

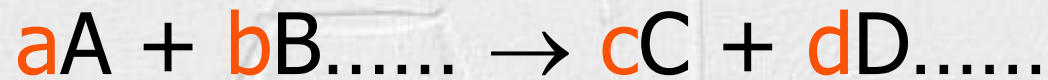


Tandem 2018-2019

Prof.ssa Sofia Giovanna Mariotto

REAZIONI CHIMICHE processi in cui si ha rottura e nuova formazione di legami chimici, con modificazione della composizione chimica delle sostanze che vi partecipano.

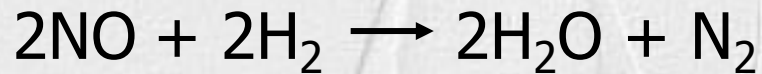
Equazioni stchiometriche



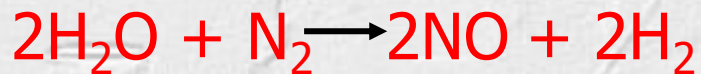
Equilibrio chimico



T



Reazione diretta



Reazione inversa

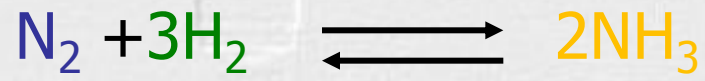
Lo **stato di equilibrio chimico** si raggiunge quando:

-la velocità della reazione diretta e quella della reazione inversa sono uguali.

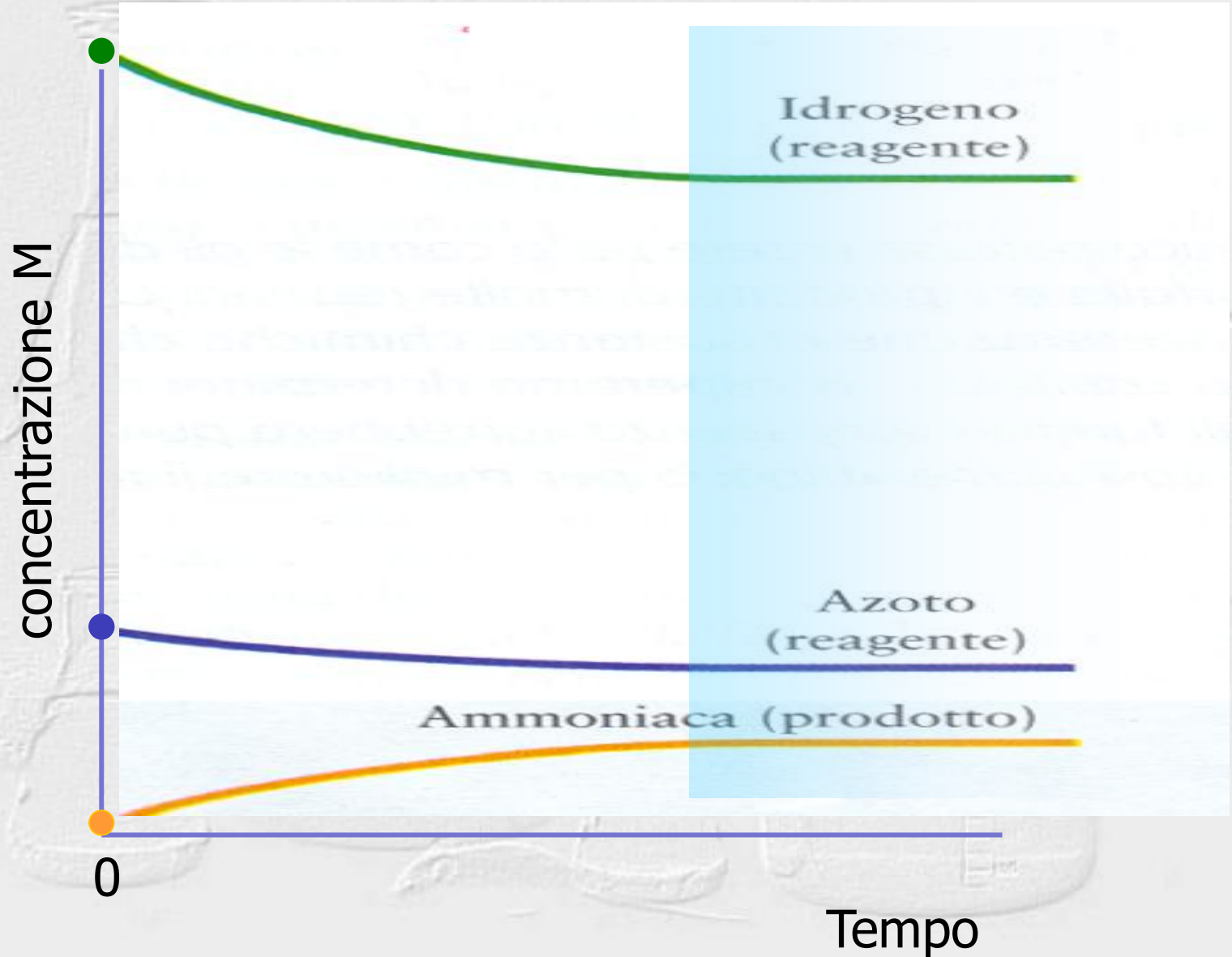
-la concentrazione dei reagenti e dei prodotti non varia nel tempo.

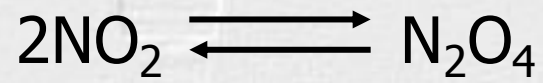
Caratteristiche fondamentali di un equilibrio dinamico

- Le proprietà macroscopiche del sistema si mantengono costanti in determinate condizioni.
- I processi microscopici continuano ma le proprietà macroscopiche non cambiano, in quanto i processi opposti si bilanciano
- L'equilibrio può essere raggiunto solo in un sistema chiuso, che non scambia materia con l'esterno

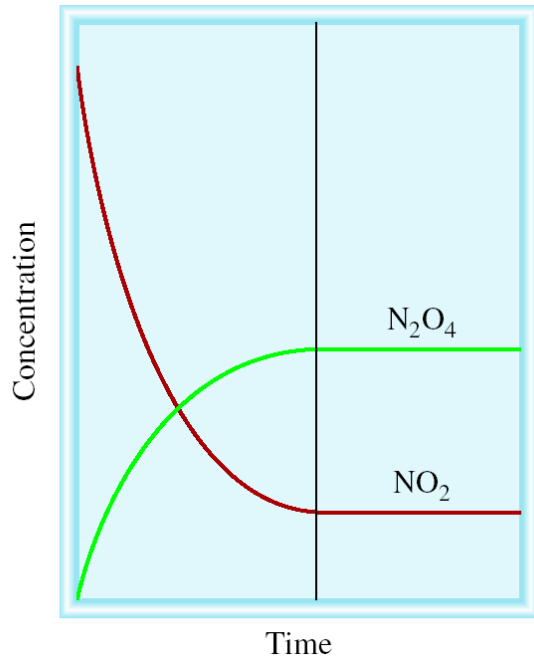


T

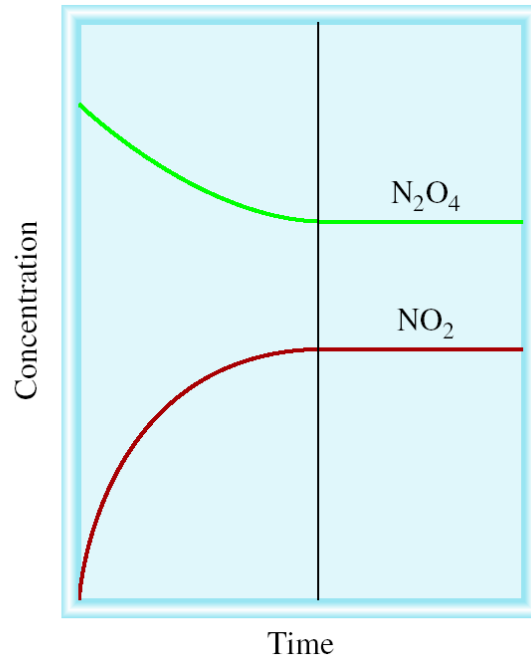




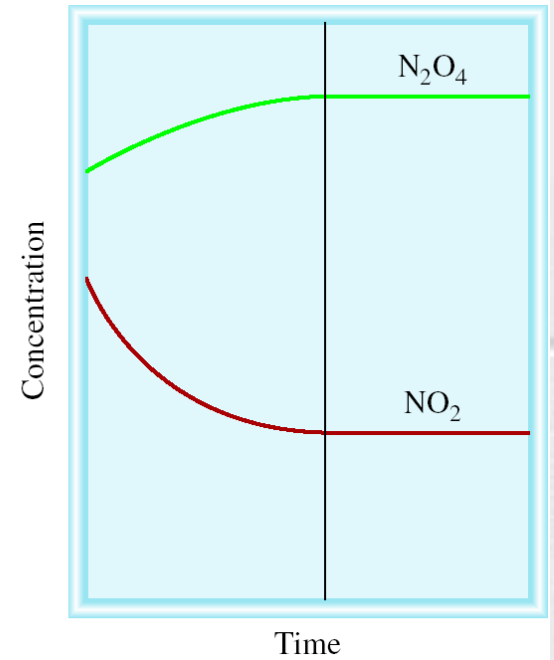
T



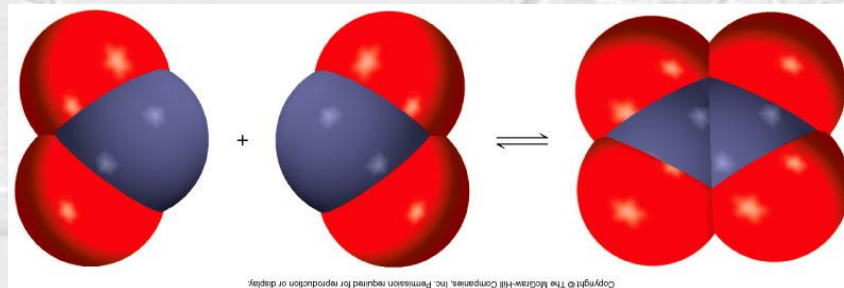
Inizio NO_2



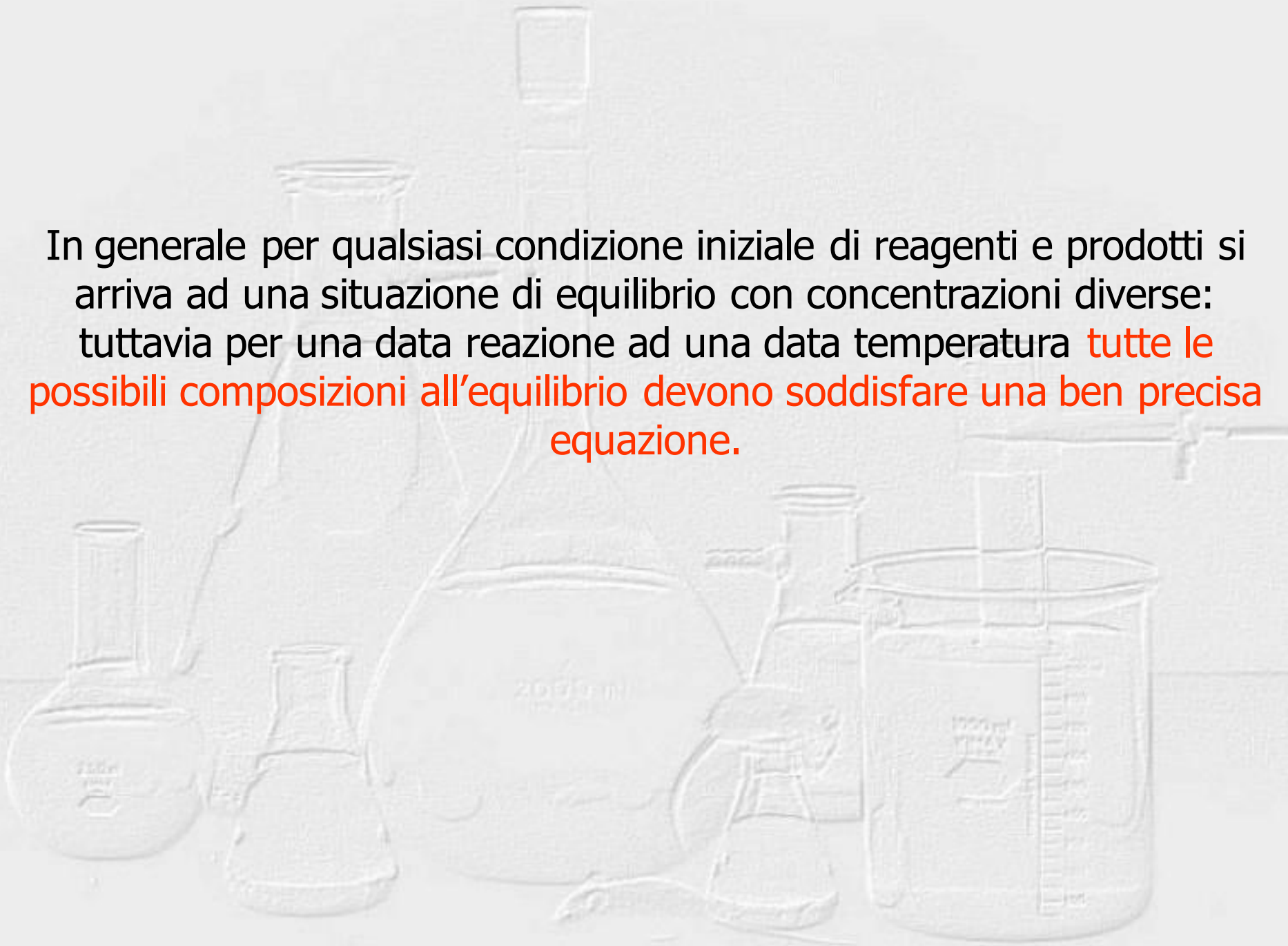
Inizio N_2O_4



Inizio N_2O_4 e NO_2

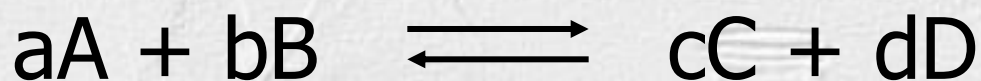


In generale per qualsiasi condizione iniziale di reagenti e prodotti si arriva ad una situazione di equilibrio con concentrazioni diverse: tuttavia per una data reazione ad una data temperatura **tutte le possibili composizioni all'equilibrio devono soddisfare una ben precisa equazione.**



Legge dell'azione di massa: all'equilibrio, per **ogni valore di temperatura**, esiste un **rapporto costante** tra i prodotti delle concentrazioni delle sostanze formate e i prodotti delle concentrazioni delle sostanze reagenti, ciascuna elevata a una potenza pari al proprio coefficiente stechiometrico.

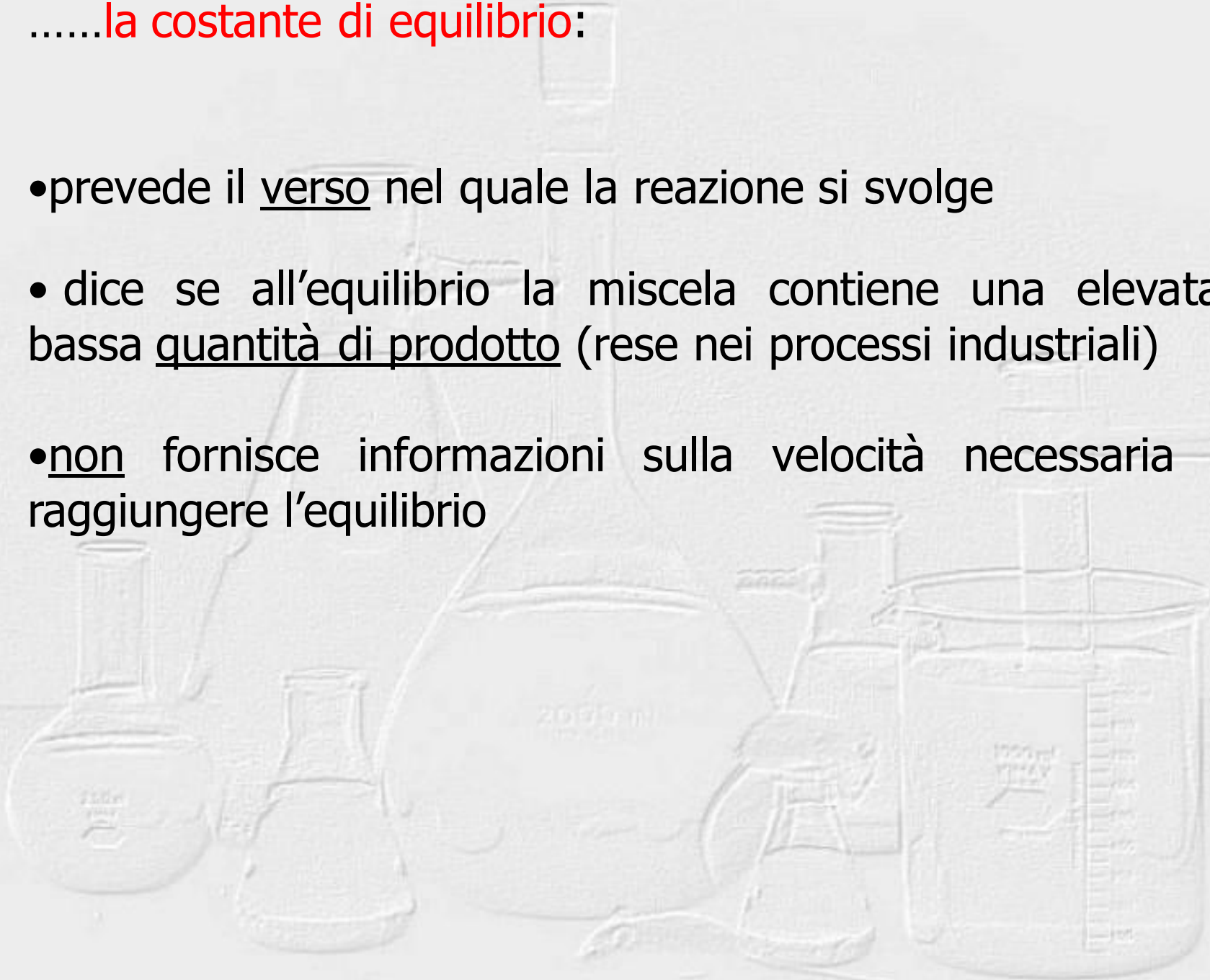
Questo rapporto viene definito **COSTANTE DI EQUILIBRIO**.

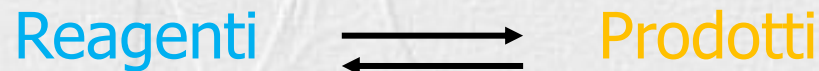
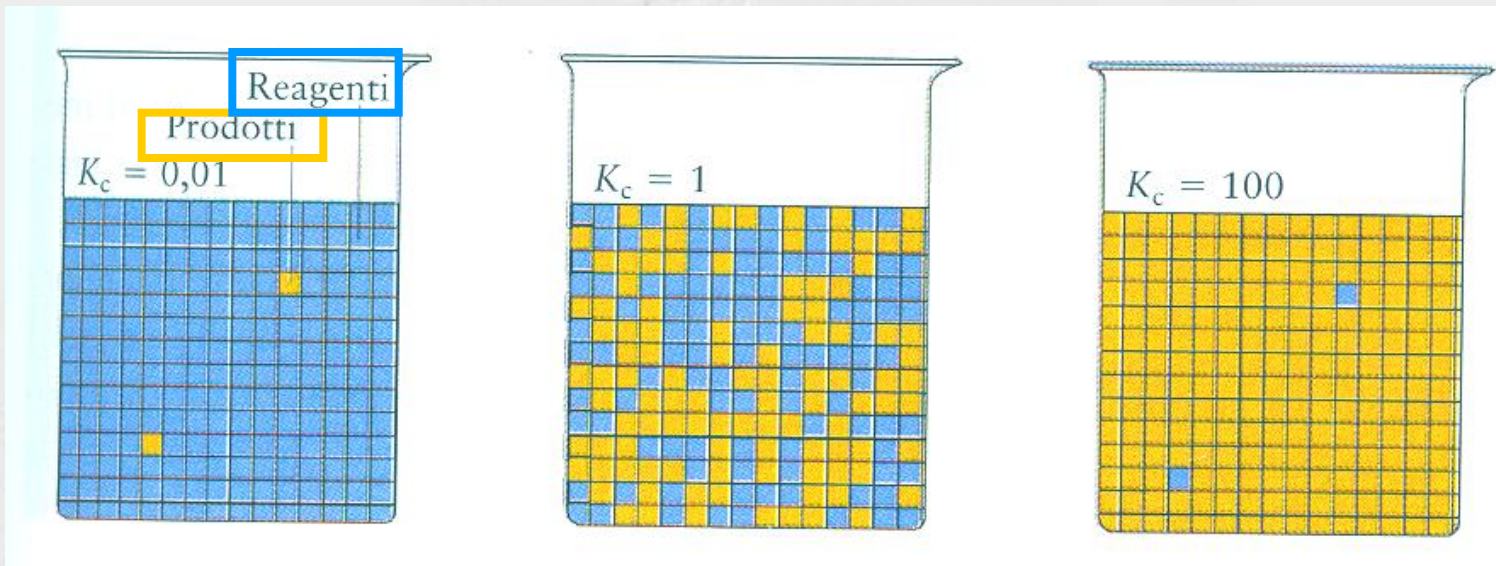


$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

.....la costante di equilibrio:

- prevede il verso nel quale la reazione si svolge
- dice se all'equilibrio la miscela contiene una elevata o bassa quantità di prodotto (rese nei processi industriali)
- non fornisce informazioni sulla velocità necessaria per raggiungere l'equilibrio



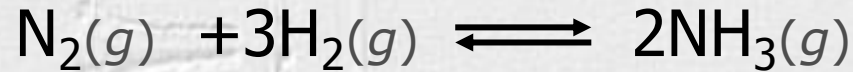


Valore della costante di equilibrio **MOLTO BASSO** \rightarrow la reazione è **SPOSTATA A SINISTRA**

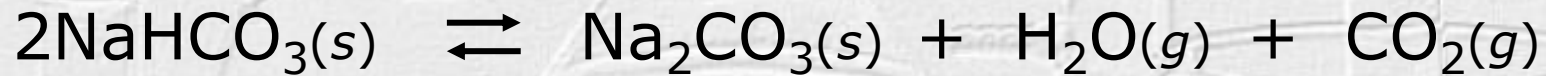
Valori della costante di equilibrio **INTERMEDI** \rightarrow l'equilibrio non favorisce fortemente né i prodotti né i reagenti

Valore **ELEVATO** della costante di equilibrio \rightarrow la reazione è **SPOSTATA A DESTRA**

Equilibrio omogeneo: tutti i reagenti e i prodotti sono nella stessa fase.



Equilibrio eterogenea: reagenti e prodotti sono presenti in fasi



Le reazioni eterogenee raggiungono l'equilibrio come quelle omogenee.

Esercizio 1

La seguente reazione omogenea in fase gassosa:



viene avviata introducendo in un recipiente di 1L 0,01 moli di N_2 e 0,01 moli di H_2 . All'equilibrio è possibile titolare 0,001 moli di NH_3 . Calcolare la costante di equilibrio.

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

	N_2 (moli)	H_2 (moli)	NH_3 (moli)
A inizio	0,01	0,01	0
Consumate/prodotte	-x	-3x	2x
B equilibrio	0,01-x	0,01-3x	0,001

$$2x = 0,001$$

$$x = 0,0005$$

equilibrio: N_2 $n = 0,01-x$ $n = 0,0095$
 H_2 $n = 0,01-3x$ $n = 0,0085$
 NH_3 $n = 0,001$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

$$M = n/V$$

$$V = 1L$$

$$[N_2] = 9,5 \cdot 10^{-3} M$$

$$[H_2] = 8,5 \cdot 10^{-3} M$$

$$[NH_3] = 1,0 \cdot 10^{-3} M$$

$$K_c = \frac{[1,00 \times 10^{-3}]^2}{[9,50 \times 10^{-3}][8,50 \times 10^{-3}]^3} = 1,71 \times 10^2 \quad M^{-2}$$

Esercizio 2

10 g di PCl_5 (PM=208,3) sono stati messi in un recipiente di 1 L alla temperatura di 573 °K e fatti reagire secondo la reazione:



All'equilibrio si sono formati 4,55 g di PCl_3 (PM=137,3). Calcolare la costante di equilibrio.

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

$$n = \frac{g}{PM}$$

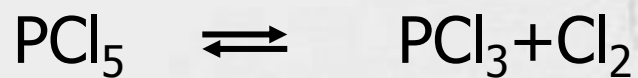
Inizio:

n mol PCl_5

$$n = \frac{10}{208,3} = 0,048$$

Equilibrio: n mol PCl_3

$$n = \frac{4,55}{137,3} = 0,033$$



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

	moli	PCl_5	PCl_3	Cl_2
A	inizio	0,048	0	0
	Consumate/prodotte	-x	x	x
B	equilibrio	0,048-x	x	0,033

equilibrio: PCl_5 $n=0,048-0,033$

PCl_3 $n=0,033$

Cl_2 $n=0,033$

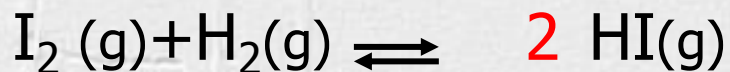
$$M = n/V$$

$$V = 1\text{L}$$

$$K_c = \frac{0,033 \times 0,033}{(0,048 - 0,033)} = 0,072 \quad \text{M}$$

Esercizio 3

Ponendo a reagire a 448°C 2,94 moli di I₂ con 8,1 moli di H₂ in un volume di 30 L si raggiunge l'equilibrio quando si sono formate 5,64 moli di HI. Calcolare la costante di equilibrio

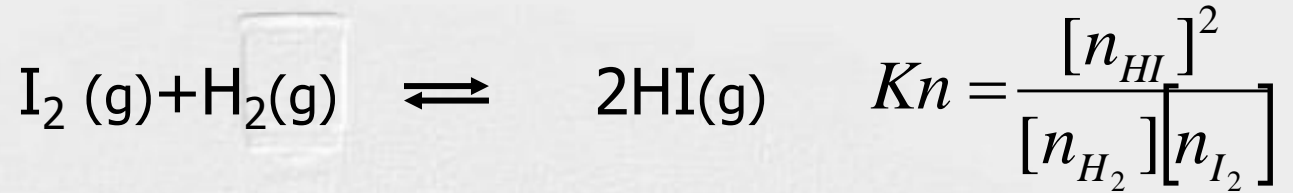


$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

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

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

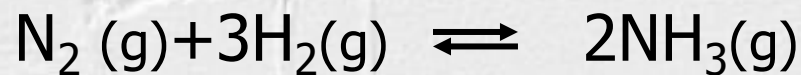
Se non c'è variazione tra numero di moli dei reagenti e quelle dei prodotti la costante di equilibrio può essere calcolata utilizzando il numero di moli



	I_2 (moli)	H_2 (moli)	HI (moli)
inizio	2,94	8,1	0
Consumate/prodotte	-x	-x	2x
equilibrio	$(2,94 - 5,64/2)$	$(8,1 - 5,64/2)$	5,64

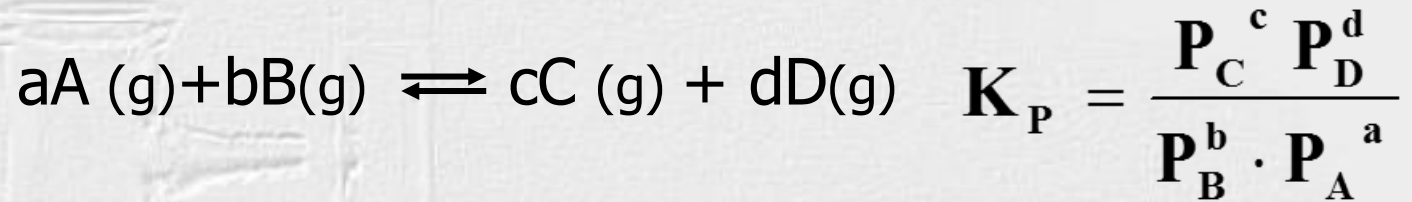
$$K_n = \frac{5,64^2}{0,12 \times 5,28} = 50,2$$

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



$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

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



$$P_x V = n_x RT$$

$$P_x = \frac{n_x RT}{V}$$

$$P_x = [X]RT$$

Da cui

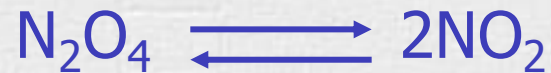
$$\begin{aligned} K_p &= \frac{([C]/RT)^c ([D]/RT)^d}{([A]/RT)^a \cdot ([B]/RT)^b} = \\ &= \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot (RT)^{c+d-a-b} = K_c (RT)^{\Delta n} \end{aligned}$$

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

$K_p = K_c$ solo quando non c'è variazione del numero di moli

Esercizio 3

Il tetrossido di diazoto in fase gassosa si dissocia secondo la reazione



25 °C $K_p=0,14$. Calcolare i valori delle pressioni parziali $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ e p_{NO_2} all'equilibrio partendo da N_2O_4 alla pressione di 10 atm in un recipiente a volume costante. Calcolare inoltre il valore di K_c

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

	N_2O_4 (p)	NO_2 (p)
inizio	10	0
variazione	-x	+2x
equilibrio	(10-x)	(2x)

$$0,14 = \frac{(2x)^2}{(10-x)}$$

$$4x^2 + 0,14x - 1,4 = 0$$

$$4x^2 + 0,14x - 1,4 = 0$$

$$X_1 = 0,57 \text{ atm}$$

$$X_2 = \text{negativa}$$

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

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

Pressioni parziali all'equilibrio

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 10 - 0,57 = 9,43 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NO}_2} = 0,57 \times 2 = 1,14 \text{ atm}$$

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

$$R = 0,082 \text{ atmLK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

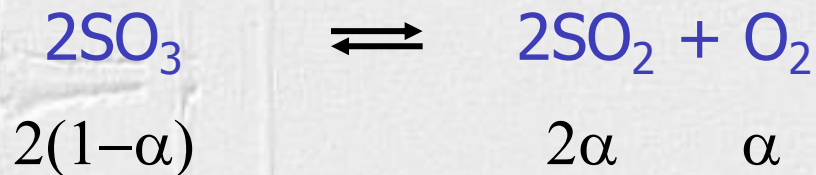
$$\Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$0,14 = K_c(0,082 \times 298)$$

$$K_c = 5,73 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Esercizio 4

Alla temperatura di 650°C e alla pressione di 1 atm, SO₃ in fase gassosa si decompone per il 33% formando SO₂ e O₂. Calcolare K_p



α = grado di dissociazione, rapporto tra n moli dissociate e n moli iniziali

$$P_i = P n_i / n$$

P_i = Pressione parziale del gas all'equilibrio

n moli all'equilibrio

P_i = Pressione parziale del gas

SO₃

$$n = 2(1 - 0,33) = 1,34$$

$$p = 1 \times \left(\frac{1,34}{2,33} \right) = 0,57 \text{ atm}$$

SO₂

$$n = 0,66$$

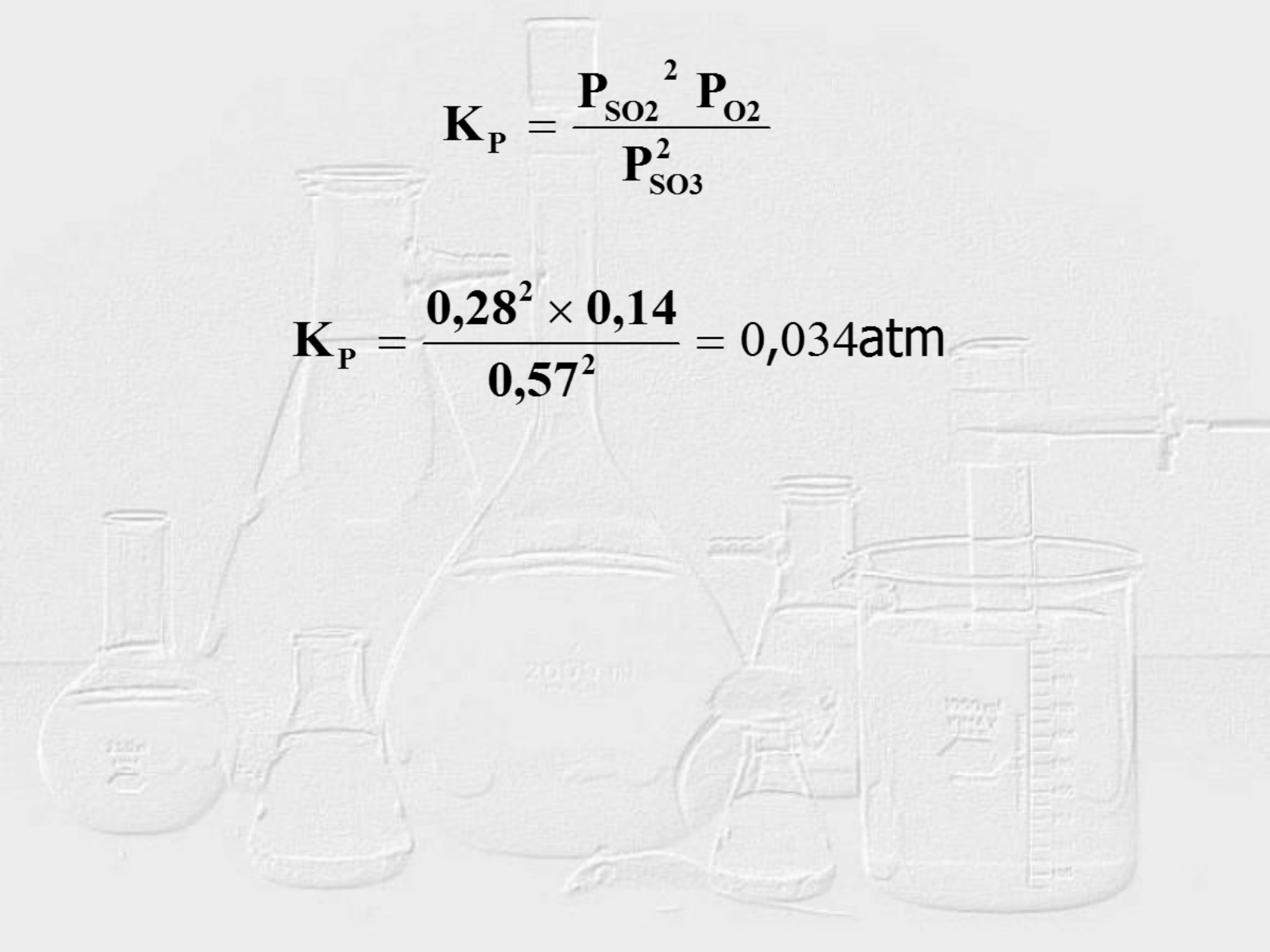
$$p = 1 \times \left(\frac{0,66}{2,33} \right) = 0,28 \text{ atm}$$

O₂

$$n = 0,33$$

$$p = 1 \times \left(\frac{0,33}{2,33} \right) = 0,14 \text{ atm}$$

$$n_{\text{tot}} = 2,33$$


$$K_P = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}$$

$$K_P = \frac{0,28^2 \times 0,14}{0,57^2} = 0,034 \text{ atm}$$

Costante di equilibrio e equilibrio eterogeneo



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]}$$

[CaO] = costante
[CaCO₃] = costante

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

In un **equilibrio eterogeneo** le concentrazioni dei solidi e dei liquidi puri vengono considerate costanti e non sono espresse

Esercizio 4

Calcolare la K_p e K_c del seguente equilibrio sapendo che a 295 °K la pressione parziale di ogni gas all'equilibrio è 0,265 atm.



$$K_p = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{S}]$$

$$K_p = 0,265 \times 0,265 = 0,070$$

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

Δn = differenza tra i coef. stechiometrici

$$0,070 = K_c \times (0,082 \times 295)^{2-0}$$

$$K_c = 1,2 \times 10^{-4}$$

Quoziente di reazione

Ogni miscela di reagenti e prodotti che non sia all'equilibrio è caratterizzata da un rapporto, chiamato quoziente di reazione e indicato con Q , la cui espressione è esattamente uguale alla costante di equilibrio ma considera le concentrazioni non all'equilibrio

$Q > K$ Il sistema reagisce ed i prodotti formano i reagenti.
Reazione si sposta a sinistra

$Q = K$ Il sistema è all'equilibrio

$Q < K$ Il sistema reagisce ed i reagenti formano i prodotti.
Reazione si sposta a destra

Esercizio 5

Il biossido di azoto si trasforma in ipoazotide secondo la reazione



che a $T=298\text{ K}$ ha $K_{\text{eq}}=222\text{ M}^{-1}$. Se in un recipiente di 1 L vengono introdotte $0,018$ moli di biossido di diazoto e $0,036$ moli di ipoazotide, quale sarà il verso della reazione?

$$Q = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

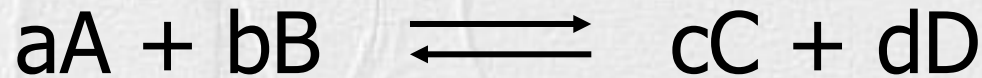
$$Q = \frac{0,036}{(0,018)^2} = 111$$

$$Q < K$$

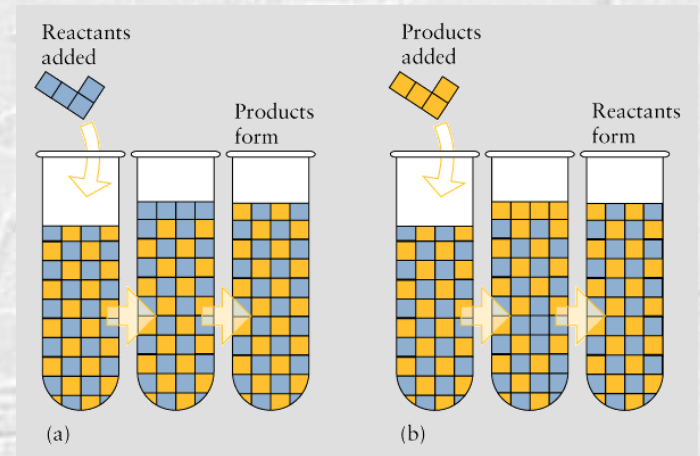
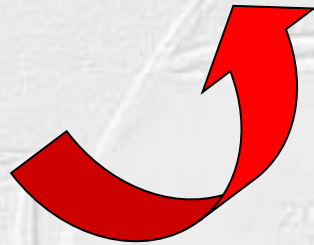
La reazione tende all'equilibrio trasformando NO_2 in N_2O_4 fino a quando $Q=K_{\text{eq}}$

Principio di Le Chatelier

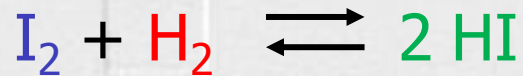
Quando un sistema all'equilibrio viene perturbato, cambiando la P o le concentrazioni di reagenti o prodotti, il sistema reagisce in modo da opporsi alla perturbazione.



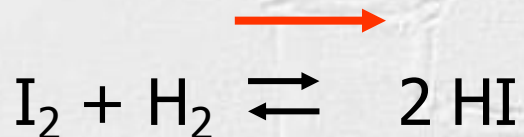
A



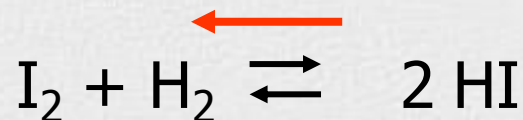
Si ottiene un nuovo equilibrio in cui sono cambiate le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti ma non il valore di K_{eq}



+ I₂

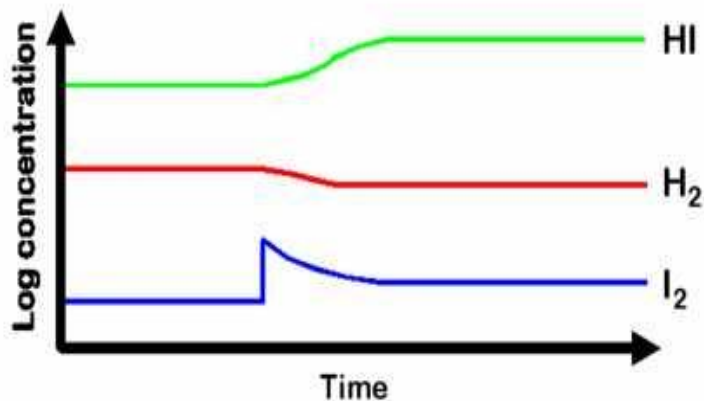


- H₂



Changes in concentration

Example. I₂ is added to an equilibrium mixture. The system will adjust all of the concentrations to reestablish a new equilibrium with the same K_c.

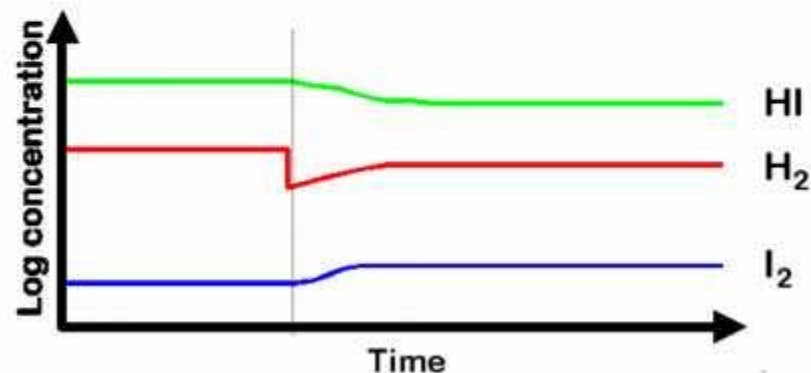


14 - 40

Changes in concentration

Example. Some H₂ is removed.

Again, the system adjusts all of the concentrations to reestablish a new equilibrium with the same K_c.



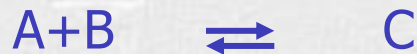
14 - 41

Una variazione **in P o nelle Concentrazioni** provocherà una variazione nelle concentrazioni all'equilibrio, per mantenere invariata la K.

La **temperatura** è l'unico parametro che influenza la posizione dell'equilibrio perché fa variare **il valore della costante di equilibrio.**

Esercizio 6

Per la reazione in soluzione:



si raggiunge l'equilibrio quando, partendo da una mole di A ed una di B in un volume $V=200\text{mL}$, si sono formate 0,5 moli di C. Calcolare la K_c . Viene quindi aggiunta una mole di B. Determinare il numero di moli di vari componenti dopo tale aggiunta considerando che il volume resta invariato.

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

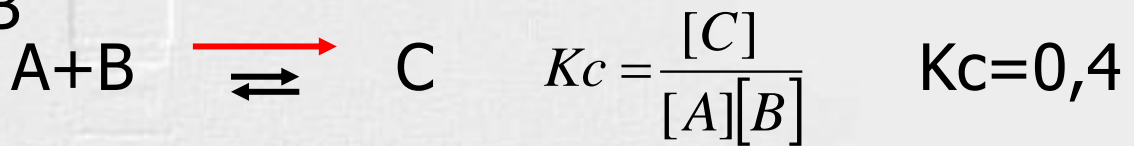
	A (moli)	B (moli)	C (moli)
inizio	1	1	0
equilibrio	1-0,5	1-0,5	0,5

Calcolo le $[\]$ all'eq:

$$[A] = [B] = [C] = \frac{0,5\text{mol}}{0,2L} = 2,5\text{mol/L}$$

$$K_c = \frac{2,5}{2,5 \times 2,5} = 0,4 \text{ M}^{-1}$$

Aggiunta di una mole di B



moli	A	B	C
equilibrio 1 (inizio)	0,5	0,5 +1	0,5
Consumate/prodotte	-x	-x	x
Equilibrio 2	0,5-x	1,5-x	0,5+x

$$0,4 = \frac{(0,5 + x) / 0,2}{(0,5 - x) / 0,2 \times (1,5 - x) / 0,2}$$

$$2x^2 - 5x + 1 = 0$$

$$x = \frac{5 \pm \sqrt{25 - 8}}{4} = \begin{matrix} 0,22 \\ \cancel{2,28} \end{matrix}$$

equilibrio

$$[A] = \frac{(0,5 - 0,22)}{0,2} = 1,4M$$

$$[B] = \frac{(1,5 - 0,22)}{0,2} = 6,4M$$

$$[C] = \frac{(0,5 + 0,22)}{0,2} = 3,6M$$

Esercizio 7

A 75°C in un volume di 10 L 0,2 moli di A, 0,2 moli di B e 10^{-6} moli di C sono tra loro in equilibrio secondo la reazione



Se al sistema aggiungiamo una mole di A ed una di B, quali saranno le concentrazioni delle tre specie nella nuova condizione di equilibrio?

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

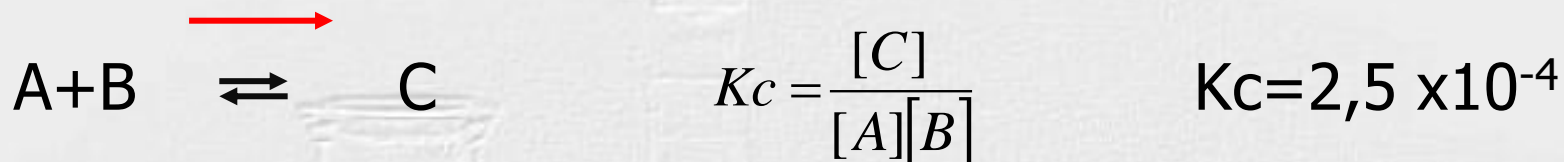
Calcolo le [] all'eq:

$$[A] = [B] = \frac{0,2 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[C] = \frac{1 \times 10^{-6} \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$K_c = \frac{1 \times 10^{-7}}{2 \times 10^{-2} \times 2 \times 10^{-2}} = 2,5 \times 10^{-4}$$

Aggiunta di una mole di A e una di B



moli	A	B	C
equilibrio 1 (inizio)	0,2 +1	0,2 +1	10^{-6}
Consumate/prodotte	-x	-x	x
Equilibrio 2	$1,2-x$	$1,2-x$	$10^{-6}+x$

$$2,5 \times 10^{-4} = \frac{(10^{-6} + x) / 10}{(1,2 - x) / 10 \times (1,2 - x) / 10}$$

$$2,5 \times 10^{-4} = \frac{(10^{-6} + x) 10^{-1}}{(1,2 - x)^2 10^{-2}}$$

Trascuro x rispetto a 1,2

$$2,5 \times 10^{-4} = \frac{(10^{-6} + x) 10^{-1}}{(1,2)^2 10^{-2}}$$

$$x = 3,5 \times 10^{-5}$$

$$[A] = [B] = \frac{(1,2 - 10^{-5})}{10} = 0,119M$$

$$[C] = \frac{(10^{-6} + 10^{-5})}{10} = 0,11 \times 10^{-5}M$$

Termodinamica ed equilibrio chimico

Come si capisce se una reazione avviene spontaneamente ?

- ogni sistema evolve verso il minor contenuto di energia



Reazione tanto più è esotermica ($\Delta H < 0$)
tanto più è spontanea

Esistono molte reazioni endotermiche spontanee (NaCl o KCl in H₂O)

Termodinamica ed equilibrio chimico

La variazione di **energia libera di Gibbs** rappresenta l'energia di una reazione che può essere utilizzata a pressione e temperatura costante; è una funzione di stato, rappresentata dal simbolo G , quindi, ΔG rappresenta una variazione dell'energia libera di Gibbs, che viene definita in termini di entalpia ed entropia secondo l'equazione:

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

Il ΔG rappresenta quella frazione di energia che è disponibile per compiere un lavoro utile.

$$\Delta G < 0$$

reazione spontanea

ESOERGONICA

Se una reazione è spontanea quel valore di ΔG è l'energia che si libera durante il processo e rappresenta il massimo lavoro sfruttabile

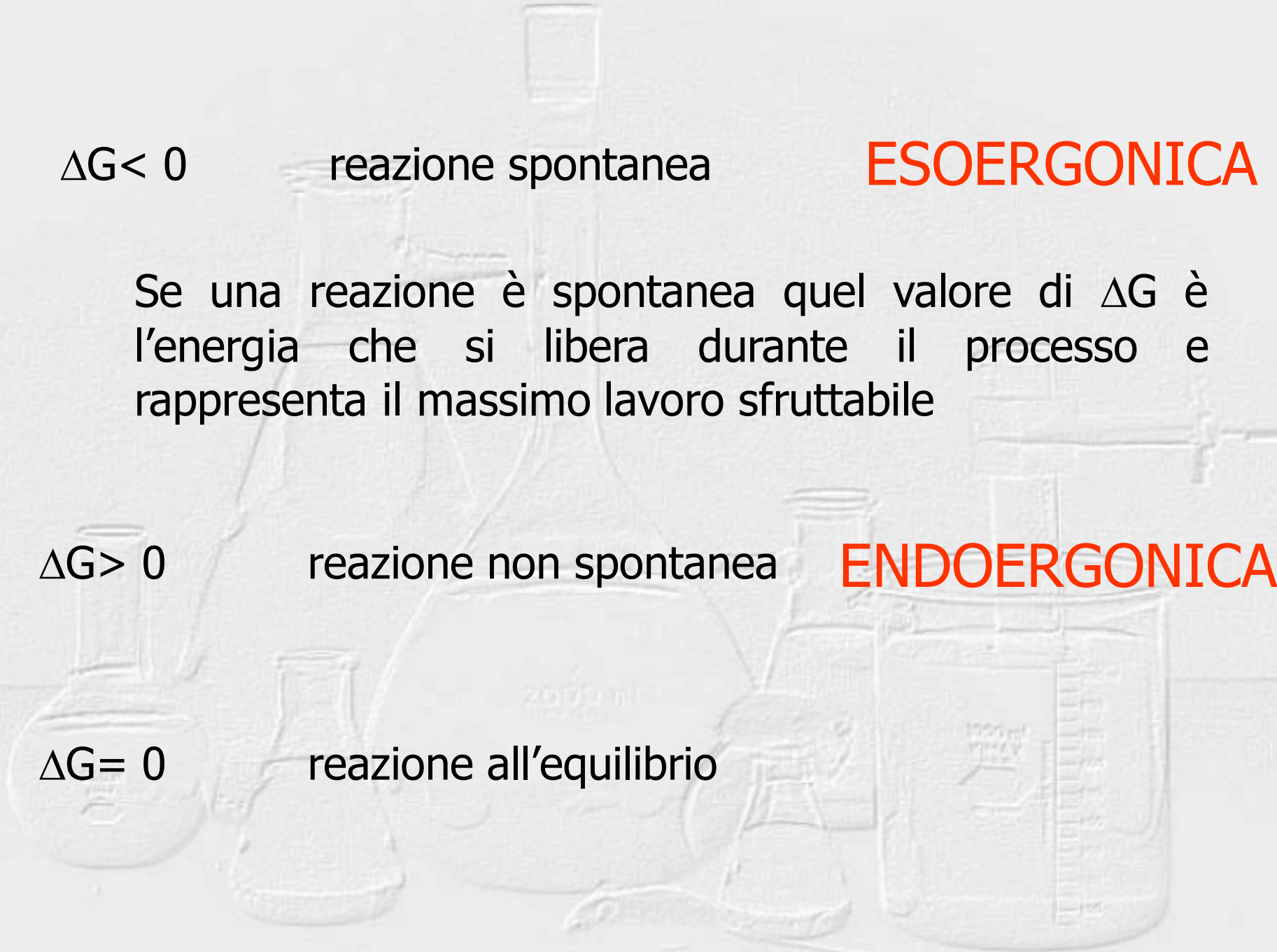
$$\Delta G > 0$$

reazione non spontanea

ENDOERGONICA

$$\Delta G = 0$$

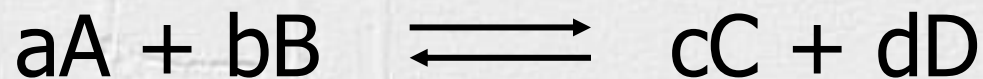
reazione all'equilibrio



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

ΔH	ΔS	
$\Delta H < 0$ (esotermica)	$\Delta S > 0$	Processo favorito da un punto di vista entalpico ed entropico. Processo spontaneo a tutte le T
	$\Delta S < 0$	Processo guidato dal contributo entalpico. Spontaneo solo se $\Delta H > T\Delta S$
$\Delta H > 0$ (endotermica)	$\Delta S > 0$	Processo guidato dal contributo entropico. Spontaneo solo se $T\Delta S > \Delta H$
	$\Delta S < 0$	Non spontaneo

Relazione tra ΔG e K_{eq}



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG° = energia libera standard

Energia misurata in condizioni standard

(P 1 atm, T 25°C, 1 mol/l,)

R= costante dei gas

T= temperatura in gradi kelvin

L'energia libera è formata da un termine costante e da una parte variabile, che dipende dalla concentrazione dei reagenti e dei prodotti, dalla stechiometria e dalla T di una reazione

Energia libera standard

$$\Delta G^{\circ} = \sum \nu \Delta G_{f(\text{prodotti})}^{\circ} - \sum \nu \Delta G_{f(\text{reagenti})}^{\circ}$$

ν = coef stechiometrico

L'energia libera standard di formazione (ΔG_f°) di un composto è la variazione di energia libera associata alla reazione di formazione di una mole di composto a partire dagli elementi considerati nella forma più stabile ed in condizioni standard

Nel caso di equilibri in fase gassosa la costante di equilibrio è K_p
per equilibri in soluzione è K_c

All'equilibrio

$$0 \leftarrow \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \rightarrow K_{eq}$$

$$0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq}$$

Esercizio 7

Calcolare il valore della costante di equilibrio a 92,5°C della reazione



noti i valori delle energie libere molari standard di formazione SO_2 (-71,79 kcal/mol) e di SO_3 (-85,52 kcal/mol)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^\circ = (-85,52) - (-71,79) = -13,73 \text{ Kcal / mol}$$

$$-13730 = -1,987 \times 365,66 \times \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = 1 \times 10^{10}$$

$$R = 1,987 \text{ calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$R = 8,31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$R = 0,082 \text{ atmL}^\circ\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$