

# L'equilibrio chimico

*Reazioni reversibili* o di *equilibrio*: reazioni che possono avvenire sia in senso diretto che in senso inverso

## Deduzione della legge dell'azione di massa per via cinetica



Ipotesi:

- sia la reazione diretta che la reazione inversa sono del 2° ordine
- nel sistema sia inizialmente presente soltanto una miscela di A e B

$$v_1 = k_1[A][B]$$

(velocità della reazione diretta)

$$v_2 = k_2[C][D]$$

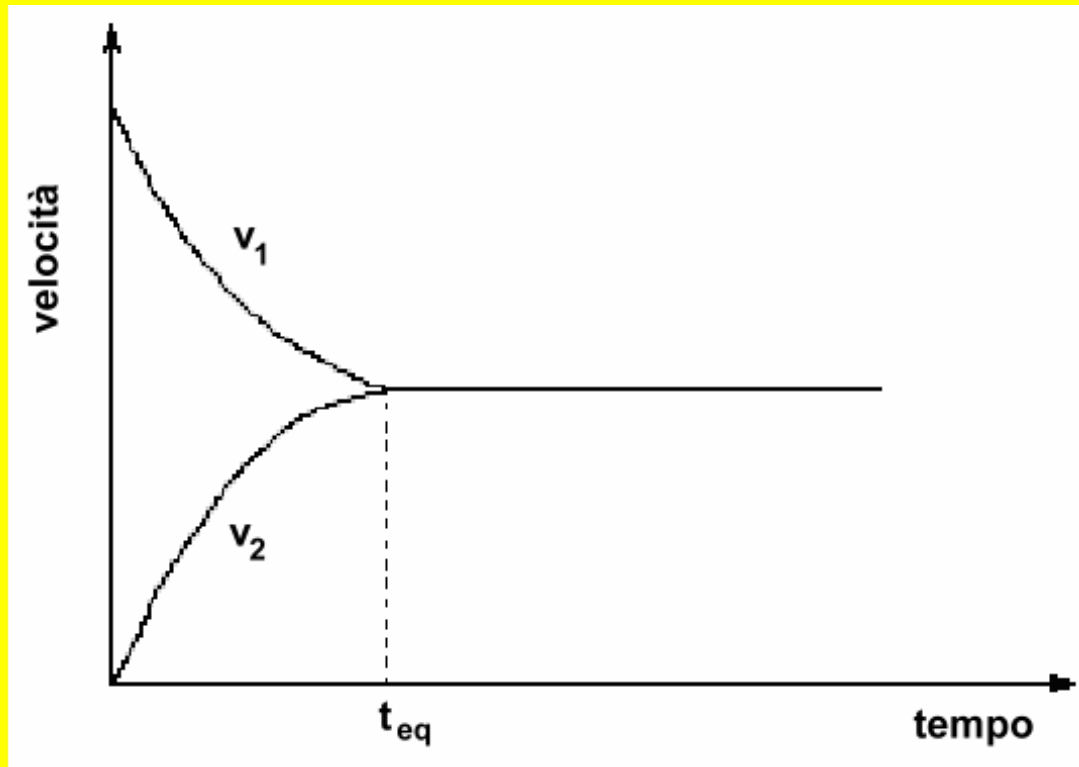
(velocità della reazione inversa)

Nel tempo:

$V_1$  tende a diminuire

$V_2$  tende ad aumentare

Hp: sistema contenente  
inizialmente solo A e B



Ad un certo istante  $v_1 = v_2$ :



si raggiunge la condizione di *equilibrio dinamico*

- il numero di molecole di A e B che in un certo tempo scompaiono trasformandosi in C e D è esattamente compensato da quelle che si formano attraverso la reazione inversa a partire da C e D
- la reazione, una volta raggiunta la condizione di equilibrio, non si ferma ma continua ad avvenire nei due sensi
- la concentrazione delle varie sostanze rimane costante nel tempo

$$k_1[A][B] = k_2[C][D]$$

[A], [B], [C] e [D]: concentrazioni molari all'equilibrio


$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad \text{Ponendo} \quad \frac{k_1}{k_2} = K_C$$

$$K_C = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Se



all'equilibrio è valida l'espressione:

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

**Legge dell'azione di massa (legge di  
Guldberg e Waage)**

In una reazione di equilibrio, a temperatura costante e una volta raggiunte le condizioni di equilibrio, è *costante il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni molari dei prodotti di reazione e il prodotto delle concentrazioni molari delle sostanze reagenti, ciascuna di queste concentrazioni essendo elevata ad un esponente pari al coefficiente di reazione*

*$K_C$  = costante di equilibrio, funzione solo ed esclusivamente della temperatura*

Dimensioni di  $K_C$ :

$$\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{c+d-a-b}$$

## Equilibri tra sostanze gassose

È comodo esprimere la costante di equilibrio in funzione delle pressioni parziali



Ipotesi: tutte le sostanze che partecipano all'equilibrio sono gassose

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

$p_i$  = pressione parziale del componente  $i$  all'equilibrio

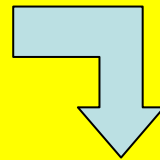
$K_P$  = costante di equilibrio espressa in termini di pressioni parziali

Anche la  $K_P$  è funzione solo ed esclusivamente della **temperatura**

# Relazione tra $K_C$ e $K_P$

Ipotesi: validità dell'equazione di stato dei gas perfetti

$$\rightarrow [i] = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT}$$



$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{\left(\frac{p_C}{RT}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{RT}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{RT}\right)^b} = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \cdot \left(\frac{1}{RT}\right)^{c+d-a-b}$$

$c + d - a - b = \Delta n$  (variazione del numero di molecole gassose che si verifica nel corso della reazione)

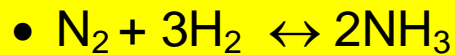


$$K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$$

Se  $\Delta n = 0 \Rightarrow K_C = K_P = K \Rightarrow$  la costante di equilibrio è *adimensionata*

- un valore elevato di  $K_{eq}$  significa concentrazioni elevate dei prodotti e quindi *equilibrio spostato verso destra*
- un basso valore di  $K_{eq}$  significa concentrazioni elevate dei reagenti e quindi *equilibrio spostato verso sinistra*

### Esempi



$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} \quad (\text{dimensioni: } \frac{l^2}{mol^2})$$

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} \quad (\text{dimensioni: } atm^{-2})$$

Se P = pressione totale all'equilibrio:

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = \frac{(P \cdot X_{NH_3})^2}{P \cdot X_{N_2} \cdot (P \cdot X_{H_2})^3} = \frac{1}{P^2} \cdot \frac{X_{NH_3}^2}{X_{N_2} \cdot X_{H_2}^3}$$



$$K_C = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}$$

(dimensioni:  $\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-\frac{1}{2}}$ )

$$K_P = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{P^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{X_{\text{SO}_3}}{X_{\text{SO}_2} \cdot (X_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}$$

(dimensioni:  $\text{atm}^{-\frac{1}{2}}$ )



$$K_C = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

(dimensioni:  $\frac{\text{l}}{\text{mol}}$ )

$$K_P = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = \frac{1}{P} \cdot \frac{X_{\text{SO}_3}^2}{X_{\text{SO}_2}^2 \cdot X_{\text{O}_2}}$$

(dimensioni:  $\text{atm}^{-1}$ )



# Equilibri eterogenei



*Nel sistema sono presenti 3 fasi:*

- 1 fase gassosa (miscela di H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O)
- 2 fasi solide (una formata da ossido di nichel, l'altra da nichel metallico)


A T costante, in una reazione cui partecipano sostanze facenti parte di fase diverse, la velocità di reazione dipende

1. dalla concentrazione che ogni sostanza presenta nella fase di cui fa parte
2. dall'ampiezza della superficie di contatto tra le fasi reagenti
3. dalla velocità con cui i prodotti di reazione si allontanano e le sostanze reagenti affluiscono alla superficie di contatto, che è la sola zona del sistema dove la reazione può aver luogo.

S = costante di proporzionalità relativa all'azione dei fattori 2 e 3

$$v_1 = k_1 \cdot S \cdot [\text{NiO}][\text{H}_2] \qquad v_2 = k_2 \cdot S \cdot [\text{Ni}][\text{H}_2\text{O}]$$

All'equilibrio:  $k_1 \cdot S \cdot [\text{NiO}][\text{H}_2] = k_2 \cdot S \cdot [\text{Ni}][\text{H}_2\text{O}]$


$$\frac{k_1}{k_2} = K_C = \frac{[Ni] \cdot [H_2O]}{[NiO] \cdot [H_2]}$$

[Ni] = numero di g-atomi di nichel contenuti in un volume unitario (1 litro) di nichel metallico

[NiO] = numero di moli di ossido di nichel contenuti in un volume unitario (1 litro) di ossido di nichel

*[Ni] e [NiO] essendo costanti a temperatura costante possono essere inglobati nella costante di equilibrio:*

$$K'_C = \frac{[H_2O]}{[H_2]} \qquad K_P = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

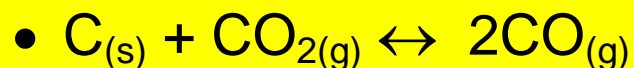
*⇒ Qualunque equilibrio cui partecipino sostanze gassose e fasi solide o liquide, costituite ciascuna da un unico individuo chimico (elemento o composto) può essere ricondotto a equilibrio omogeneo: nell'espressione della costante di equilibrio compaiono soltanto le sostanze gassose*

## Esempi:



$$K_C = [\text{CO}_2]$$

$$K_P = p_{\text{CO}_2} = P \cdot X_{\text{CO}_2}$$



$$K_C = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

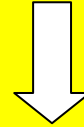
$$K_P = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{(P \cdot X_{\text{CO}})^2}{P \cdot X_{\text{CO}_2}} = P \cdot \frac{X_{\text{CO}}^2}{X_{\text{CO}_2}}$$

N.B.

Anche se non compaiono nell'espressione della costante di equilibrio, gli elementi o i composti allo stato solido o liquido *partecipano comunque alla reazione.*

# Influenza della temperatura sulla costante di equilibrio

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{dove} \quad k_1 = a_1 \cdot e^{-\frac{E_{A1}}{RT}} \quad k_2 = a_2 \cdot e^{-\frac{E_{A2}}{RT}}$$



$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{a_1}{a_2} \cdot e^{\frac{E_{A2} - E_{A1}}{RT}} \quad \Rightarrow \quad K_{eq} = \text{cost} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

$\Delta E$  = variazione di energia che accompagna la reazione diretta

- se la reazione diretta è condotta a volume costante,  $\Delta E = \Delta U$ :

$$K_C = \text{cost} \cdot e^{-\frac{\Delta U}{RT}}$$

- se la reazione è condotta a pressione costante,  $\Delta E = \Delta H$ :

$$K_P = \text{cost} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

Le corrispondenti equazioni differenziali sono dette *equazioni di van't Hoff*:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad \frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

## Osservazioni:

- quando  $\Delta U$  e  $\Delta H$  hanno valori positivi (reazione diretta endotermica),  $K_C$  e  $K_P$  *aumentano* all'aumentare della temperatura
- quando  $\Delta U$  e  $\Delta H$  hanno valori negativi (reazione diretta esotermica),  $K_C$  e  $K_P$  *diminuiscono* all'aumentare della temperatura

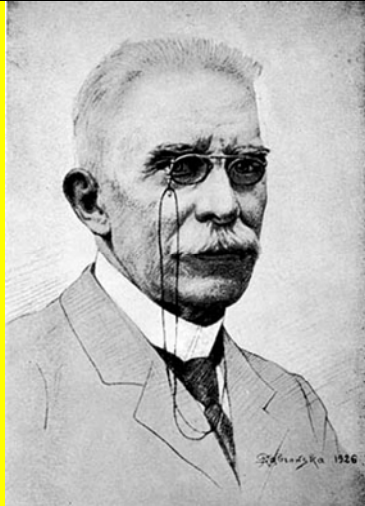
## Regola pratica:

dato un equilibrio chimico,

- se si aumenta la temperatura l'equilibrio si sposta a dalla parte in cui la reazione avviene con *assorbimento* di calore
- se si diminuisce la temperatura l'equilibrio si sposta dalla parte in cui la reazione avviene con *sviluppo* di calore

## Il Principio dell'equilibrio mobile

Consente di prevedere l'effetto di perturbazioni esterne sulla posizione di un sistema all'equilibrio



*Dato un sistema in equilibrio, se si altera uno dei fattori che regolano l'equilibrio, questo tende a spostarsi in modo da opporsi a tale cambiamento (Le Chatelier-Braun)*

## Influenza della temperatura

- se si aumenta la temperatura l'equilibrio si sposta dalla parte in cui la reazione avviene con assorbimento di calore (endotermicamente)
- se si diminuisce la temperatura l'equilibrio si sposta dalla parte in cui la reazione avviene con sviluppo di calore (esotermicamente)



## Influenza della pressione

La pressione agisce sulla posizione dell'equilibrio solo quando la reazione è accompagnata da una variazione di volume ( $\Delta n \neq 0$ ):

- a temperatura costante, se si aumenta la pressione (ovvero si riduce il volume), l'equilibrio si sposta dalla parte in cui la reazione avviene con diminuzione di volume (ovvero dove è presente un minor numero di molecole gassose)
- a temperatura costante, se si diminuisce la pressione (ovvero si incrementa il volume), l'equilibrio si sposta dalla parte in cui la reazione avviene con aumento di volume (ovvero dove è presente il maggior numero di molecole gassose)

## Influenza dell'aggiunta o sottrazione di una sostanza che partecipa all'equilibrio

- dato un sistema all'equilibrio, addizionando una delle specie chimiche che partecipa all'equilibrio, questo si sposta dalla parte opposta a quella in cui compare la sostanza aggiunta;
- dato un sistema all'equilibrio, se si sottrae uno dei componenti, l'equilibrio si sposta dalla parte della sostanza sottratta.

## Esempi di applicazione del principio dell'equilibrio mobile



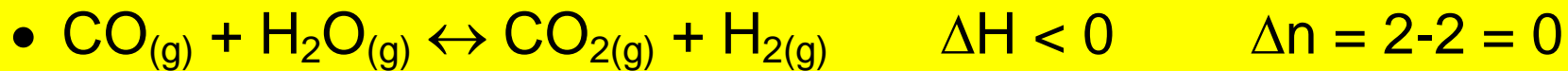
Per spostare l'equilibrio verso destra si può:

- aumentare la pressione (ovvero diminuire il volume)
- diminuire la temperatura
- aggiungere  $\text{N}_2$  o  $\text{H}_2$
- sottrarre  $\text{NH}_3$



Per spostare l'equilibrio verso destra si può:

- diminuire la pressione (ovvero aumentare il volume)
- aumentare la temperatura
- aggiungere  $CO_2$
- sottrarre  $CO$



Per spostare l'equilibrio verso destra si può:

- diminuire la temperatura
- operare con un eccesso di reagente
- sottrarre un prodotto