

12

L'equilibrio chimico

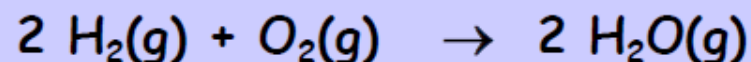
Costanti di equilibrio, K_c e K_p

Equilibri omogenei ed eterogenei

Grado di dissociazione, α

Principio di Le Chatelier

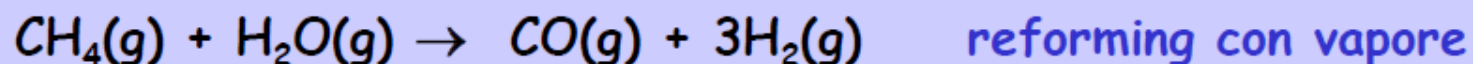
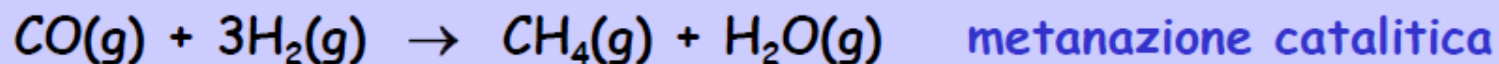
Abbiamo fino ad ora considerato reazioni che vanno totalmente a compimento, come, ad esempio:

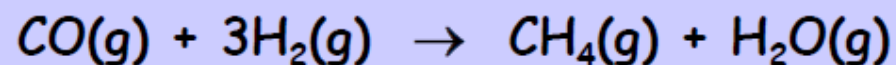


Se mescoliamo due moli di H_2 ed una mole di O_2 alla fine della reazione si ottengono due moli di H_2O mentre sia l'idrogeno che l'ossigeno scompaiono completamente.

Esistono però delle reazioni chimiche che si arrestano prima di giungere a compimento.

Tale reazioni sono dette **reversibili** e sono caratterizzate dal fatto che è possibile non solo la reazione diretta dai reagenti ai prodotti ma anche quella inversa dai prodotti ai reagenti.



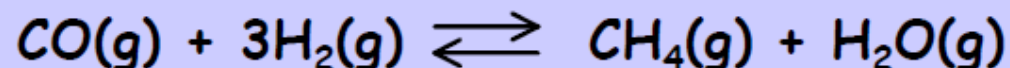


La conseguenza è che, sia nel caso che mettiamo solo i reagenti, che nel caso in cui mettiamo solo i prodotti, nel recipiente di reazione, dopo un certo periodo di tempo si ha la formazione di una miscela di reagenti e prodotti in concentrazioni definite e costanti nel tempo.

Si dice che la miscela di reazione ha raggiunto l'**equilibrio chimico**.

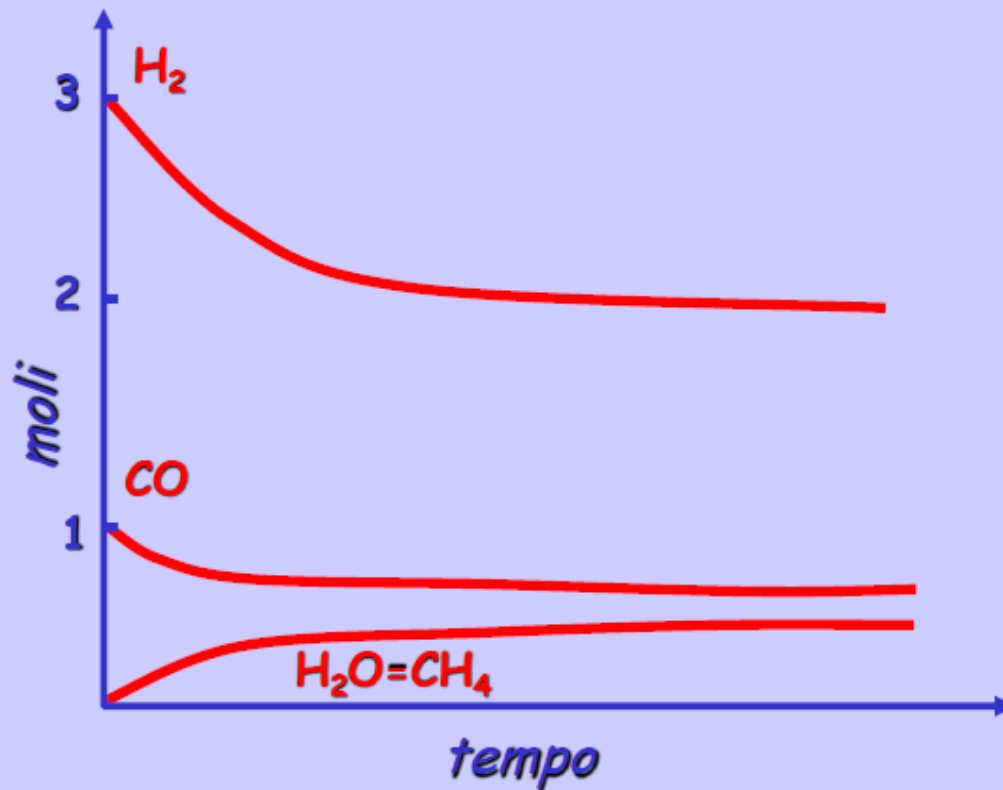
Tale situazione è un **equilibrio dinamico**: la reazione diretta e quella inversa continuano ad avvenire con velocità uguali.

Reazioni di questo tipo sono scritte con una doppia freccia:

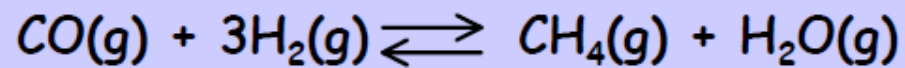




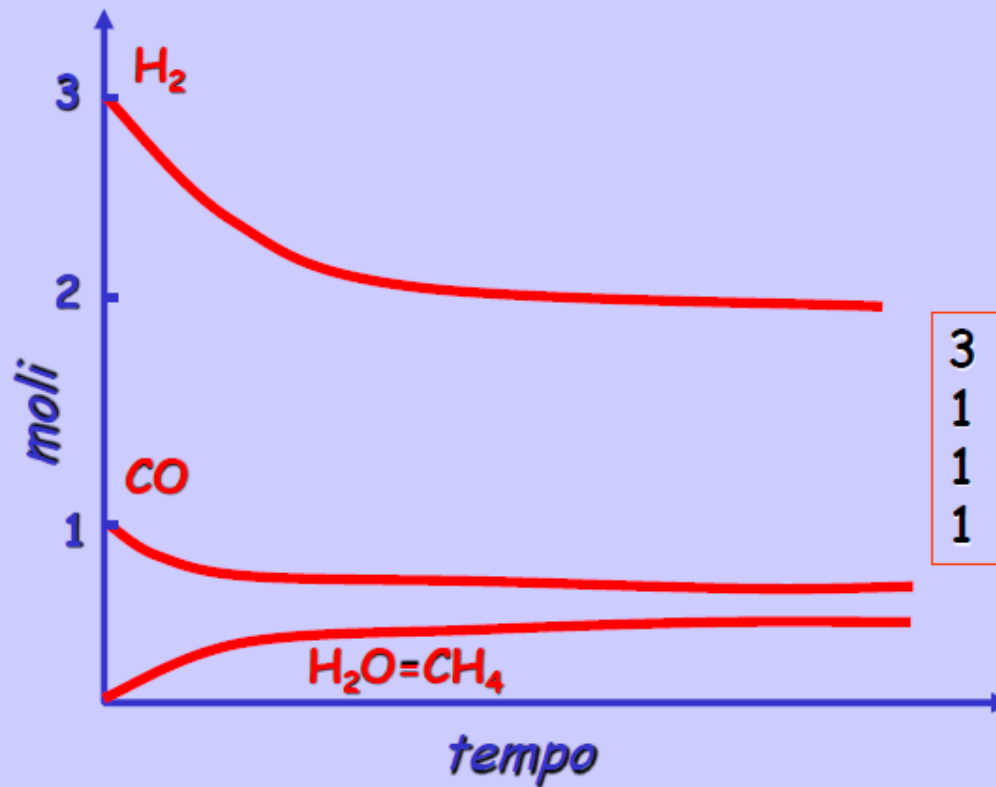
Per questa reazione supponiamo di introdurre in un recipiente 1 mole di CO e 3 moli di H₂ e di seguire la variazione temporale del numero di moli dei vari composti.



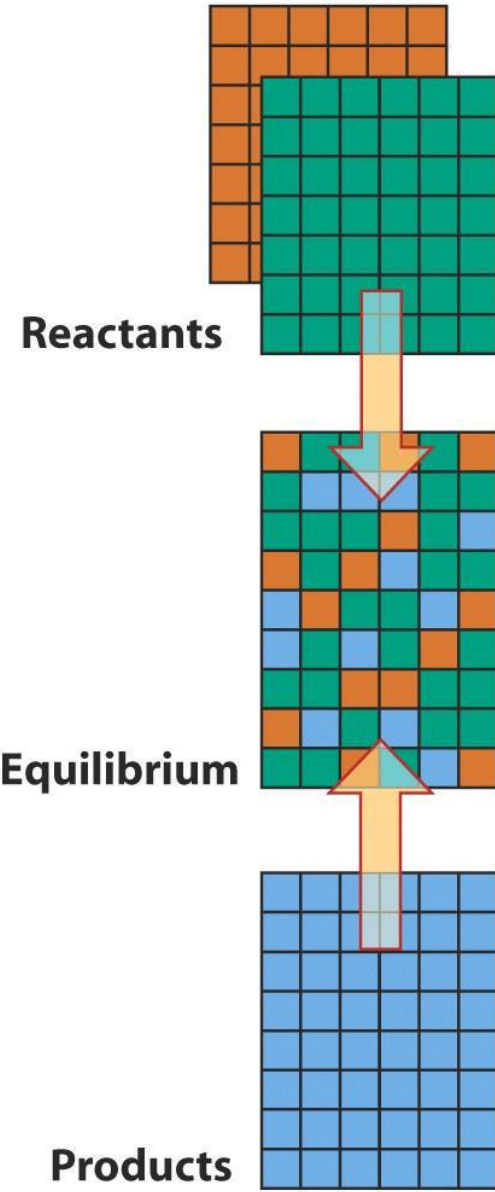
Inizialmente si ha una diminuzione dei reagenti e un aumento dei prodotti, ma dopo un certo periodo di tempo le moli (e quindi anche le concentrazioni) di tutti i componenti raggiungono dei valori costanti.



La diminuzione delle moli dei reagenti e gli aumenti delle moli di prodotti sono vincolate dai rapporti stechiometrici.



3 moli H₂ scomparse =
1 mole CO scomparsa =
1 mole CH₄ formata =
1 mole H₂O formata



Determinando la quantità di uno dei reagenti o dei prodotti all'equilibrio possiamo determinare la quantità di tutti gli altri componenti all'equilibrio.

Ritornando ad esempio al caso in cui introduciamo in un recipiente 1 mole di CO e 3 moli di H₂, è possibile scrivere la seguente tabella dei numeri di moli iniziali e all'equilibrio facendo uso dei coefficienti stechiometrici per legare fra di loro le variazioni dei numeri di moli:

	$\text{CO(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$			
<i>moli all'inizio</i>	1,0	3,0	0	0
<i>variazioni</i>	-x	-3x	+x	+x
<i>moli all'equilibrio</i>	1,0-x	3,0-3x	x	x

	$\text{CO(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$			
<i>moli all'inizio</i>	1,0	3,0	0	0
<i>variazioni</i>	-x	-3x	+x	+x
<i>moli all'equilibrio</i>	1,0-x	3,0-3x	x	x

Se, per esempio, sappiamo che all'equilibrio le moli di CO sono 0,613:

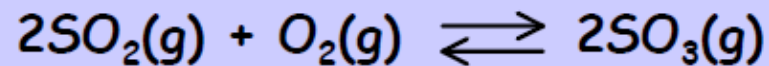
$$1,0 - x = 0,613 \quad x = 0,387$$

$$\text{moli CH}_4 = \text{moli H}_2\text{O} = x = 0,387$$

$$\text{moli H}_2 = 3,0 - 3x = 1,839$$

Costante di equilibrio

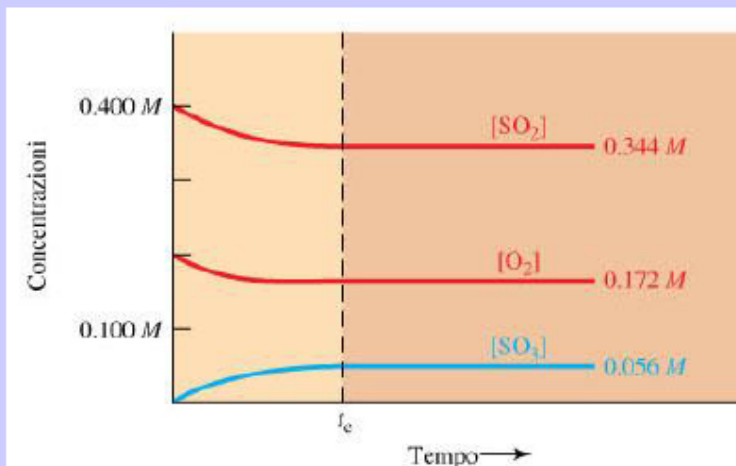
Uno stato di equilibrio è sempre raggiunto qualsiasi sia la composizione iniziale della miscela (purchè le quantità delle sostanze iniziali siano sufficienti per raggiungere l'equilibrio).
Ad esempio per la reazione seguente:



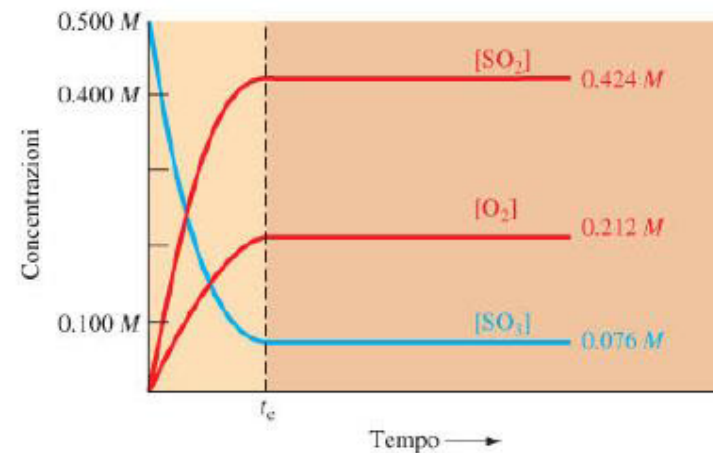
Immaginiamo di partire dalle due seguenti condizioni:

- 0,4 moli di SO_2 e 0,2 di O_2
- 0,5 moli di SO_3

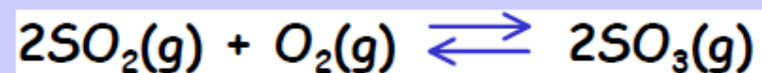
In entrambi i casi dopo un certo tempo si raggiunge una condizione di equilibrio in cui sono presenti SO_2 , O_2 e SO_3 : la composizione della miscela all'equilibrio dipende però dalle quantità iniziali dei composti e sarà quindi diversa nei due casi.



(a) A partire da SO_2 ed O_2 .



(b) A partire da SO_3 .



In generale per qualsiasi condizione iniziale si arriva ad una situazione di equilibrio con concentrazioni diverse: tuttavia per una data reazione ad una data temperatura **tutte le possibili composizioni all'equilibrio devono soddisfare una ben precisa equazione.**

Consideriamo la generica equazione:



Definiamo costante di equilibrio K_c (in termini di concentrazioni):

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{a temperatura costante!}$$

Tale relazione è nota come **legge di azione di massa**

Le concentrazioni nell'espressione sopra sono riferite all'equilibrio.

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

La legge di azione di massa stabilisce che i valori dell'espressione di K_c per una certa reazione ad una data temperatura sono costanti qualsiasi siano le condizioni iniziali della reazione.

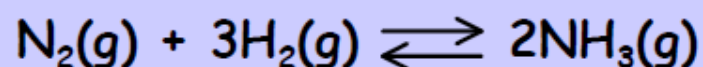
Ad esempio per



$$K_c = \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3}$$

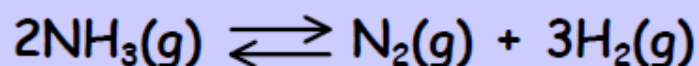
Dall'espressione della costante di equilibrio è evidente che il suo valore numerico dipende da come è scritta l'equazione chimica (ad esempio dai coefficienti stechiometrici usati). È possibile determinare alcune relazioni fra le K_c di equazioni chimiche correlate.

Esempi



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

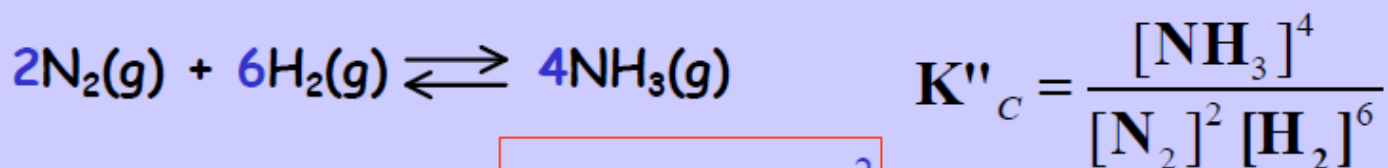
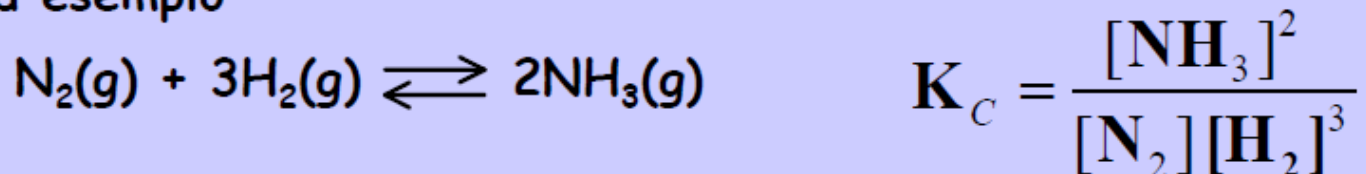
Per la **reazione inversa**



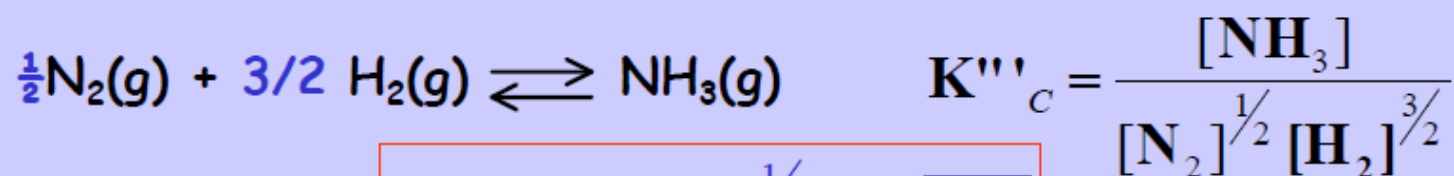
$$K'_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$K'_c = \frac{1}{K_c}$$

Se invece abbiamo una reazione moltiplicata per una costante, ad esempio



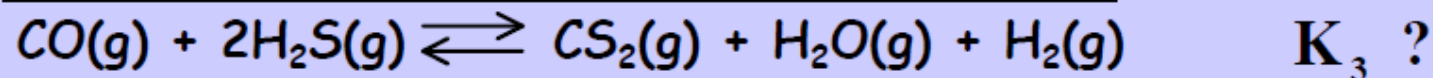
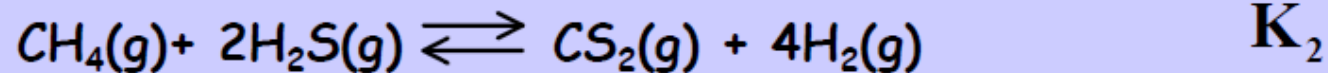
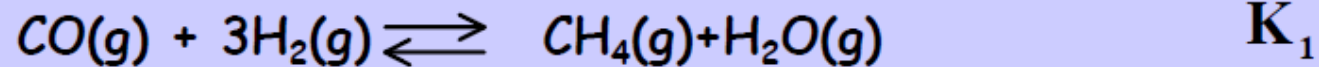
$$K''_C = (K_C)^2$$



$$K'''_C = (K_C)^{1/2} = \sqrt{K_C}$$

La relativa costante si ottiene dunque elevando la costante dell'equazione di partenza ad una potenza pari al fattore per cui abbiamo moltiplicato

Costante di equilibrio per una **somma di reazioni**



$$\mathbf{K}_1 = \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3} \quad \mathbf{K}_2 = \frac{[\text{CS}_2][\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{S}]^2}$$

$$\mathbf{K}_3 = \frac{[\text{CS}_2][\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{S}]^2}$$

Si può dimostrare che: $\mathbf{K}_3 = \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2$

Infatti:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3} \cdot \frac{[\text{CS}_2][\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{S}]^2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CS}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{S}]^2}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\mathbf{K}_3}$

$$\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3$$

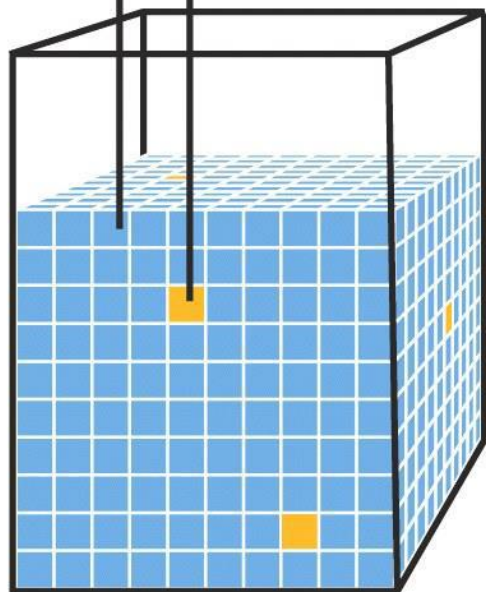
Quindi la costante di equilibrio per una somma di reazioni si ottiene moltiplicando le costanti di equilibrio per le reazioni sommate

TABLE 9.3 Relations Between Equilibrium Constants

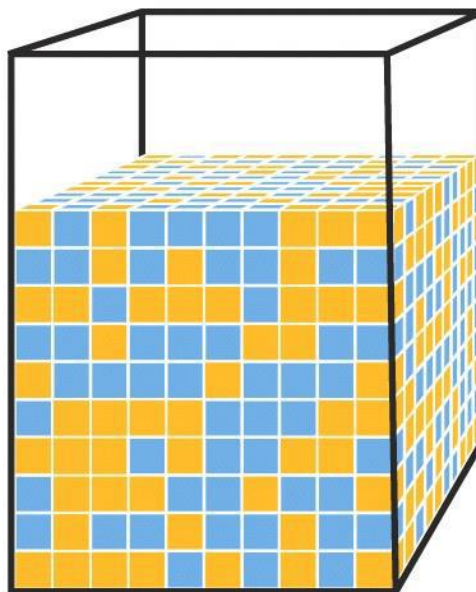
Chemical equation	Equilibrium constant
$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$	K_1
$c C + d D \rightleftharpoons a A + b B$	$K_2 = 1/K_1 = K_1^{-1}$
$na A + nb B \rightleftharpoons nc C + nd D$	$K_3 = K_1^n$

For a reaction that can be expressed as the sum of other reactions, the equilibrium constant is the product of the equilibrium constants of the component reactions.

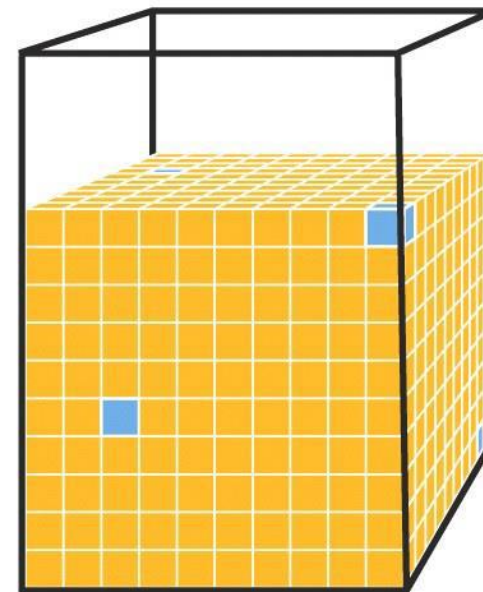
Reactants
Products



$$K = 10^{-3}$$



$$K = 1$$



$$K = 10^3$$

Costante di equilibrio K_p

Per gli equilibri in fase gassosa è spesso utile scrivere la costante di equilibrio in termini delle **pressioni parziali** dei gas invece che delle concentrazioni.

Ad esempio per la generica reazione:



Tale costante è definita come:

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

Supponendo che tutti i gas siano ideali è possibile ricavare la relazione tra K_p e K_c .

Si ha infatti:

$$P_i V = n_i RT \qquad [i] \equiv \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT}$$

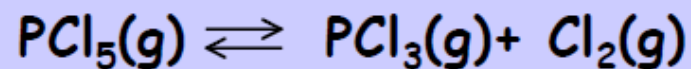
Da cui

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{(P_C/RT)^c \cdot (P_D/RT)^d}{(P_A/RT)^a \cdot (P_B/RT)^b} = \\ &= \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \cdot \left(\frac{1}{RT}\right)^{c+d-a-b} = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n} \end{aligned}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = c + d - a - b$$

Problema: Per la reazione



$K_c = 3,26 \times 10^{-2}$ a 191°C . Quanto vale K_p ?

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$T = 191 + 273 = 464 \text{ K}$$

$$\Delta n = 1 + 1 - 1 = 1$$

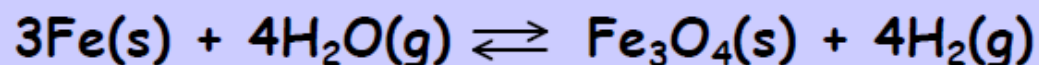
$$K_p = 3,26 \times 10^{-2} \times (0,0821 \times 464)^1 = 1,24$$

Equilibri eterogenei

Abbiamo finora considerato solo equilibri omogenei, cioè equilibri in cui reagenti e prodotti si trovano tutti in una sola fase (ad esempio gassosa, oppure in soluzione).

Un equilibrio eterogeneo è invece un equilibrio in cui reagenti e prodotti si trovano in più di una fase.

Nell'espressione della costante di equilibrio di un equilibrio eterogeneo vengono omesse le concentrazioni (o le pressioni parziali nel K_p) dei solidi e dei liquidi puri.



$$K_C = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Questo perché a temperatura costante la concentrazione (o la pressione parziale nel caso di K_p) di un solido o di un liquido puro è costante.

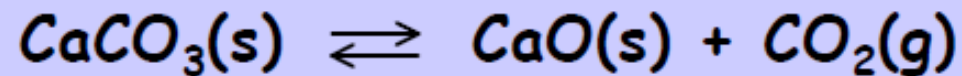


$$K'_c = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4][\text{H}_2]^4}{[\text{Fe}]^3[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

$$\underbrace{K'_c \times \frac{[\text{Fe}]^3}{[\text{Fe}_3\text{O}_4]}}_{K_c} = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Anche se le concentrazioni di Fe e Fe_3O_4 non compaiono nell'espressione per K_c è però importante che essi siano presenti all'equilibrio.

Esempio



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

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Si noti che in questo caso particolarmente semplice se ad un recipiente contenente CaCO_3 , CaO e CO_2 si aggiunge una qualsiasi quantità di uno o più di questi composti, la pressione parziale di CO_2 rimane costante

Uso qualitativo della costante di equilibrio

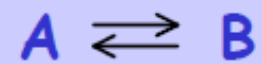
Per una data reazione di equilibrio:



si può affermare che

- Se K_C è grande ($K_C \gg 1$) l'equilibrio è spostato verso i prodotti, cioè nella miscela di equilibrio le concentrazioni dei prodotti sono maggiori di quelle dei reagenti
- Se K_C è piccola ($K_C \ll 1$) l'equilibrio è spostato verso i reagenti

Esempio: Consideriamo la reazione:



$$K_C = \frac{[B]}{[A]}$$

$$K_C = 100 \quad 100 = \frac{[B]}{[A]} \quad [B] = 100[A]$$

$$K_C = 0,01 \quad 0,01 = \frac{[B]}{[A]} \quad [B] = 0,01[A]$$

$$K_C = 1 \quad 1 = \frac{[B]}{[A]} \quad [B] = [A]$$

Previsione della direzione di una reazione

Consideriamo la generica reazione



E supponiamo di avere una data miscela iniziale di reagenti e prodotti con concentrazioni $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ e $[D]_0$.

In generale non siamo all'equilibrio, cioè:

$$\frac{[C]_0^c [D]_0^d}{[A]_0^a [B]_0^b} \neq K_C$$

per cui la reazione procederà verso destra o verso sinistra fino a raggiungere una situazione di equilibrio in cui le nuove concentrazioni saranno $[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$, $[C]_{eq}$ e $[D]_{eq}$ e soddisfano la relazione:

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

Note le concentrazioni iniziali $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ e $[D]_0$ si pone il problema di capire se la reazione per raggiungere l'equilibrio si sposta verso destra o sinistra.

Per rispondere a tale domanda definiamo il **quoziente di reazione** Q_c ad un dato istante i :

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

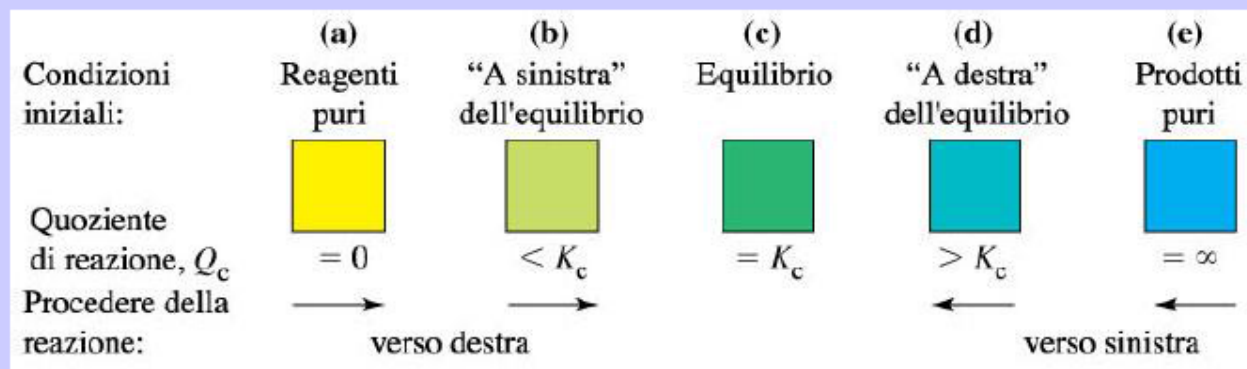
in cui le concentrazioni non sono necessariamente quelle all'equilibrio (come in K_c) ma relative ad un dato istante i qualsiasi.

Per rispondere alla domanda precedente, cioè verso quale direzione procede la reazione per raggiungere l'equilibrio, si calcola Q_C con le concentrazioni iniziali $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ e $[D]_0$ e si confronta il suo valore con quello di K_C :

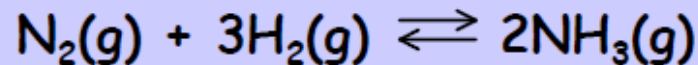
Se $Q_C > K_C$ la reazione procede verso **sinistra**

Se $Q_C < K_C$ la reazione procede verso **destra**

Se $Q_C = K_C$ la reazione è all'**equilibrio**



Esempio: Un recipiente di 50 L contiene 1,00 mole di N_2 , 3,00 moli di H_2 e 0,50 moli di NH_3 . Sapendo che per questo equilibrio



$K_c=0,500$ a $400^\circ C$, stabilire in che direzione si sposta la reazione

Si calcolano prima le concentrazioni

$$[N_2] = \frac{1,00 \text{ mol}}{50,0 \text{ L}} = 0,0200 \text{ mol/L} \quad [H_2] = \frac{3,00 \text{ mol}}{50,0 \text{ L}} = 0,0600 \text{ mol/L}$$

$$[NH_3] = \frac{0,500 \text{ mol}}{50,0 \text{ L}} = 0,0100 \text{ mol/L}$$

Si calcola Q_c

$$Q_c = \frac{[NH_3]_i^2}{[N_2]_i [H_2]_i^3} = \frac{(0,0100)^2}{(0,0200)(0,0600)^3} = 23,1$$

Poiché $Q_c=23,1$ è maggiore di $K_c=0,500$ la reazione si sposta verso sinistra

Calcolo delle concentrazioni all'equilibrio

Il caso più semplice è quello in cui è nota K_c e tutte le concentrazioni meno una che è ricavata dalla equazione di definizione di K_c .

Esempio - Una miscela gassosa all'equilibrio contiene 0,30 moli di CO, 0,10 moli di H_2 e 0,020 moli di H_2O oltre ad una quantità incognita di CH_4 per litro.

Determinare la concentrazione di CH_4 sapendo che la reazione di equilibrio è



ed ha $K_c=3,92$.

L'equazione che descrive la costante di equilibrio è

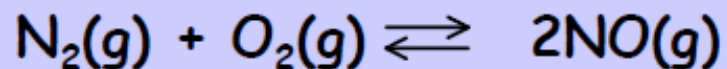
$$K_c = \frac{[CH_4][H_2O]}{[CO][H_2]^3}$$

Sostituendo i valori delle concentrazione e di K_c otteniamo

$$3,92 = \frac{[\text{CH}_4] (0,020)}{(0,30) (0,10)^3}$$

$$[\text{CH}_4] = \frac{3,92 (0,10)^3 (0,30)}{(0,020)} = 0,059 \text{ mol/L}$$

Esempio - Tra $N_2(g)$, $O_2(g)$ e $NO(g)$ si instaura il seguente equilibrio a $25^\circ C$:



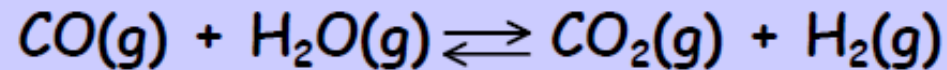
con $K_p = 4,6 \cdot 10^{-31}$. Se all'equilibrio le pressioni parziali di N_2 e O_2 sono pari a 1 atm, quale è la pressione parziale di NO ?

L'equazione che descrive la costante di equilibrio è

$$K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}} \quad 4,6 \cdot 10^{-31} = \frac{P_{NO}^2}{(1,0)(1,0)}$$

$$P_{NO} = \sqrt{\frac{4,6 \cdot 10^{-31}}{1,0 \times 1,0}} = 6,8 \cdot 10^{-16}$$

Esempio - La reazione

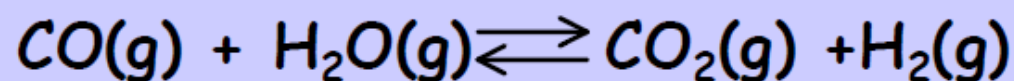


ha una K_c di 0,58 a 1000°C . Se introduciamo inizialmente 1,00 moli di CO e 1,00 moli di H_2O in un pallone di 50,0 litri quante moli di ciascuna sostanza sono presenti nel pallone ad equilibrio raggiunto?

Cominciamo prima di tutto con il calcolo delle concentrazioni:

$$[\text{CO}]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = \frac{1,00 \text{ mol}}{50,0 \text{ L}} = 0,0200 \text{ M}$$

Costruiamo ora la tabella descritta prima.



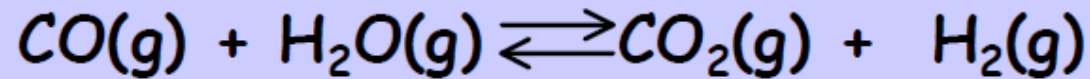
Conc. iniziali	0,0200	0,0200	0	0
Variazioni	-x	-x	+x	+x
<hr/>				
Concentrazioni all'equilibrio	0,0200-x	0,0200-x	x	+x

in cui x sono le moli per litro di CO_2 che si formano e sono legate alle altre moli formate o scomparse dai coefficienti stechiometrici

Si sostituiscono poi le concentrazioni all'equilibrio nell'espressione per K_c

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} \quad 0,58 = \frac{(x)(x)}{(0,0200 - x)(0,0200 - x)}$$

$$0,58 = \frac{(x)^2}{(0,0200 - x)^2}$$



Conc. iniziali	0,0200	0,0200	0	0
Variazioni	-x	-x	+x	+x
Concentrazioni all'equilibrio	0,0200-x	0,0200-x	x	x

Si risolve ora l'equazione precedente rispetto ad x. Eseguendo la radice quadrata di entrambi i membri si ha:

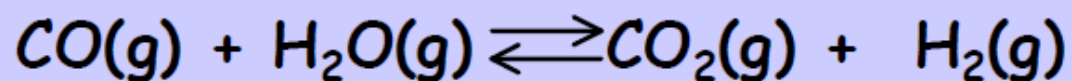
$$\pm 0,76 = \frac{x}{0,0200 - x} \quad \text{Due equazioni di 1° grado}$$

da cui si ottengono due soluzioni:

$$x_1 = 0,0086$$

$$x_2 = -0,063$$

fisicamente impossibile!

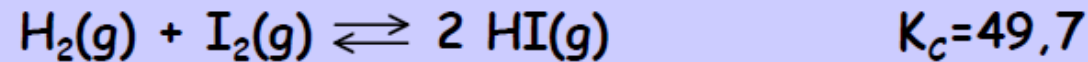


Conc. iniziali	0,0200	0,0200	0	0
Variazioni	-x	-x	+x	+x
<hr/>				
Concentrazioni all'equilibrio	0,0200-x	0,0200-x	x	x

Troviamo ora le concentrazioni all'equilibrio sostituendo il valore di x all'interno dell'ultima riga della tabella:

$[\text{CO}] = 0,0200 - x = 0,0114 \text{ mol/L}$	$n_{\text{CO}} = 0,0114 \text{ mol/L} \cdot 50,0\text{L} = 0,57 \text{ mol}$
$[\text{H}_2\text{O}] = 0,0200 - x = 0,0114 \text{ mol/L}$	$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0114 \text{ mol/L} \cdot 50,0\text{L} = 0,57 \text{ mol}$
$[\text{CO}_2] = x = 0,0086 \text{ mol/L}$	$n_{\text{CO}_2} = 0,0086 \text{ mol/L} \cdot 50,0\text{L} = 0,43 \text{ mol}$
$[\text{H}_2] = x = 0,0086 \text{ mol/L}$	$n_{\text{H}_2} = 0,0086 \text{ mol/L} \cdot 50,0\text{L} = 0,43 \text{ mol}$

Problema: Data la seguente reazione:



Quale è la composizione di equilibrio quando si fanno reagire 1,00 moli di H_2 e 2,00 moli di I_2 in un recipiente di 1,00 L ?

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{HI}(\text{g})$
Conc. iniziali	1,00		2,00		0
Variazioni	-x		-x		+2x
<hr/>					
Concentrazioni all'equilibrio	$1,00-x$		$2,00-x$		+2x

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \quad 49,7 = \frac{(2x)^2}{(1,00-x)(2,00-x)}$$

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{HI}(\text{g})$
Conc. iniziali	1,00		2,00		0
Variazioni	-x		-x		+2x
<hr/>					
Concentrazioni all'equilibrio	$1,00-x$		$2,00-x$		+2x

$$49,7 \times (1,00 - x)(2,00 - x) = 4 x^2$$

$$0,920 x^2 - 3,00 x + 2,00 = 0$$

$$x = \frac{3,00 \pm \sqrt{9,00 - 7,36}}{1,84} = 1,63 \pm 0,70$$

2,33 Impossibile!
0,93

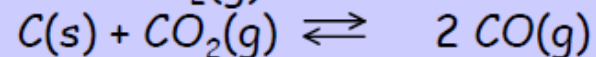
	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{HI}(\text{g})$
Conc. iniziali	1,00		2,00		0
Variazioni	-x		-x		+2x
Concentrazioni all'equilibrio	1,00-x		2,00-x		+2x

$$[\text{H}_2] = 1,00 - x = 1,00 - 0,93 = 0,07 \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}_2] = 2,00 - x = 2,00 - 0,93 = 1,07 \text{ mol/L}$$

$$[\text{HI}] = 2x = 2 \times 0,93 = 1,86 \text{ mol/L}$$

In un recipiente inizialmente vuoto a 1000 K vengono inseriti una certa quantità di C(s) e 0,8 atm di CO₂(g). Si instaura il seguente equilibrio:



Ad equilibrio raggiunto si misura una pressione di CO pari a 0,96 atm. Quale è il K_p della reazione?

- A - 2,88
- B - 19,0
- C - 1,6×10⁻²
- D - 0,287

La costante K_p della reazione è data da:

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

Abbiamo solo la pressione di CO all'equilibrio, ma non di CO₂. Poiché i dati che abbiamo non sono solo all'equilibrio, ma abbiamo le pressioni iniziali, scriviamo la solita tabella:

	C(s)	+	CO₂(g)	\rightleftharpoons	2CO(g)
Press. iniziali	-		0,80		0
Variazioni	-		-x		+2x
Pressioni all'equilibrio	-		0,80-x		+2x

Noi però conosciamo il valore della pressione di CO ad equilibrio raggiunto: 0,96 atm. Questa pressione nella nostra tabella in funzione di x è stata scritta come +2x. Possiamo quindi uguagliare i due valori:

$$P_{CO} = 2x = 0,96 \quad x = 0,48$$

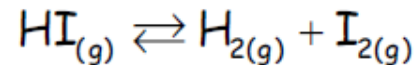
A questo punto possiamo calcolare la pressione di CO₂ all'equilibrio:

$$P_{CO_2} = 0,80 - x = 0,80 - 0,48 = 0,32$$

Da cui:

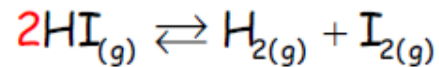
$$K_P = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{(0,96)^2}{(0,32)} = 2,88$$

Esercizio: 0.2 moli di HI vengono introdotti in un recipiente del volume di 2 L riscaldato a 453 °C. Avviene la seguente reazione:



All'equilibrio, la concentrazione di HI è di 0.078 M. Si calcolino i valori di K_c e K_p .

Prima di tutto si bilancia la reazione:

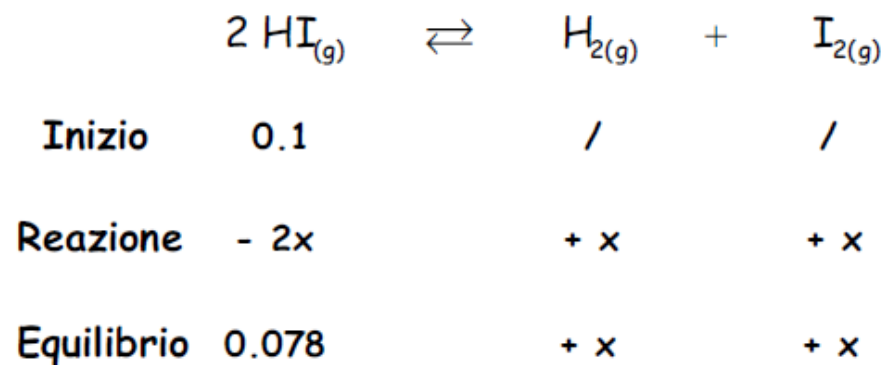


Per poter calcolare il valore di K_c è necessario calcolare la concentrazione all'equilibrio di tutte le specie coinvolte:

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

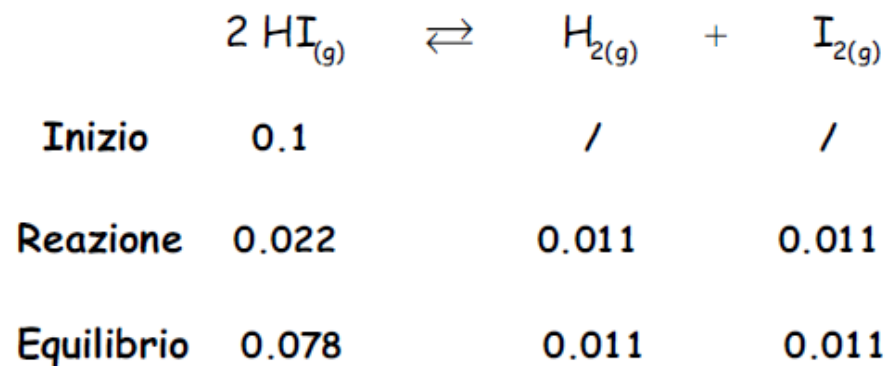
Per fare ciò è necessario costruire lo schema di reazione e calcolare la concentrazione iniziale dell'unica specie presente, l'acido iodidrico:

$$[\text{HI}]_0 = \frac{n}{V} = \frac{0.2}{2} = 0.1 \text{ M}$$



Quando si conosce la concentrazione finale all'equilibrio e quella iniziale di una delle specie chimiche della reazione è possibile completare lo schema di reazione

$$0.1 - 0.078 = 0.022 = 2x \qquad x = 0.011$$



$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{0.011 \times 0.011}{(0.078)^2} = 2 \times 10^{-2}$$

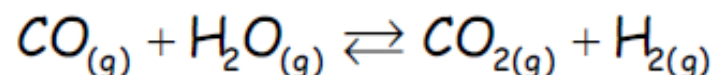
I valori di K_{eq} sono adimensionali perché in realtà le concentrazioni che compaiono nell'espressione della K_{eq} sono divise per la concentrazione standard (1 M)

Il valore di K_p si può calcolare dalla relazione:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_{gas}}$$

$$K_p = 2 \times 10^{-2} \times (0.082 \times 726.15)^0 = 2 \times 10^{-2}$$

Esercizio: Si introducono 0.25 moli di CO e 0.15 moli di H₂O in un recipiente di 125 mL a 900 K. Avviene la reazione:



Calcolare la frazione molare dei componenti della miscela gassosa all'equilibrio, sapendo che $K_c = 1.56$.

La reazione è già bilanciata.

Le concentrazioni iniziali di CO e H₂O sono:

$$[\text{CO}]_0 = \frac{n}{V} = \frac{0.25}{0.125} = 2 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_0 = \frac{n}{V} = \frac{0.15}{0.125} = 1.2 \text{ M}$$

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$\text{H}_{2(g)}$
Inizio	2		1.2		/		/
Reazione	- x		- x		+ x		+ x
Equilibrio	(2 - x)		(1.2 - x)		+ x		+ x

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{(2-x)(1.2-x)} = 1.56$$

$$0.56x^2 - 4.992x + 3.744 = 0$$

L'equazione da risolvere è del secondo grado. Va perciò usata l'equazione quadratica

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

In questo caso la soluzione corretta è $x = 0.827$. Quella da scartare o è negativa oppure è superiore al valore iniziale (come in questo caso, $x = 8.09$).

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$\text{H}_{2(g)}$
Inizio	2		1.2		/		/
Reazione	-0.827		-0.827		0.827		0.827
Equilibrio	1.173		0.373		0.827		0.827

La frazione molare è data da:

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad n_{\text{tot}} = 1.173 + 0.373 + 0.827 + 0.827 = 3.2$$

(corrisponde al totale delle moli iniziali)

$$\chi_{\text{CO}} = \frac{1.173}{3.2} = 0.366 \quad \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.373}{3.2} = 0.116 \quad \chi_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{H}_2} = \frac{0.827}{3.2} = 0.258$$

Grado di dissociazione

Rapporto tra le moli della sostanza che si è dissociata all'equilibrio e le moli della sostanza presenti all'inizio della reazione



$$\alpha = \frac{n_{\text{che hanno reagito}}}{n_{\text{iniz}}}$$

Esempio

Se $\alpha = 40\%$, significa che il 40% delle moli di HI si sono dissociate.

Quindi quelle rimaste sono il 60%.

Avro' dunque 6 moli di HI rimaste e 4 moli di HI che si sono dissociate

La stechiometria della reazione è la seguente



Ovvero 2 moli di HI si dissociano in 1 mole di H_2 ed 1 mole di I_2

Quindi, d alla dissociazione di 4 moli di HI, si otterranno

2 moli di H_2 e 2 moli di I_2

RISULTATO: 6 moli di HI, 2 moli di H_2 e 2 moli di I_2

Il grado di dissociazione di una sostanza, a concentrazione iniziale nota, può venire calcolato facendo uso della costante di equilibrio. Alternativamente, dal grado di dissociazione si può risalire alla costante di equilibrio. Per una generica reazione di dissociazione del seguente tipo:



sussistono le seguenti relazioni prima della dissociazione e ad equilibrio raggiunto

**Concentrazioni prima
della dissociazione (*):**

$$C_0 \quad 0 \quad 0$$

**Stechiometria della
reazione:**



**Concentrazioni ad
equilibrio raggiunto:**

$$C_0 - x \quad x \quad nx \\ C_0(1 - \alpha) \quad C_0\alpha \quad nC_0\alpha$$

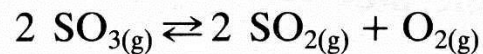
dove l'ultima serie di relazioni è stata ricavata facendo uso della (6,21). Per la reazione in questione, si ricava immediatamente che la K_c è legata al grado di dissociazione, α , dalla seguente relazione:

$$K_c = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = \frac{C_0\alpha(nC_0\alpha)^n}{C_0(1 - \alpha)} \quad (6,24)$$

Naturalmente, attesa la relazione che lega le concentrazioni alle pressioni, si può mettere anche la K_p in funzione del grado di dissociazione, come si vedrà negli esempi riportati più sotto.

Relazioni del tipo della (6,24) vanno ricavate caso per caso seguendo eventualmente il procedimento qui adottato.

Esercizio 6.9 - 3,00 mol di SO_3 sono poste in un reattore di 5,00 l alla temperatura di 1000 K. All'equilibrio il 19,7% di SO_3 si è dissociato secondo la seguente reazione:



Trovare la K_c .

Indichiamo con $\alpha = x/n_{0\text{SO}_3}$ il grado di dissociazione di SO_3 all'equilibrio. Le concentrazioni delle varie sostanze in queste condizioni sono:

$$[\text{SO}_3] = \frac{(n_{0\text{SO}_3} - x)}{V} = \frac{n_{0\text{SO}_3}(1 - \alpha)}{V} = \frac{3,00 \text{ mol} \times (1 - 0,197)}{5,00 \text{ l}} = 4,82 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$$

$$[\text{SO}_2] = \frac{x}{V} = \frac{n_{0\text{SO}_3}\alpha}{V} = \frac{3,00 \text{ mol} \times 0,197}{5,00 \text{ l}} = 1,18 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{x/2}{V} = \frac{n_{0\text{SO}_3}\alpha/2}{V} = \frac{3,00 \text{ mol} \times 0,197/2}{5,00 \text{ l}} = 5,91 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

La K_c risulta perciò essere:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{(1,18 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1})^2 \times 5,91 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}}{(4,82 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1})^2} = \mathbf{3,54 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}}$$

Esercizio 6.10 - Il grado di dissociazione di CO_2 secondo la reazione



è di $1,47 \times 10^{-2}$ a $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ e alla pressione totale di $1,86 \text{ atm}$. Trovare la K_p della reazione.

Per ricavare la K_p si devono ricavare le pressioni parziali dei singoli componenti all'equilibrio, le quali sono legate alla pressione totale, che è nota, e alle frazioni molari dalle seguenti relazioni:

$$p_{\text{CO}} = X_{\text{CO}} P_{(\text{tot})} \quad ; \quad p_{\text{O}_2} = X_{\text{O}_2} P_{(\text{tot})} \quad ; \quad p_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} P_{(\text{tot})}$$

Tenendo conto della stechiometria della reazione risulta che le frazioni molari, X , dei singoli composti possono essere messe in funzione del grado di dissociazione, operando come segue:

$$n_{\text{CO}} = n_{0\text{CO}_2} \alpha \quad ; \quad n_{\text{O}_2} = \frac{n_{0\text{CO}_2} \alpha}{2} \quad ; \quad n_{\text{CO}_2} = n_{0\text{CO}_2} (1 - \alpha) \quad ; \quad n_{(\text{tot})} = n_{0\text{CO}_2} \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right)$$

$$X_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{(\text{tot})}} = \frac{n_{0\text{CO}_2} \alpha}{n_{0\text{CO}_2} \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right)} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} = \frac{1,47 \times 10^{-2}}{1,007} = 1,46 \times 10^{-2}$$

$$X_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{(\text{tot})}} = \frac{n_{0\text{CO}_2} \alpha}{2 n_{0\text{CO}_2} \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right)} = \frac{\alpha}{2 \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right)} = \frac{1,47 \times 10^{-2}}{2,014} = 7,30 \times 10^{-3}$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{(\text{tot})}} = \frac{n_{0\text{CO}_2}(1 - \alpha)}{n_{0\text{CO}_2}\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{1 - \alpha}{\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{0,985}{1,007} = 9,78 \times 10^{-1}$$

Le pressioni parziali sono perciò:

$$p_{\text{CO}} = 1,46 \times 10^{-2} \times 1,86 \text{ atm} = 2,72 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

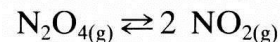
$$p_{\text{O}_2} = 7,30 \times 10^{-3} \times 1,86 \text{ atm} = 1,36 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 9,78 \times 10^{-1} \times 1,86 \text{ atm} = 1,82 \text{ atm}$$

Si può ora ricavare agevolmente la K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} = \frac{(2,72 \times 10^{-2} \text{ atm})^2 \times 1,36 \times 10^{-2} \text{ atm}}{(1,82 \text{ atm})^2} = \mathbf{3,04 \times 10^{-6} \text{ atm}}$$

Esercizio 6.11 - 9,51 g di N_2O_4 a $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ in un recipiente di 2,50 l si dissociano parzialmente secondo la seguente reazione:



All'equilibrio la pressione totale è di 1,18 atm. Trovare la K_p e la K_c della reazione.

Le relazioni fra pressione totale, pressione parziale, numero di moli e grado di dissociazione sono:

$$n_{N_2O_4} = n_{0N_2O_4}(1 - \alpha) \quad ; \quad n_{NO_2} = 2n_{0N_2O_4}\alpha \quad ; \quad n_{(tot)} = n_{0N_2O_4}(1 + \alpha)$$

$$p_{N_2O_4} = X_{N_2O_4}P_{(tot)} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \times P_{(tot)} \quad ; \quad p_{NO_2} = X_{NO_2} \times P_{(tot)} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \times P_{(tot)}$$

Il grado di dissociazione può essere ricavato dai dati del problema:

$$P_{(tot)} = n_{(tot)} \times \frac{RT}{V} = n_{0N_2O_4} \times (1 + \alpha) \frac{RT}{V} = \frac{m_{N_2O_4}}{MM_{N_2O_4}} (1 + \alpha) \frac{RT}{V} =$$

$$= \frac{9,51 \text{ g} \times 0,08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,2 \text{ K} (1 + \alpha)}{92,01 \text{ g mol}^{-1} \times 2,50 \text{ l}} = 1,18 \text{ atm}$$

da cui si ricava $\alpha = 0,166$.

Introducendo questo valore nelle precedenti espressioni delle pressioni parziali otteniamo:

$$p_{N_2O_4} = \frac{0,834 \times 1,18 \text{ atm}}{1,166} = 0,844 \text{ atm} \quad ; \quad p_{NO_2} = \frac{0,332 \times 1,18 \text{ atm}}{1,166} = 0,336 \text{ atm}$$

Per cui la K_p risulta essere:

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{(0,336 \text{ atm})^2}{0,844 \text{ atm}} = \mathbf{1,34 \times 10^{-1} \text{ atm}}$$

La K_c si ottiene dalla relazione:

$$K_p = K_c(RT) \quad ; \quad K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{1,34 \times 10^{-1} \text{ atm}}{0,08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,2 \text{ K}} = \mathbf{5,47 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}}$$

Esercizio 6.12 - La costante di equilibrio, K_c , della seguente reazione



è di $7,38 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Trovare a) il grado di dissociazione di PCl_5 e le pressioni parziali dei componenti all'equilibrio quando si pongono $0,200 \text{ mol}$ di PCl_5 in un recipiente di $5,00 \text{ l}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, e b) il grado di dissociazione quando si espande il volume a $10,0 \text{ l}$ in condizioni isoterme.

a) La concentrazione iniziale di PCl_5 , C_0 , è di $0,200 \text{ mol}/5,00 \text{ l} = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Le varie concentrazioni all'equilibrio sono:

$$[\text{PCl}_5] = C_0(1 - \alpha) \quad ; \quad [\text{PCl}_3] = C_0\alpha \quad ; \quad [\text{Cl}_2] = C_0\alpha$$

La K_c è legata al grado di dissociazione dalla seguente relazione:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{C_0^2\alpha^2}{C_0(1 - \alpha)} = \frac{C_0\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{4,00 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \times \alpha^2}{1 - \alpha} = 7,38 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}(1)$$

Da cui si ricava: $\alpha = \mathbf{0,719}$.

Le pressioni parziali sono:

$$\begin{aligned} p_{\text{PCl}_5} &= [\text{PCl}_5]RT = C_0(1 - \alpha)RT = \\ &= 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \times 0,281 \times 0,08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 573,2 \text{ K} = \mathbf{0,529 \text{ atm}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{PCl}_3} &= [\text{PCl}_3]RT = C_0\alpha RT = \\ &= 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \times 0,719 \times 0,08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 573,2 \text{ K} = \mathbf{1,35 \text{ atm}} \end{aligned}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = [\text{Cl}_2]RT = C_0\alpha RT = \mathbf{1,35 \text{ atm}}$$

b) La relazione (1) è ancora valida, solamente che il valore di C_0 in questo caso è di $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, essendo raddoppiato il volume.

$$\frac{C_0\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{2,00 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \times \alpha^2}{1 - \alpha} = 7,38 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \quad ; \quad \alpha = \mathbf{0,818}$$

Esercizio

- Azoto e idrogeno sono posti in un recipiente alle concentrazioni di 0.500 M and 0.800 M, rispettivamente. All'equilibrio, la concentrazione di NH_3 è 0.150 M. Quale è il valore della costante di equilibrio per questa reazione?



	<i>Iniziale</i>	<i>Equilibrio</i>
$[\text{N}_2]$	0.500	$0.500 - 0.075 = 0.425$
$[\text{H}_2]$	0.800	$0.800 - 0.225 = 0.575$
$[\text{NH}_3]$	0	0.150

$$K_{\text{eq}} = (0.150)^2 / (0.425)(0.575)^3 = 0.278$$

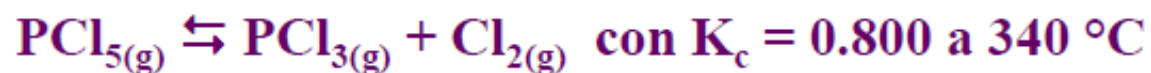
2) Calcolare la composizione all'equilibrio della miscela che si ottiene quando HI è posto in un recipiente in concentrazione 2.1 mM e scaldato a 490°C.

A questa T, la K_c della reazione $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ è 0.022.

$$K_c = [\text{H}_2][\text{I}_2] / [\text{HI}]^2$$

	<i>Iniziale</i>	<i>Finale</i>
[HI]	2.1×10^{-3}	$2.1 \times 10^{-3} - 2x$
[H ₂]	0	x
[I ₂]	0	x
$K_c = x^2 / (2.1 \times 10^{-3} - 2x)^2$		$x = 0.24 \times 10^{-3}$

3) Data la seguente reazione a:



Calcolare le concentrazioni all'equilibrio sapendo che le concentrazioni iniziali delle tre sostanze sono 0.120 M.

$$K_c = [\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]/[\text{PCl}_5] = 0.800$$

$$\text{PCl}_3 \quad \quad 0.120 \quad \quad 0.120+x$$

$$\text{Cl}_2 \quad \quad 0.120 \quad \quad 0.120+x$$

$$\text{PCl}_5 \quad \quad 0.120 \quad \quad 0.120-x$$

$$K_c = (0.120 + x)^2/(0.120-x) = 0.800$$

$$x^2 + 1.040x - 0.0816 = 0$$

$$x_1 = 0.0733 \quad x_2 = -1.113$$

x_2 darebbe conc. < 0 per i prodotti, quindi va scartata.

Principio di Le Chatelier

Si consideri una reazione chimica all'equilibrio. Se le condizioni di reazione vengono modificate la reazione si sposta dall'equilibrio e procede in una direzione o nell'altra fino a raggiungere una nuova condizione di equilibrio.

La direzione in cui la reazione si sposta può essere prevista usando il **principio di Le Chatelier**:

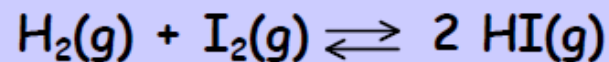
Quando un sistema all'equilibrio chimico viene perturbato mediante una variazione delle condizioni di reazione esso modifica la propria composizione all'equilibrio in modo da opporsi a tale variazione.

Noi considereremo tre modi di perturbare il sistema chimico all'equilibrio:

1. Variazione delle concentrazioni, ovvero l'allontanamento o l'aggiunta di un reagente o di un prodotto
2. Variazione della pressione, in genere cambiando il volume del recipiente
3. Variazione della temperatura

Variazione di concentrazione

Consideriamo la reazione



In una miscela all'equilibrio le concentrazioni sono tali che:

$$\frac{[\text{HI}]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{eq}} [\text{I}_2]_{\text{eq}}} = K_C$$

Supponiamo ora di aggiungere HI alla miscela di reazione: la concentrazione di HI aumenta da $[\text{HI}]_{\text{eq}}$ a $[\text{HI}]_{\text{tot}} = [\text{HI}]_{\text{eq}} + [\text{HI}]_{\text{agg.}} > [\text{HI}]_{\text{eq}}$.

Di conseguenza il quoziente di reazione

$$Q_C = \frac{[\text{HI}]_{\text{tot}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{eq}} [\text{I}_2]_{\text{eq}}} > K_C$$

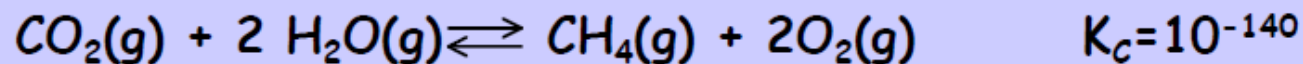
diventa maggiore di K_C e la reazione si sposta verso sinistra di modo che del HI si trasforma in H_2 e I_2 : si noti che in questo modo il sistema si oppone alla perturbazione che tendeva a far aumentare $[\text{HI}]$.

Nel caso invece che HI venga sottratto alla miscela si ha $[HI]_{tot} < [HI]_{eq}$ per cui $Q_C < K_C$ e la reazione si sposta verso destra.

Lo stesso criterio può essere applicato per prevedere l'effetto dell'aggiunta o sottrazione di H_2 o I_2 e conduce a risultati esattamente opposti.

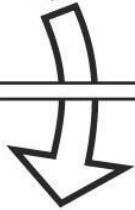
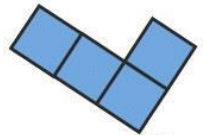
L'aggiunta di un reagente o la sottrazione di un prodotto può essere utile industrialmente per aumentare la resa di una reazione spostata verso sinistra.

Ovviamente se una reazione ha una costante di equilibrio estremamente piccola all'equilibrio risultano presenti quasi esclusivamente i reagenti e non può essere spostato verso la formazione dei prodotti addizionando un eccesso di uno dei reagenti. Es.:

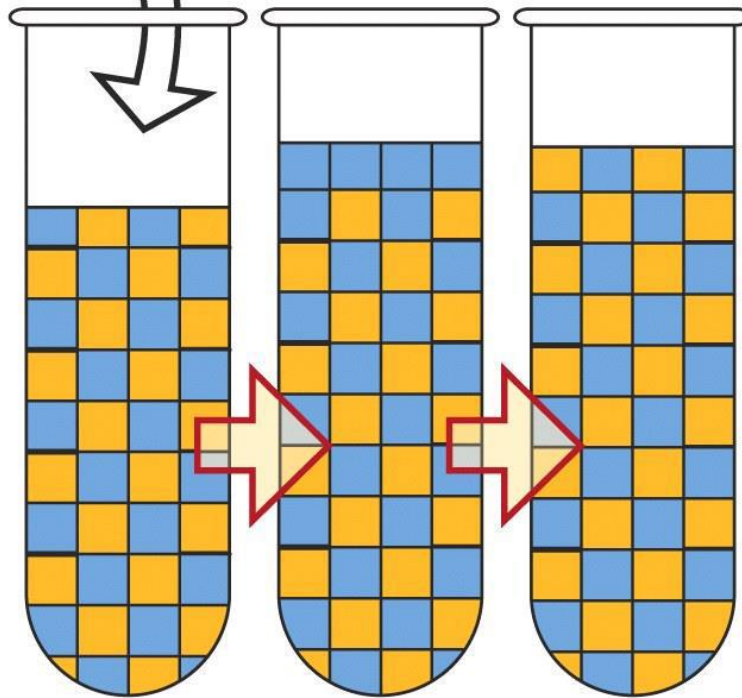


L'addizione di biossido di carbonio nel recipiente di reazione non ha effetto apprezzabile

**Reactants
added**

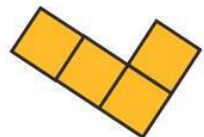


**Products
form**

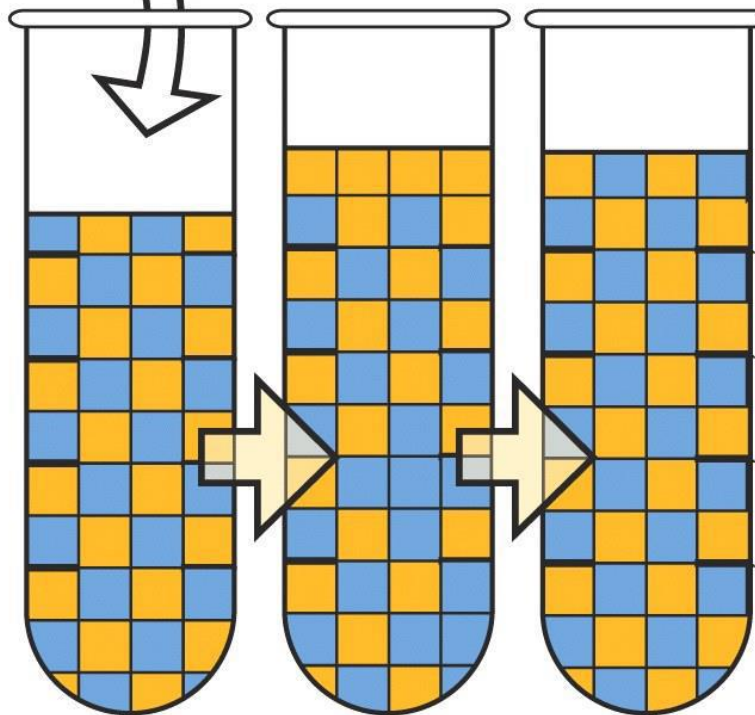


(a) $K = 1$ $Q < K$ $K = 1$

**Products
added**



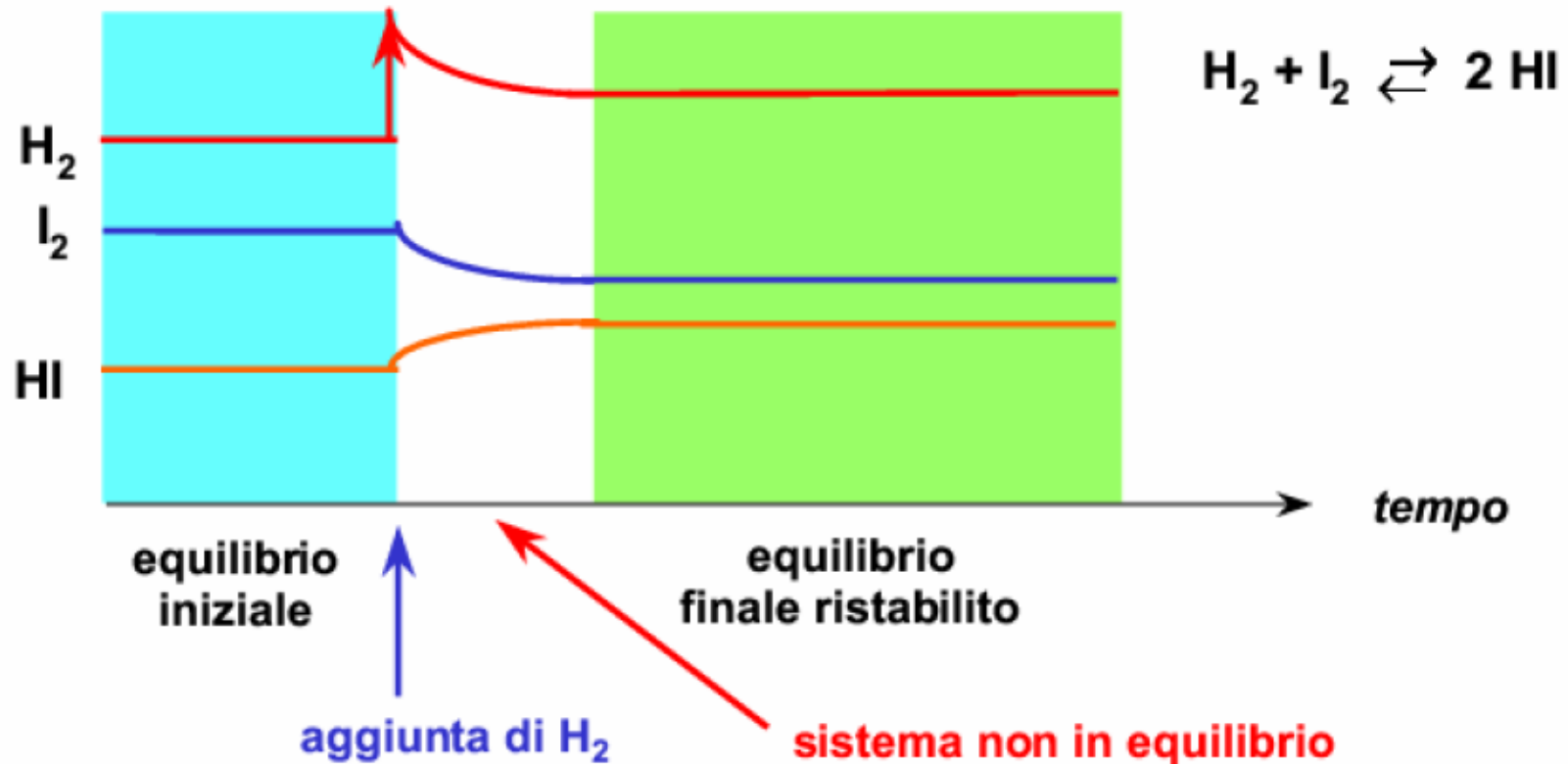
**Reactants
form**



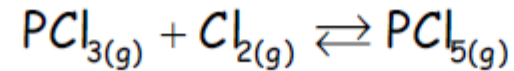
(b) $K = 1$ $Q > K$ $K = 1$

Equilibrio dinamico

Se si perturba un sistema all'equilibrio, esso risponde in modo da minimizzare l'effetto della perturbazione



Esempio: Si consideri la seguente reazione

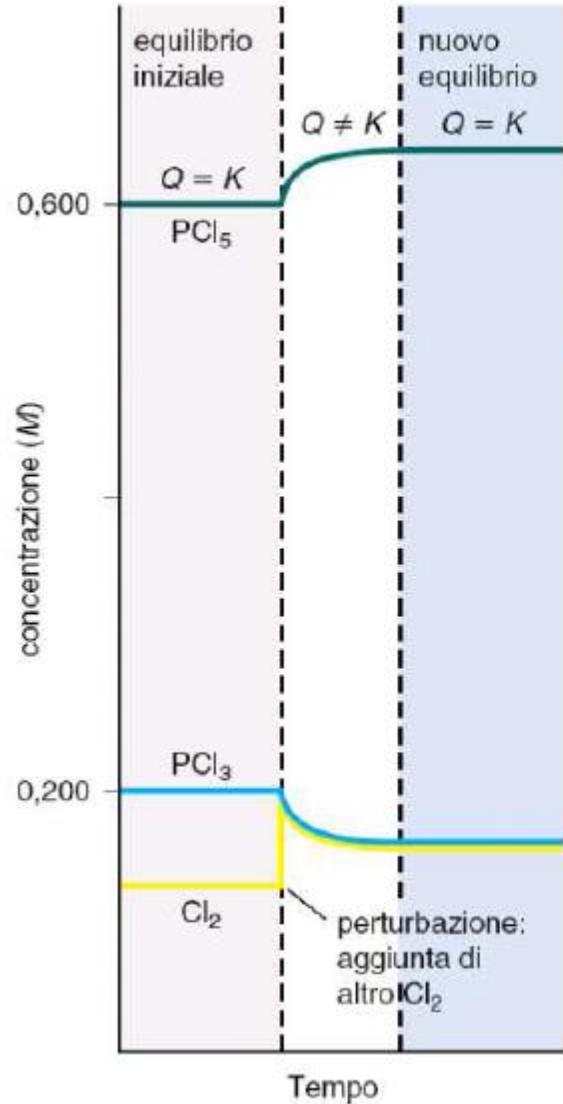


Si supponga di avere una miscela di equilibrio con la seguente composizione:

$[\text{PCl}_3] = 0.2 \text{ M}$, $[\text{Cl}_2] = 0.125 \text{ M}$, $[\text{PCl}_5] = 0.6 \text{ M}$.

Cosa succede se a questo punto si aggiunge una quantità di cloro pari a 0.075 M ?

	$\text{PCl}_{3(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_{5(g)}$
Equilibrio	0.2		0.125		0.6
Perturb.			+0.075		
Inizio	0.2		0.2		0.6
Reazione	-x		-x		+x
Nuovo Equilibrio	(0.2-x)		(0.2-x)		(0.6+x)



$$K_c = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]} = \frac{0.6}{(0.2)(0.125)} = 24$$

$$K_c = \frac{(0.6 + x)}{(0.2 - x)(0.2 - x)} = 24 \longrightarrow x = 0.037 \text{ M}$$



$$[PCl_3] = [Cl_2] = 0.2 - 0.037 = 0.163 \text{ M}$$

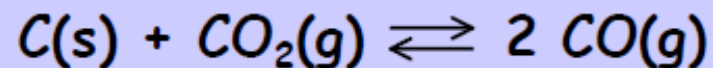
$$[PCl_5] = 0.6 + 0.037 = 0.637 \text{ M}$$

Variazione di pressione

Una variazione di pressione può essere ottenuta mediante una variazione del volume del recipiente di reazione.

Infatti per un gas ideale $PV=\text{costante}$ e ad esempio dimezzando il volume si raddoppia la pressione e viceversa.

Consideriamo la reazione:



$$K_C = \frac{[\text{CO}]_{\text{eq}}^2}{[\text{CO}_2]_{\text{eq}}} \quad K_P = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

e analizziamo l'effetto del raddoppio della pressione totale (o dimezzamento del volume).

In seguito a tale variazione tutte le concentrazioni raddoppiano

$$[\text{CO}] = 2 [\text{CO}]_{\text{eq}}$$

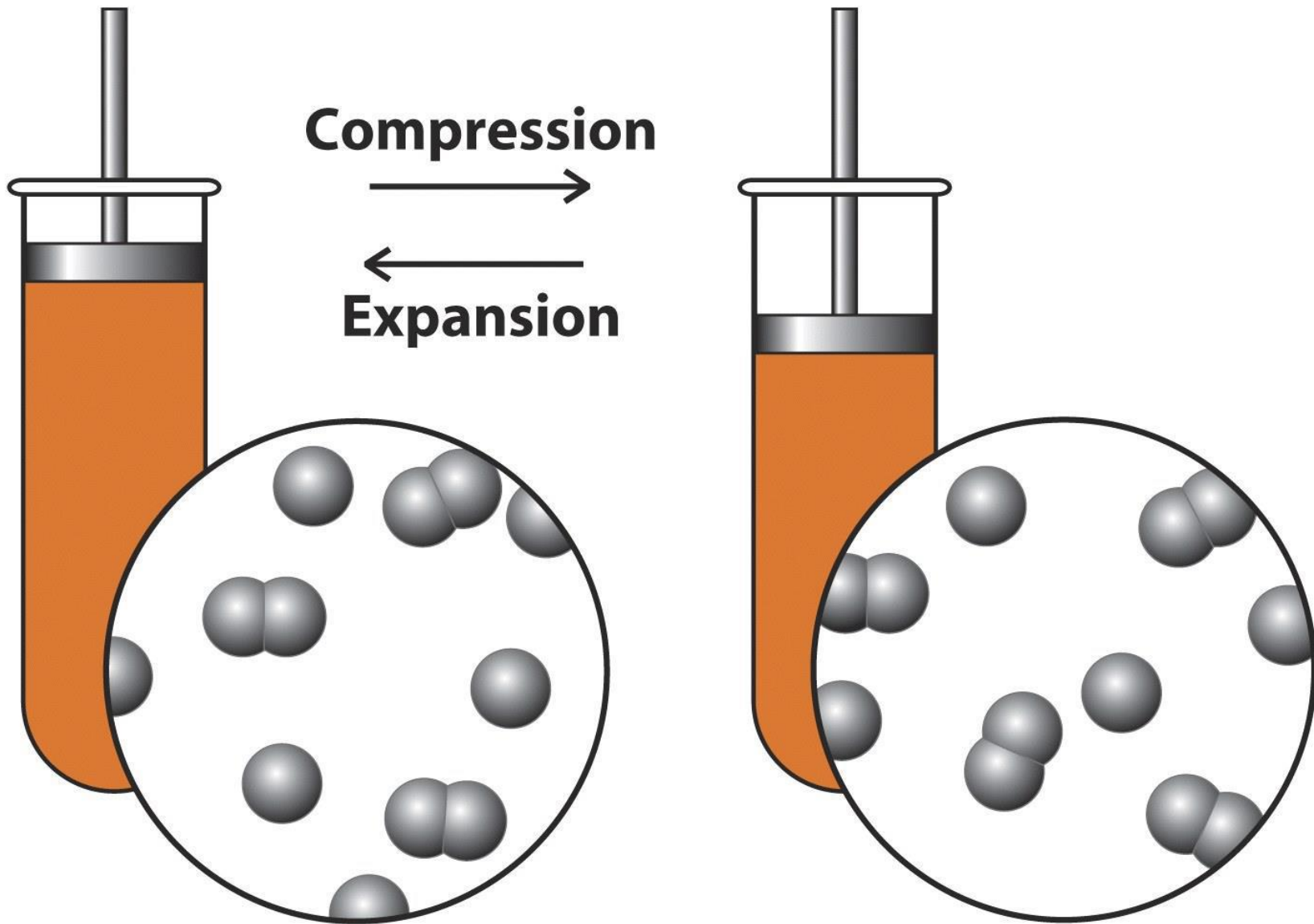
$$[\text{CO}_2] = 2 [\text{CO}_2]_{\text{eq}}$$

Quindi

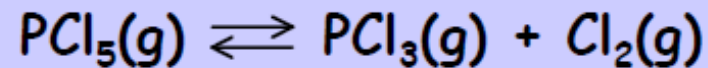
$$Q_c = \frac{(2[\text{CO}]_{\text{eq}})^2}{2[\text{CO}_2]_{\text{eq}}} = 2 \frac{[\text{CO}]_{\text{eq}}^2}{[\text{CO}_2]_{\text{eq}}} = 2 K_c$$

Poiché $Q_c > K_c$ la reazione si sposta verso sinistra.

In generale una reazione all'equilibrio in seguito ad un aumento di pressione si sposta nella direzione in cui diminuisce il numero di moli di gas.



Problema: L'equilibrio



ha $K_c=0,0211$ a $T=160^\circ\text{C}$. Una miscela all'equilibrio ha concentrazioni: $[\text{PCl}_5]_0=0,86\text{M}$, $[\text{PCl}_3]_0=0,135\text{M}$ e $[\text{Cl}_2]_0=0,135\text{M}$. Si dimezza il volume del recipiente di reazione. Calcolare le concentrazioni delle tre specie una volta raggiunto il nuovo equilibrio.

Calcoliamo le nuove concentrazioni: se dimezziamo il volume dalla definizione di concentrazione (moli/volume) si ha che le concentrazioni raddoppieranno, perciò

$$[\text{PCl}_5]=0,86 \times 2 = 1,72 \text{ M} \quad [\text{PCl}_3]=0,135 \times 2 = 0,27 \text{ M} \quad [\text{Cl}_2]=0,27 \text{ M}$$

Per il principio di Le Chatelier aumentando la pressione (abbiamo diminuito il volume) l'equilibrio si sposta dove il numero di moli di specie gassose diminuisce, in questo caso verso sinistra.

Scriviamo la tabella

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Conc. iniziali	1,72		0,27		0,27
Variazioni	+x		-x		-x
Concentrazioni all'equilibrio	1,72+x		0,27-x		0,27-x

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \quad 0,0211 = \frac{(0,27 - x)(0,27 - x)}{(1,72 + x)}$$

$$0,0363 + 0,0211x = x^2 - 0,54x + 0,0729$$

$$x^2 - 0,561x + 0,0366 = 0$$

$$x = \frac{0,561 \pm \sqrt{0,315 - 0,146}}{2} = \frac{0,561 \pm 0,411}{2}$$

0,486

0,075

Scriviamo la tabella

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Conc. iniziali	1,72		0,27		0,27
Variazioni	+x		-x		-x
<hr/>					
Concentrazioni all'equilibrio	1,72+x		0,27-x		0,27-x

$$[\text{PCl}_5] = 1,72 + x = 1,72 + 0,075 = 1,795 \text{ mol/L}$$

$$[\text{PCl}_3] = 0,27 - x = 0,27 - 0,075 = 0,195 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,27 - x = 0,27 - 0,075 = 0,195 \text{ mol/L}$$

In generale se la temperatura viene aumentata si ha :

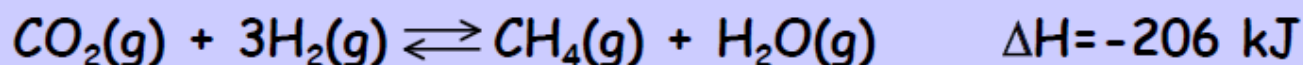
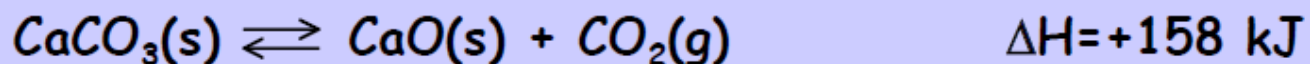
- Se $\Delta H > 0$ la reazione si sposta verso destra
- Se $\Delta H < 0$ la reazione si sposta verso sinistra
- Se $\Delta H = 0$ la reazione non varia

e viceversa se la temperatura diminuisce.

Questi criteri derivano dal principio di Le Chatelier.

Ad esempio se aumentiamo la temperatura di una miscela all'equilibrio il sistema varierà in modo da opporsi a tale variazione cioè nella direzione in cui si assorbe calore (in questo modo la temperatura tende a diminuire).

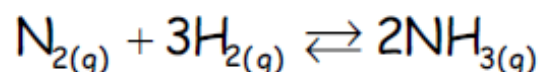
Esempi:



QuickTime Movie

Sintesi industriale dell'ammoniaca: un esempio dell'applicazione del principio di Le Chatelier

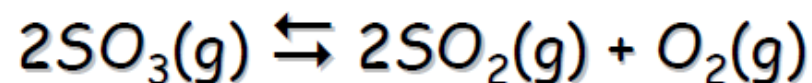
Alla fine del 1800 incombeva la prospettiva della carenza delle risorse naturali di fertilizzanti azotati. Questa catastrofe venne scongiurata dalla messa a punto di un metodo efficiente (processo Haber, Premio Nobel 1918) per la sintesi di NH_3 a partire da N_2 e H_2 .



La reazione è fortemente esotermica ($\Delta H_r = -92.2 \text{ kJ}$) ed è fortemente spostata verso i prodotti a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($K_{eq} = 3.5 \times 10^8$). A questa temperatura la reazione è lenta e occorre scaldare anche se in questo modo il valore di K_{eq} diminuisce ($K_{eq} = 0.16$ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$). Per aumentare la resa della reazione è possibile:

- aumentare la pressione totale (il valore dei coefficienti per le specie gassose passa da 4 a 2)
- utilizzare un catalizzatore (non modifica l'equilibrio, ma aumenta la velocità di reazione). Il catalizzatore impiegato funziona a temperature $> 400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Esempio



- + $SO_3(g)$ aumenta $pSO_3(g)$

l'equilibrio si sposta a dx

- + $SO_2(g)$ o $O_2(g)$ aumenta $pSO_2(g)$ o $pO_2(g)$

l'equilibrio si sposta a sinistra

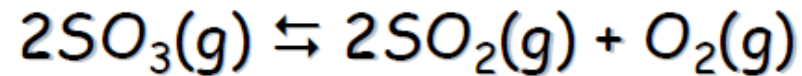
- - $SO_3(g)$ diminuisce $pSO_3(g)$

l'equilibrio si sposta a sinistra

- - $SO_2(g)$ o $O_2(g)$ diminuisce $pSO_2(g)$ o $pO_2(g)$ l'equilibrio si sposta a dx

K non varia, dipende solo da T!!!!

Esempio



- Aumento P_{tot} (T costante) (riduco il V_{tot})

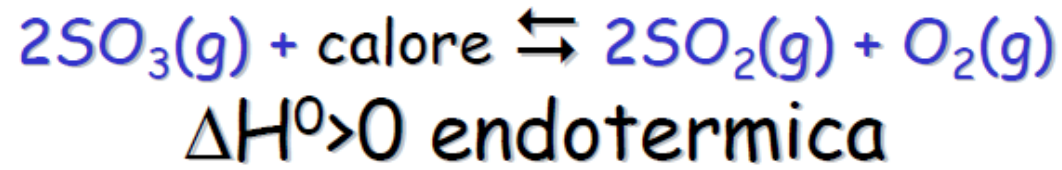
l'equilibrio si sposta a sinistra riducendo le moli

- Diminuisco P_{tot} (T costante) (aumento il V_{tot})

l'equilibrio si sposta a dx aumentando le moli

K non varia, dipende solo da T!!!!

Esempio



- Aumento T , fornisco calore (reagente)

l'equilibrio si sposta verso destra per assorbirlo

K aumenta!!

- Diminuisco T , sottraggo calore (reagente)

l'equilibrio si sposta verso sinistra per compensare

K diminuisce!!