrazione elevata ad una potenza pari al coefficiente stechiometrico con cui la specie compare nella reazione*

*All'equilibrio tale rapporto è **costante** (a T costante)*

# Relazione tra Costanti di Equilibrio e Costanti di Velocità



Se è un processo elementare:

$$v(\text{diretta}) = k_d [A]^a \cdot [B]^b$$

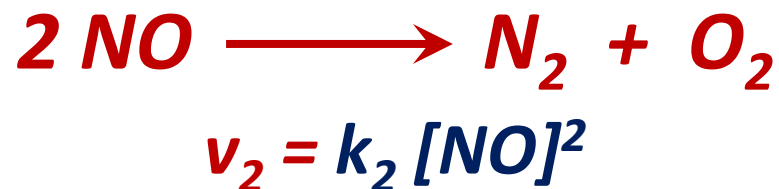
$$v(\text{inversa}) = k_i [C]^c \cdot [D]^d$$

All'equilibrio:  $v(\text{diretta}) = v(\text{inversa})$

$$\text{Quindi: } k_d [A]^a \cdot [B]^b = k_i [C]^c \cdot [D]^d$$

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

# Relazione tra Costanti di Equilibrio e Costanti di Velocità



All'equilibrio:  $v_1 = v_2$ , quindi

$$k_1 [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2] = k_2 [\text{NO}]^2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = K$$

# **Relazioni che coinvolgono le Costanti di Equilibrio**

*Relazione tra K ed un'equazione chimica bilanciata*



$$K = 9.23 \times 10^{-3}$$



$$1/K = 1.08 \times 10^2$$

*Quando s'inverte un'equazione, bisogna **invertire il valore di K***

# Relazioni che coinvolgono le Costanti di Equilibrio

*Relazione tra K ed un'equazione chimica bilanciata*



$$K = 9.23 \times 10^{-3}$$



$$K = (9.23 \times 10^{-3})^2 = 8.52 \times 10^{-5}$$

*Quando si moltiplicano i coefficienti di un'equazione bilanciata per un fattore comune, le costanti di equilibrio debbono **vanno elevate ad una potenza corrispondente al fattore comune***

# Combinazione delle espressioni delle costanti di equilibrio



$$K = (1/K_1) \times K_2 = 1.9 \times 10^{18} \times 4.6 \times 10^{-31} = 8.5 \times 10^{-13}$$

Quando si combinano tra loro singole equazioni, le loro costanti di equilibrio debbono essere **moltiplicate** tra loro **per ottenere la costante di equilibrio della reazione totale**

# Equilibri che coinvolgono Gas

Relazione tra  $K_C$  e  $K_P$



$$K_C = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b} \quad PV = nRT \quad P = \frac{n}{V} RT$$

$$K_C = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)_{eq}^c \cdot \left(\frac{P_D}{RT}\right)_{eq}^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)_{eq}^a \cdot \left(\frac{P_B}{RT}\right)_{eq}^b} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} (RT)^{(a+b-c-d)}$$

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}; \quad K_C = K_P (RT)^{(a+b-c-d)}$$

Nelle reazioni che avvengono  
senza variazioni del numero  
di molecole,

$$a + b = c + d$$

$$K_p = K_c$$

# ***Reazioni Reversibili ed Irreversibili***

*Il significato del valore della costante di equilibrio*

*Una reazione è **irreversibile** («spostata a destra») se  $K > 10^{10}$*

# *Previsione della Direzione di una Reazione*

*Le costanti di equilibrio sono usate per due scopi principali:*

- ✓ *Consentono di valutare se una reazione sarà **spontanea** in senso diretto o inverso*
- ✓ *Consentono di **calcolare** le concentrazioni di reagenti e prodotti all'equilibrio*

# Quoziente di reazione

*e principio dell'equilibrio mobile*



$$Q < K$$

*La reazione si evolve verso la condizione di equilibrio cercando di **diminuire la concentrazione dei reagenti** **umentando quella dei prodotti** ( $\rightarrow$ )*

$$Q = K$$

*La reazione è in condizioni di equilibrio e la concentrazione dei prodotti e dei reagenti **rimane costante** se non interviene nessun'altra perturbazione*

$$Q > K$$

*La reazione si evolve verso la condizione di equilibrio cercando di **diminuire la concentrazione dei prodotti** **umentando quella dei reagenti** ( $\leftarrow$ )*

# Quoziente di reazione

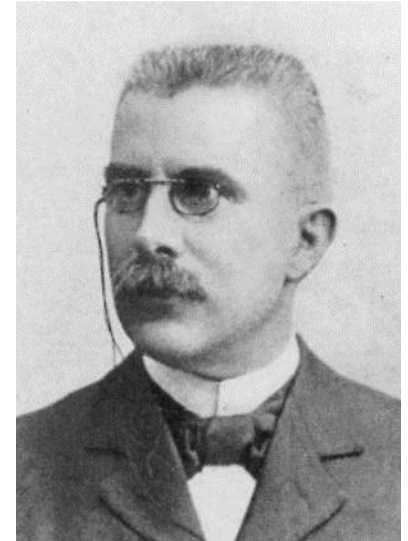
*e principio dell'equilibrio mobile*

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

# *Il Principio di Le Châtelier*

## *Per una reazione all'equilibrio:*

- I parametri che determinano la condizione di equilibrio sono  $T$ ,  $P$  e le concentrazioni delle varie specie*
- Quando si cambia uno di questi parametri, il sistema evolverà in modo da opporsi alla modifica apportata, per raggiungere un nuovo stato di equilibrio*



*H. L. Le Châtelier  
(1850-1936)*

# Il Principio di Le Châtelier

*Effetto dell'aggiunta di un reagente/prodotto*



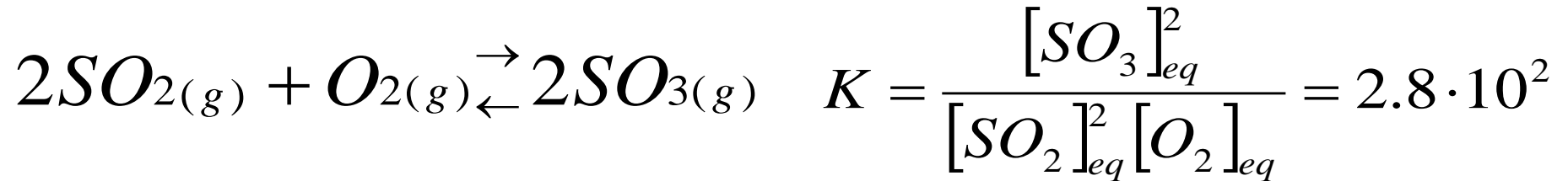
$$K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

*Se si **aumenta** la concentrazione di un **reagente** la reazione procederà **verso destra** fino a ristabilire concentrazioni tali da soddisfare la  $K_c$*

*Se si **aumenta** la concentrazione di un **prodotto** la reazione procederà **verso sinistra***

# ***Il Principio di Le Châtelier***

*Effetto della variazione della concentrazione dei reagenti*



# *Il Principio di Le Châtelier*

*Effetto della variazione della pressione*



*Se si aumenta  $P$ , e quindi diminuisce  $V$ , la miscela di equilibrio cambia composizione nel senso di diminuire il numero totale di molecole allo stato gassoso presenti nel recipiente.*

*Per questa reazione quindi l'equilibrio si sposterebbe a sinistra.*

*Non c'è effetto della  $P$  se non c'è variazione nel numero di molecole durante la reazione.*

# ***Il Principio di Le Châtelier***

*Effetto della variazione di pressione*



***Moli totali 1.16***

***Moli totali 1.08***

$$PV = nRT$$

***Un aumento di pressione sposta l'equilibrio verso destra***

# ***Il Principio di Le Châtelier***

*Effetto della variazione di temperatura*

***L'aumento** di temperatura di una miscela all'equilibrio sposta l'equilibrio in direzione della reazione **endotermica***

***L'abbassamento** di temperatura di una miscela all'equilibrio sposta l'equilibrio in direzione della reazione **esotermica***

# Il Principio di Le Châtelier

*Effetto della variazione di temperatura*



$$K = Ae^{-\Delta E_a / RT}$$

*Aumentando la temperatura K diminuisce*

$$Q > K$$

*La reazione si evolve verso la condizione di equilibrio cercando di **diminuire la concentrazione dei prodotti e aumentando quella dei reagenti** (←)*

# Costante di equilibrio e temperatura

$$k_d = A_d e^{-E_a^d / RT} \quad \mathbf{A \rightleftharpoons B}$$

$$k_i = A_i e^{-E_a^i / RT}$$

*all' equilibrio  $v_d = v_i$*

$$k_d [A]_{eq} = k_i [B]_{eq}; \quad \frac{k_d}{k_i} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K$$

$$K = \frac{k_d}{k_i} = \frac{A_d e^{-E_a^d / RT}}{A_i e^{-E_a^i / RT}} = \frac{A_d}{A_i} e^{-(E_a^d - E_a^i) / RT}$$

$$K = A e^{-\Delta E_a / RT}$$

# Il Principio di Le Châtelier

*Effetto della variazione di temperatura*



$$K = Ae^{-\Delta E_a / RT}$$

***Aumentando la temperatura K aumenta***

$$Q < K$$

***La reazione si evolve verso la condizione di equilibrio cercando di diminuire la concentrazione dei reagenti e aumentando quella dei prodotti (→)***