

Quoziente di reazione e composizione di equilibrio

$$\Delta G = - RT \ln K + RT \ln Q$$

$$\Delta G = RT \ln (Q / K)$$

$$Q < K \quad \Delta G < 0$$

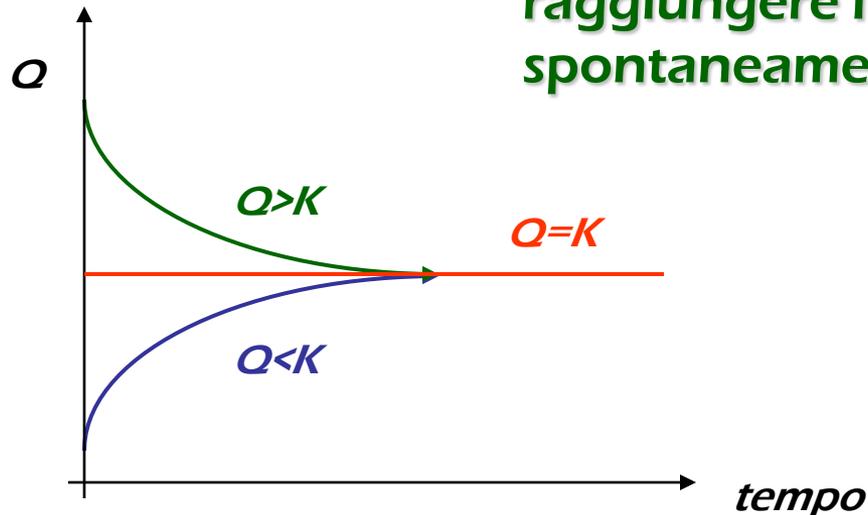
La reazione procede spontaneamente dai reagenti ai prodotti: Q crescerà fino a raggiungere il valore di K (il sistema tende spontaneamente all'equilibrio).

$$Q = K \quad \Delta G = 0$$

Il sistema è all'equilibrio

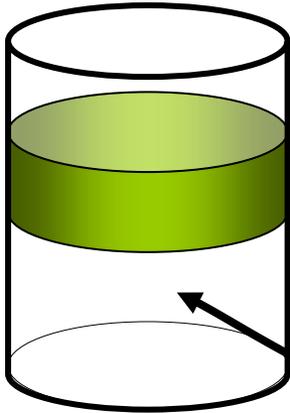
$$Q > K \quad \Delta G > 0$$

La reazione procede spontaneamente dai prodotti ai reagenti: Q decrescerà fino a raggiungere il valore di K (il sistema tende spontaneamente all'equilibrio).





A 700°C si ha $K = 6,92$ (cioè $\Delta G^\circ = -15,65 \text{ kJ mol}^{-1}$)



Situazione iniziale: a 700°C si ha

$$P_{\text{SO}_2} = 1,00 \text{ atm}; P_{\text{SO}_3} = 1,00 \text{ atm}; P_{\text{O}_2} = 1,00 \text{ atm};$$

Quoziente di reazione: $Q = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = 1 < K$

Il sistema non è all'equilibrio, ma tende a spostarsi verso i prodotti

Man mano che la reazione si sposta dai reagenti ai prodotti, il valore di Q cresce perchè cresce il numeratore (P. parziale del prodotto) e decresce il denominatore (P. parziale dei reagenti).

Quando Q ha raggiunto il valore della costante di equilibrio K la reazione è all'equilibrio.

Uso della costante di equilibrio

Abbiamo visto che l'equilibrio chimico può essere caratterizzato mediante una costante di equilibrio.

Vediamo adesso come questa possa essere utilizzata.

- 1. Interpretazione qualitativa della costante di equilibrio.**
- 2. Previsione della direzione della reazione, per una reazione che non si trovi all'equilibrio e che lo debba raggiungere.**
- 3. Calcolo delle concentrazioni di equilibrio a partire da determinate concentrazioni iniziali**
- 4. Calcolo della costante di equilibrio a partire da dati di equilibrio.**

1. Interpretazione qualitativa della costante di equilibrio

Per una data reazione di equilibrio:



- 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



$$K_{\text{eq}} = [\text{CO}][\text{O}_2]^{1/2}/[\text{CO}_2] = 10^{-36}$$

All'equilibrio le concentrazioni di CO e O₂ sono trascurabili.

2. Previsione della direzione della reazione

In un recipiente di volume pari a 50 L vengono introdotte 1,00 mole di N_2 , 3 moli di H_2 e 0,5 moli di NH_3 . Sapendo che per questo equilibrio



$K_C=0,5$ a $400^\circ C$, stabilire in che direzione si sposta la reazione

Si calcolano prima le concentrazioni:

$$[N_2] = \frac{1 \text{ mol}}{50 \text{ L}} = 0,02 \text{ mol/L} \quad [H_2] = \frac{3 \text{ mol}}{50 \text{ L}} = 0,06 \text{ mol/L}$$

$$[NH_3] = \frac{0,5 \text{ mol}}{50 \text{ L}} = 0,01 \text{ mol/L}$$

Ora possiamo calcolare il quoziente di reazione

$$Q_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(0,01)^2}{(0,02)(0,06)^3} = 23,1$$

Poiché $Q_C=23,1$ è maggiore di $K_C=0,5$ la reazione si sposta verso sinistra

3. Calcolo delle concentrazioni di equilibrio nota K_c

La reazione



ha una K_c di 0,58 a 1000°C . Se introduciamo inizialmente 1 moli di CO e 2 moli di H_2O in un pallone di 50 litri.

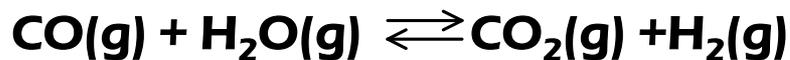
Quale sarà la composizione del sistema ad equilibrio raggiunto?

In questo caso il quoziente di reazione è nullo poiché sono presenti solo i reagenti → **la reazione evolverà verso i prodotti consumando reagenti ($Q < K$)**

$$Q_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = 0$$

Essendo la composizione di equilibrio incognita, indicheremo con x la quantità di moli reagite o formate (possibilmente associandola al componente che ha coeff. unitario nella reazione), e scriviamo la tabella stechiometrica:

Notare che la reazione avviene senza variaz del n di moli:



Moli iniziali

1 2 0 0

Variazioni

-x -x +x +x

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

Moli

1-x 2-x x x

all'equilibrio

Si sostituiscono poi le concentrazioni all'equilibrio nell'espressione per K_c (ricordando che $C=n/V$).

In questo caso $\Delta n = K_c = K_n$, quindi posso lavorare direttamente con il n di moli

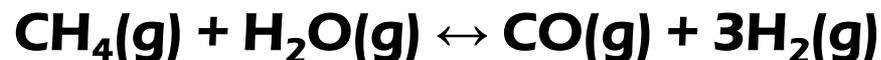
$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{n_{\text{CO}_2}}{V} \frac{n_{\text{H}_2}}{V}}{\frac{n_{\text{CO}}}{V} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}} = \frac{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}}} = K_n$$

$$0,58 = \frac{(x)(x)}{(1-x)(2-x)}$$

X è ricavata dalla soluzione della equazione di 2 grado, scartando la soluz. che non ha significato fisico

4. Calcolo della costante di equilibrio da dati di equilibrio

In un reattore di volume pari a 100 L vengono introdotte 1,4 moli di CH_4 , 2.3 moli di H_2O e 1.6 moli di CO . A 600 K la miscela reagisce secondo la reazione:



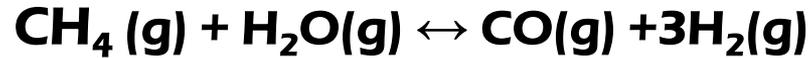
Sapendo che all'equilibrio si sono formate 0.06 moli di H_2 determinare la K_c e la K_p .

	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$				Tabella stechiometrica
Moli iniziali	1.4	2.3	1.6	0	
Variazioni	-x	-x	+x	+3x	X= moli di CO prodotte
<hr/>					
Moli all'equilibrio	1.4-x	2.3-x	1.6+x	3x	

Conoscendo le moli di idrogeno all'equilibrio posso imporre:

$$3x=0.06 \rightarrow x=0.06/3 = 0.02$$

Nota il valore di $x = 0.02$ posso determinare la composizione di tutti i componenti all'equilibrio:



Moli all'equilibrio	1.4-x	2.3-x	1.6+x	3x
Moli all'equilibrio	1.4-0.02	2.3-0.02	1.6+0.02	3*0.02
Moli all'equilibrio	1.38	2.28	1.62	0.06

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{n_{\text{H}_2}^3}{V^3} \frac{n_{\text{CO}}}{V}}{\frac{n_{\text{CH}_4}}{V} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}} = \frac{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{CO}}}{n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1}{V^2}$$

$$K_c = \frac{(0.06)^3 (1.62)}{(2.28)(1.38)} \frac{1}{(100)^2} = 1.11 \cdot 10^{-8}$$

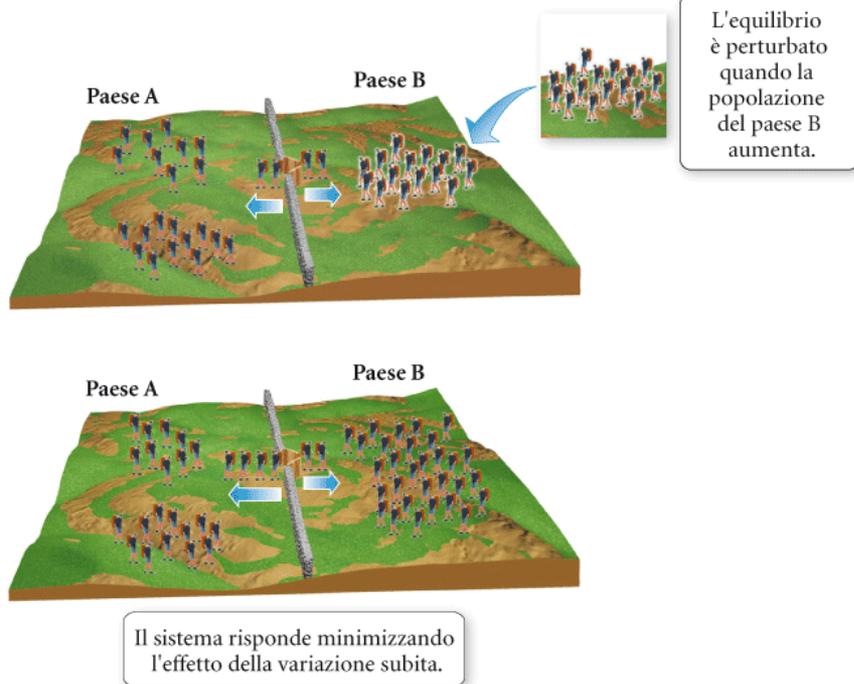
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = 3 + 1 - 1 - 1 = 2$$

$$K_p = 1.11 \cdot 10^{-8} (0.082 * 600)^2 = 2.68 \cdot 10^{-5}$$

Principio di Le Châtelier

Un sistema in equilibrio che è soggetto ad una perturbazione esterna, reagirà in modo tale da contrapporsi a tale variazione.

Il principio di Le Châtelier: l'analogia con i flussi migratori



Nivaldo J. Tro
Chimica - Un approccio molecolare
EdiSES

◀ **FIGURA 14.8** L'analogia tra i flussi migratori e il principio di Le Châtelier
Un aumento demografico nel paese B provoca uno spostamento dell'equilibrio verso sinistra. La popolazione migra dal paese B (divenuto troppo affollato) al paese A fino a quando l'equilibrio si ristabilisce.

Possiamo perturbare il sistema chimico all'equilibrio variando:

- ✓ **Le concentrazioni, ovvero allontanando o introducendo un reagente o un prodotto**
- ✓ **La pressione o il volume del recipiente**
- ✓ **La temperatura del sistema**

Variazione di concentrazione

Consideriamo la reazione $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ $K_c(440^\circ\text{C})=50$

Nota la composizione del sistema

all'equilibrio:

$\text{H}_2 = 4$ moli

$\text{I}_2 = 2$ moli

$\text{HI} = 20$ moli

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\frac{n_{\text{HI}}^2}{V^2}}{\frac{n_{\text{H}_2}}{V} \frac{n_{\text{I}_2}}{V}} = \frac{n_{\text{HI}}^2}{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}} = \frac{(20)^2}{4 \cdot 2} = 50$$

Vogliamo sapere cosa accade se aggiungiamo al sistema in equilibrio 2 mol di H_2 .

La composizione, appena fatta

questa aggiunta, è:

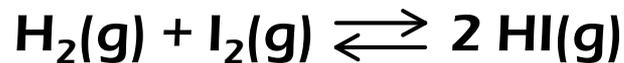
$\text{H}_2 = 6$ moli

$\text{I}_2 = 2$ moli

$\text{HI} = 20$ moli

$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(20)^2}{6 \cdot 2} = 33.4 < K_c$$

La reazione si sposta verso i prodotti in modo che H_2 e I_2 diminuiscano formando HI . In questo modo il sistema si oppone alla perturbazione tendendo a far diminuire l'idrogeno che è stato aggiunto.



Moli dopo la perturbazione	6	2	20
<hr/>			
Risposta alla perturbazione	6 - x	2 - x	20+2x

La costante di equilibrio dipende solo da T e quindi è la stessa.

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(20+2x)^2}{(6-x)(2-x)} = 50 \quad 400 + 80x + 4x^2 = 50(24 - 10x + x^2)$$

$$46x^2 - 580x + 800 = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{580 \pm \sqrt{1.89 \cdot 10^5}}{92} = \frac{580 \pm 435}{92}$$

$$x_1 = 11 \quad \rightarrow \quad \text{Senza significato fisico}$$

$$x_2 = 1.57$$

Raggiunto l'equilibrio, la nuova composizione del sistema è la seguente:

$$\text{H}_2 = 6 - 1.57 = 4.43 \text{ moli}$$

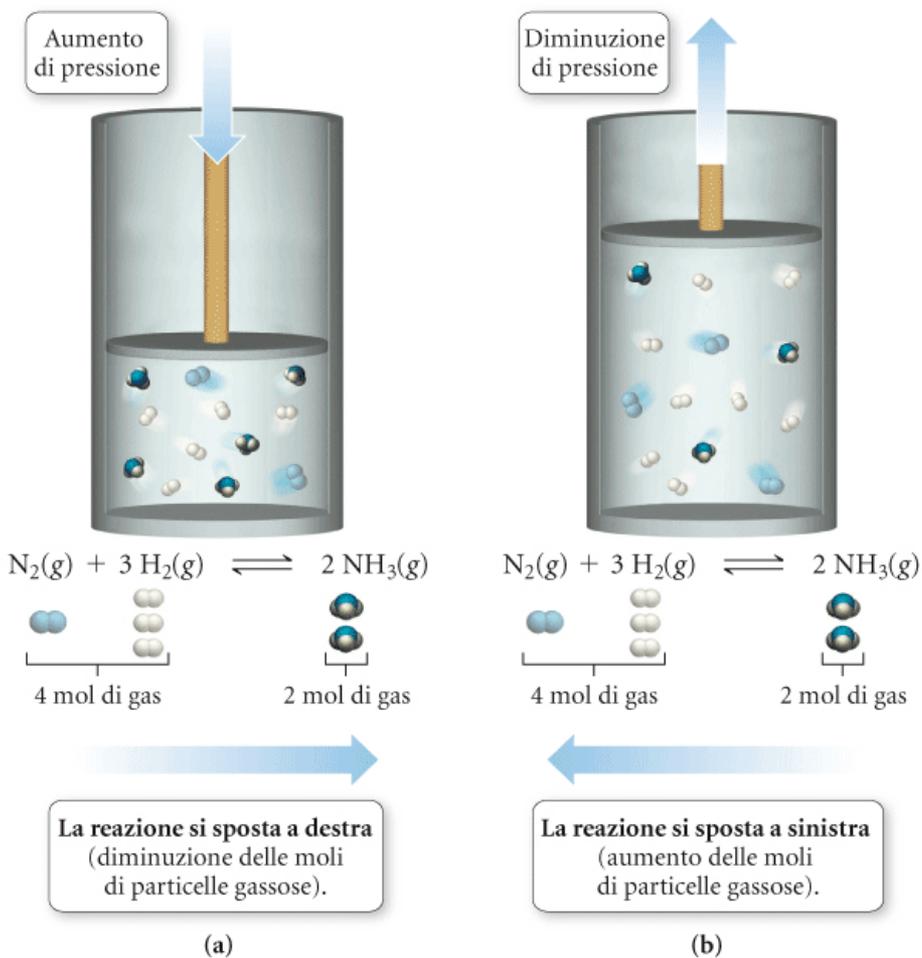
$$\text{I}_2 = 2 - 1.57 = 0.43 \text{ moli}$$

$$\text{HI} = 20 + 2 \cdot 1.57 = 23.14 \text{ moli}$$

$$K_c = \frac{n_{\text{HI}}^2}{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}} = \frac{(20.14)^2}{4.43 \cdot 0.43} = 50$$

Ovviamente
non deve
essere
cambiata

Il principio di Le Châtelier: l'effetto della variazione della pressione



◀ FIGURA 14.11 Il principio di Le Châtelier: l'effetto della variazione della pressione

(a) Una diminuzione del volume provoca un aumento di pressione e di conseguenza la reazione si sposta a destra (minor numero di moli di particelle gassose equivalgono ad una pressione del sistema più bassa). (b) Un aumento del volume provoca una riduzione della pressione e di conseguenza la reazione si sposta a sinistra (maggiore numero di moli di particelle gassose equivalgono ad una pressione del sistema più alta).

Variazione di pressione a T=COST



Per reazioni che avvengono con aumento del n di moli la reazione è **spostata a sinistra da un aumento di P**



Per reazioni che avvengono con diminuzione del n di moli la reazione è **spostata a destra da un aumento di P**



Per reazioni che avvengono senza variazione del n di moli la **P NON HA NESSUN EFFETTO** sull'equilibrio

Effetto della T sulla Keq

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{Legge di van't Hoff}$$

La costante di equilibrio puo' variare in modo sostanziale il
funzione della temperatura



$$K_c = 10^8 \quad \text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$K_c = 40 \quad \text{a } 400 \text{ }^\circ\text{C},$$



$$K_c = 10^{-30} \quad \text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$K_c = 10^{-1} \quad \text{a } 2000 \text{ }^\circ\text{C}$$

Scelta delle condizioni ottimali di reazione

Consideriamo la reazione industriale alla base della produzione di ammoniaca, il processo Haber:



- **Temperatura:** La reazione è cineticamente molto lenta, per aumentare la velocità di reazione si può aumentare la temperatura.

Però la reazione è esotermica quindi un aumento di temperatura provoca uno spostamento dell'equilibrio verso i reagenti.

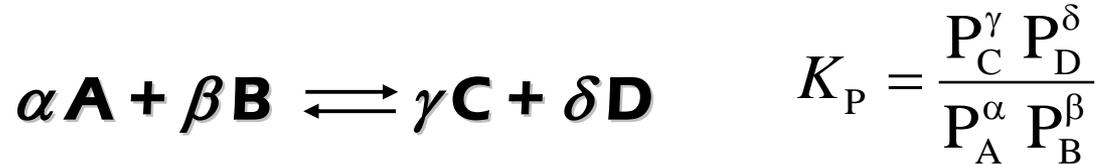
Si sceglie una temperatura di compromesso (circa 450°C) e si usa un catalizzatore (es. Fe)

- **Pressione:** $\Delta n = 2 - 3 - 1 = -2 \rightarrow$ conviene operare a pressioni elevate

- **Concentrazioni:** Per spostare la reazione verso il prodotto si può aumentare la concentrazione dei reagenti (N₂) o diminuire la concentrazione del prodotto (si raffredda la miscela di reazione facendo liquefare NH₃ che viene sottratta alla reazione)

Variazione di pressione a T=COST

Consideriamo la generica reazione in fase gassosa e la sua costante di equilibrio K_p :



Ricordando che la pressione parziale è collegata alla pressione totale del sistema $P_i = x_i P$

$$K_P = \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta} = \frac{x_C^\gamma P^\gamma x_D^\delta P^\delta}{x_A^\alpha P^\alpha x_B^\beta P^\beta} = \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta} P^{\gamma+\delta-\alpha-\beta} = \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta} P^{\Delta n}$$

→ $\Delta n = 0$

L'equilibrio non varia con P

$$K_P = \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta}$$

→ $\Delta n > 0$ per es. $\Delta n = 1$

$$K_P = \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta} P \quad P \uparrow \quad \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta} \downarrow$$

→ $\Delta n < 0$ per es. $\Delta n = -1$

$$K_P = \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta} \frac{1}{P} \quad P \uparrow \quad \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta} \uparrow$$

Il principio di Le Châtelier si basa sul fatto che in condizioni isoterme la costante di equilibrio non varia

Vediamo ora cosa accade quando viene cambiata la temperatura

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}} = e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} e^{\frac{\Delta S^0}{R}}$$

Legge di van't Hoff

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{costante}$$

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

