

Equilibrio Chimico

Il quoziente di reazione Q

Per la generica reazione

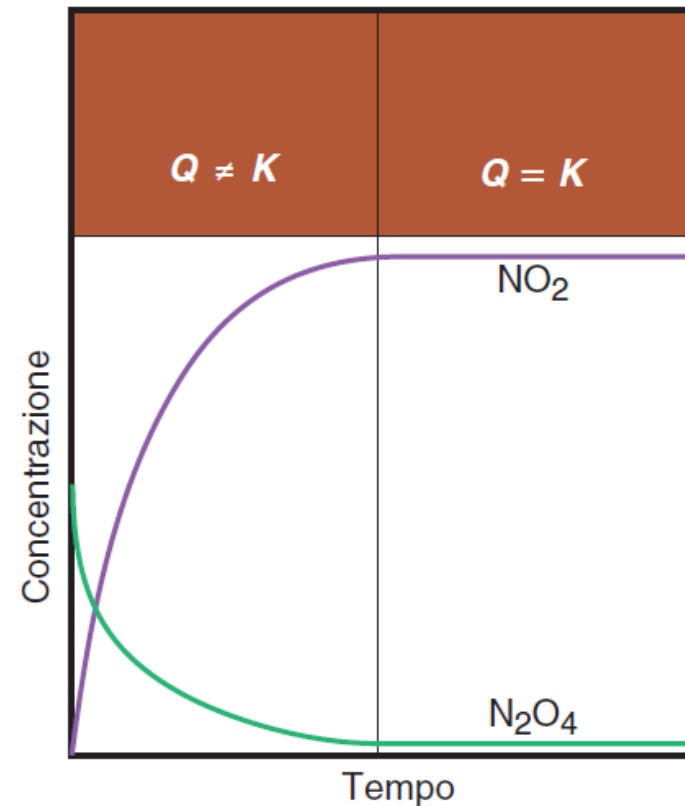


Il quoziente di reazione è: $Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$

Q dà il rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti in *qualsiasi* momento della reazione.

All'equilibrio: $Q = K$

Il valore di Q indica se il sistema ha raggiunto l'equilibrio, quanto dista da esso se non l'ha raggiunto, e in quale verso sta variando per raggiungere l'equilibrio.



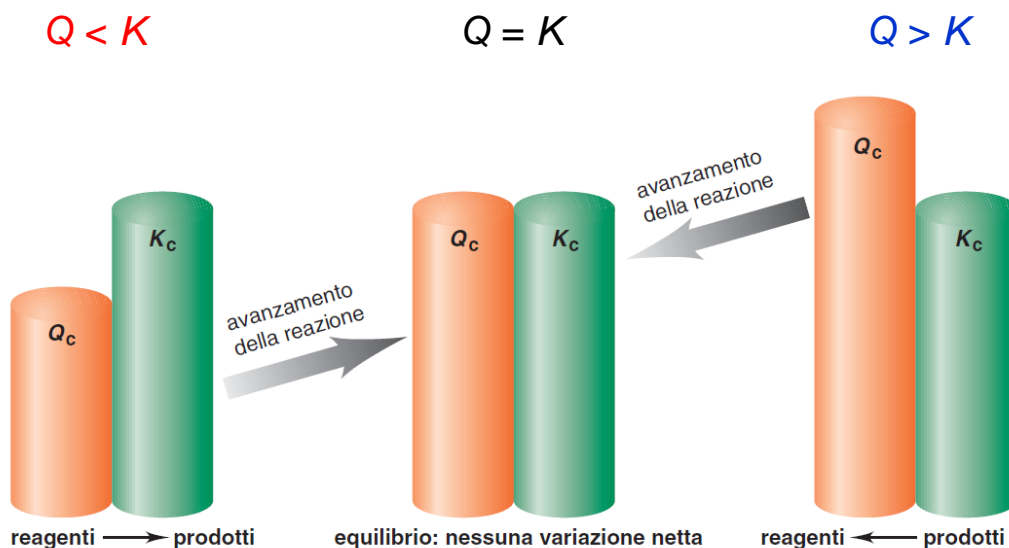
Direzione di una reazione

Il valore di Q indica la direzione in cui una reazione deve procedere per raggiungere l'equilibrio.

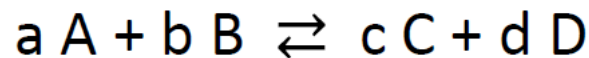
Se $Q < K$, i reagenti devono diminuire e i prodotti aumentare: la reazione avanza verso destra, reagenti \rightarrow prodotti fino al raggiungimento dell'equilibrio.

Se $Q > K$, i prodotti devono diminuire e i reagenti aumentare: la reazione avanza verso sinistra, prodotti \rightarrow reagenti fino al raggiungimento dell'equilibrio.

Se $Q = K$, il sistema è all'equilibrio e non si osserva nessuna trasformazione netta.



K_c e K_p



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

Since $PV = nRT$, we can write for gas phase reactions:

$$P \propto \frac{n}{V} \quad \longrightarrow \quad K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

K_p expresses equilibrium in terms of the *partial pressures*

$$P = \left[\frac{n}{V} \right] \times RT = [\text{gas}] \times RT$$

$$K_p = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = K_c \times (RT)^{c+d-a-b}$$

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

$\Delta n = 0$ allora $K_p = K_c$

Δn = moles of gaseous products – moles of gaseous reactants
= $(c + d) - (a + b)$

K e Q per equilibri eterogenei

Un equilibrio *eterogeneo* coinvolge reagenti e/o prodotti in fasi diverse.

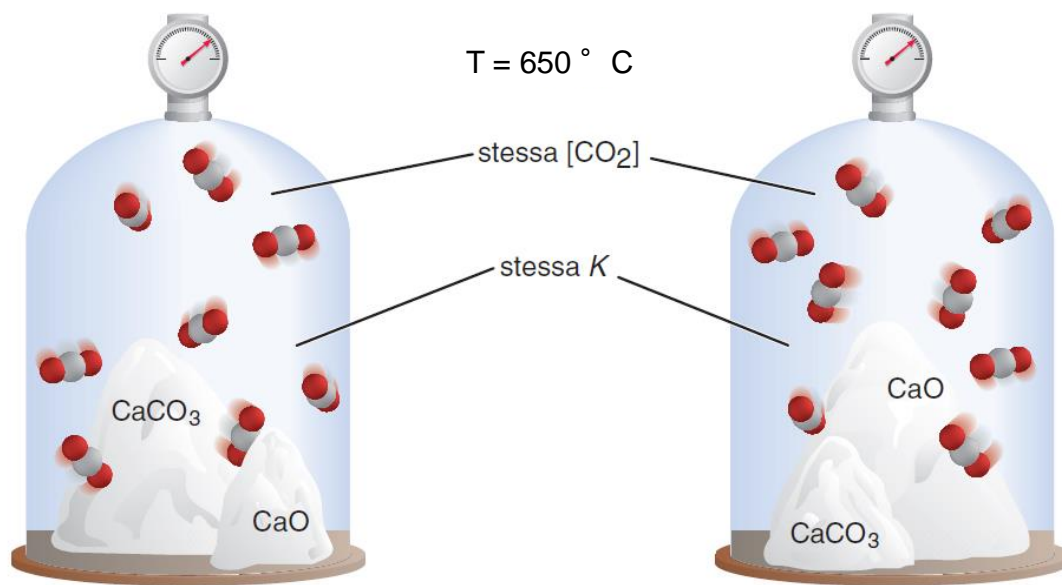


$$K = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

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

$[\text{CaCO}_3] = \text{constant}$

$[\text{CaO}] = \text{constant}$



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

Un solido o un liquido puro hanno sempre la stessa “concentrazione”, lo stesso numero di moli per litro di solido o liquido.

Principio di Le Châtelier

Quando un sistema chimico in equilibrio viene perturbato esso ritorna all'equilibrio subendo una reazione netta che riduce l'effetto della perturbazione.



Henry Louis Le Châtelier
1850 - 1936

Un sistema è perturbato quando una variazione delle condizioni lo allontana temporaneamente dall'equilibrio.

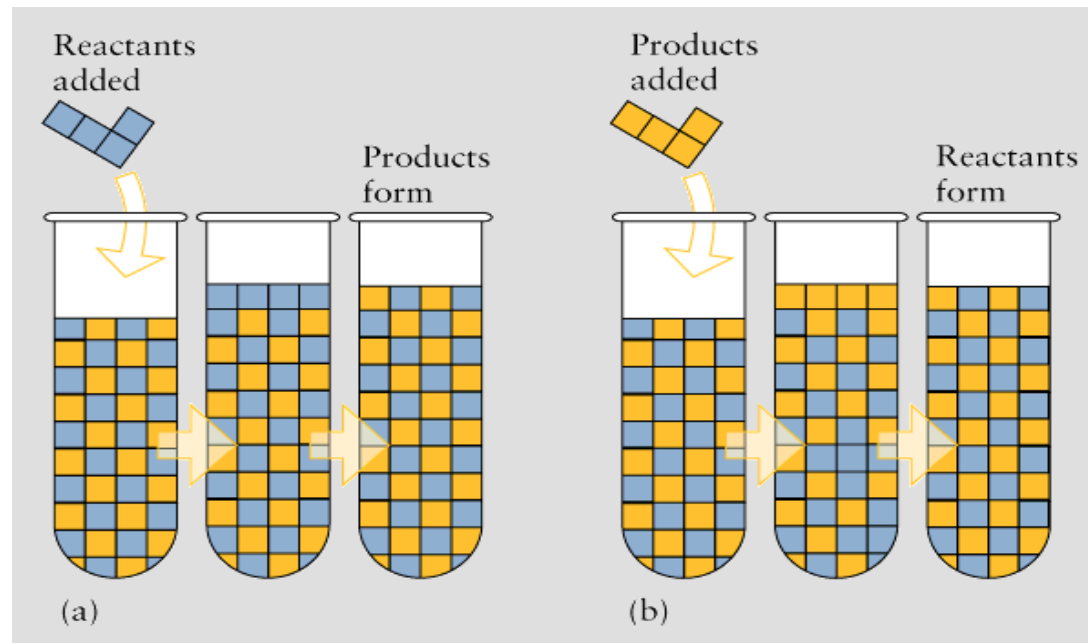
Il sistema risponde alla perturbazione con uno *spostamento* della *posizione* di equilibrio.

Uno spostamento a *sinistra* consiste in una reazione dai prodotti ai reagenti.

Uno spostamento a *destra* consiste in una reazione dai reagenti ai prodotti.

Principio di Le Châtelier: effetto della concentrazione

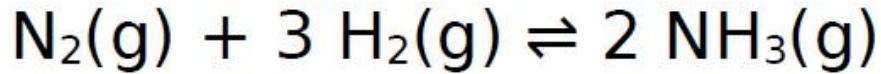
- **Aggiunta di un reagente:** l'equilibrio si sposta verso **destra**.
- **Sottrazione di un reagente:** l'equilibrio si sposta a **sinistra**.
- **Aggiunta di un prodotto:** l'equilibrio si sposta a **sinistra**.
- **Sottrazione di un prodotto:** l'equilibrio si sposta verso **destra**



$$K_c = \frac{[C]^{\gamma} \cdot [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}}$$

Una variazione di concentrazione non ha effetto sul valore di K

L'effetto di una variazione di pressione/volume



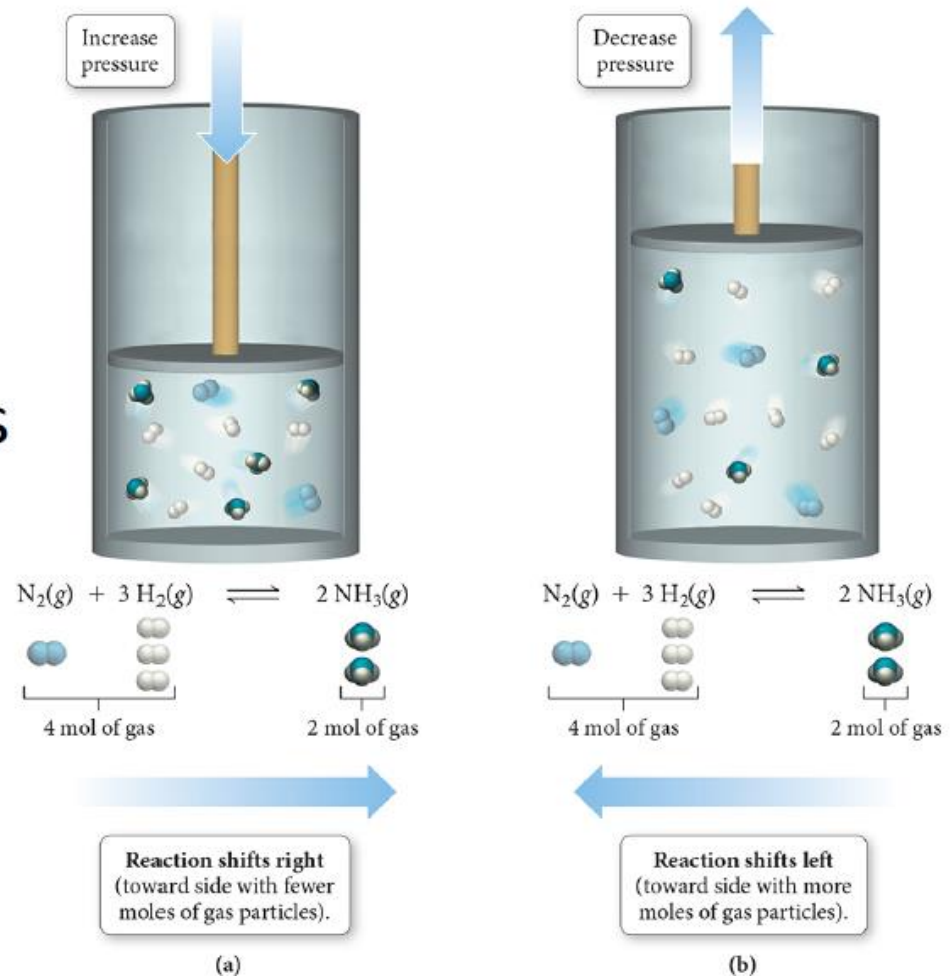
Higher P : *Lower volume*

Equilibrium shifts
toward fewer moles of gas

Lower P : *Higher volume*

Equilibrium shifts
toward more moles of gas

“Gas would like to
occupy more space
than liquid”



L'effetto di una variazione di pressione

Se la pressione varia, K rimane costante, tuttavia l'equilibrio della reazione può essere alterato. La posizione dell'equilibrio si può spostare variando la pressione nel sistema solo se l'equilibrio:

- è omogeneo in fase gassosa (tutti i componenti sono allo stato aeriforme);
- comporta una variazione del numero di moli complessive nel passaggio dai reagenti ai prodotti ($\Delta n \neq 0$).
- **se $\Delta n > 0$** : $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta n = 2 - 1 = +1$
 - **aumento di pressione** \rightarrow l'equilibrio si sposta verso sinistra;
 - **diminuzione di pressione** \rightarrow l'equilibrio si sposta verso destra.
- **Se $\Delta n < 0$** : $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta n = 2 - 4 = -2$
 - **aumento di pressione** \rightarrow l'equilibrio si sposta verso destra;
 - **diminuzione di pressione** \rightarrow l'equilibrio si sposta verso sinistra.
- **Se $\Delta n = 0$ la pressione totale non ha influenza sull'equilibrio**



$$K_P = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = \frac{(P_{\text{HI}} x_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2} x_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2} x_{\text{I}_2})} = \frac{x_{\text{HI}}^2}{x_{\text{H}_2} x_{\text{I}_2}}$$

Legge di Dalton

$$P_i = \chi_i \times P_{\text{tot}}$$

$\chi_i = \text{frazione molare} = n_i/n_{\text{tot}}$

L'effetto di una variazione di temperatura

Per determinare l'effetto di una variazione di temperatura su un equilibrio, si considera il calore come un componente del sistema.

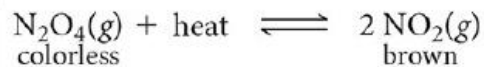
Il calore è un *prodotto* in una reazione *esotermica* ($\Delta H_r^\circ < 0$).

Il calore è un *reagente* in una reazione *endotermica* ($\Delta H_r^\circ > 0$).

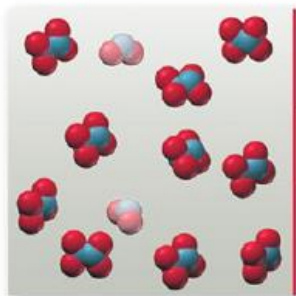
Un *aumento* di temperatura *aggiunge* calore e favorisce le reazioni endotermiche.

Una *diminuzione* di temperatura *sottrae* calore e favorisce reazioni esotermiche.

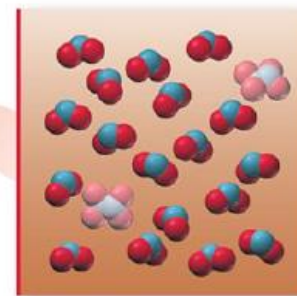
$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot \text{heat}}$$



Endothermic reaction



Lower temperature:
N₂O₄ favored



Higher temperature:
NO₂ favored

Temperatura e K : equazione di Van't Hoff

Il solo valore che influenza il valore di K per un dato sistema in equilibrio è la *temperatura*.

Per una reazione con $\Delta H_r^\circ > 0$, un *aumento* di temperatura causa un *aumento* di K .

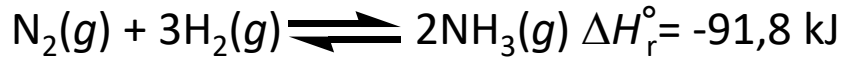
Per una reazione con $\Delta H_r^\circ < 0$, un *aumento* di temperatura causa una *diminuzione* di K .

L'equazione di Van't Hoff mostra quantitativamente la relazione tra K e T :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
 K_1 è la costante di equilibrio a T_1

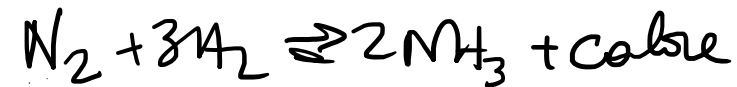
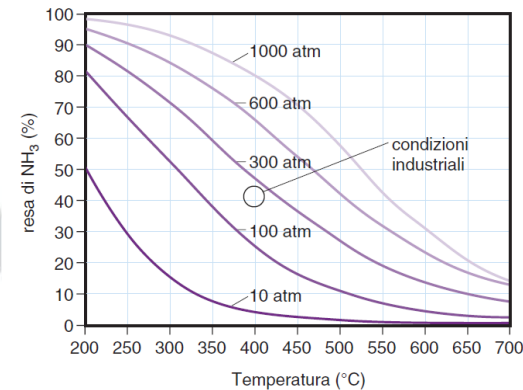
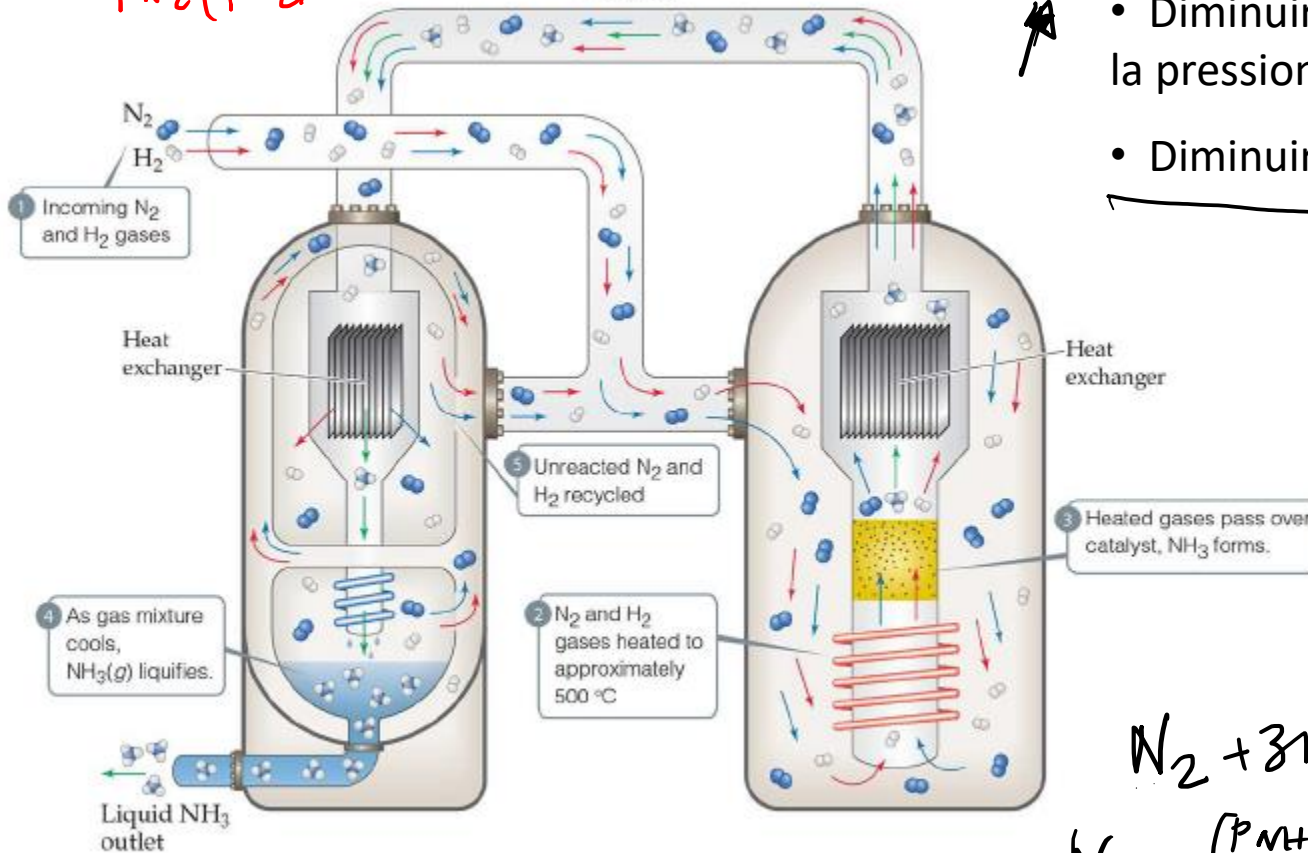
Sintesi di NH₃: processo Haber



$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(x_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{tot}})^2}{x_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{tot}} \cdot (x_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{tot}})^3} = K_x \cdot \frac{1}{p_{\text{tot}}^2}$$

per **massimizzare la resa** di NH₃:

- Diminuire [NH₃] rimuovendo NH₃ man mano che si forma.
- Diminuire il volume (aumentare la pressione).
- Diminuire la temperatura.

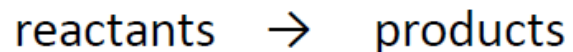


$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2 \cdot \text{calore}}{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3}$$

Reazioni che “vanno a completamento ed equilibrio

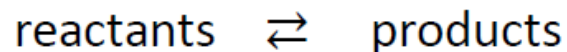
Reactions either:

- go to completion (all limiting reactants are consumed)



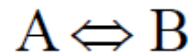
- e. g. combustion reactions (like the balloon demo)

- or establish a chemical *equilibrium* (some reactants, some products)



- When an equilibrium is established, each reactant (and product) has a nonzero concentration and these concentrations are constant with respect to time.
- When an equilibrium is established, the limiting reagent has a nonzero concentration.
- The reactions do not stop at equilibrium. The rates of the forward and reverse reactions are balanced, so there is *no net change in concentrations*.

Calcolare le concentrazioni all'equilibrio di A e B quando si sciolgono 0.60 moli di A in un litro di soluzione, sapendo che, per l'equilibrio $A \rightleftharpoons B$, la costante è $K_c = 0.80$.



I	0.60	-
E	<u>0.60-x</u>	<u>x</u>

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} = 0.80$$

Ricaviamo le concentrazioni all'equilibrio dalla costante K_c .

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

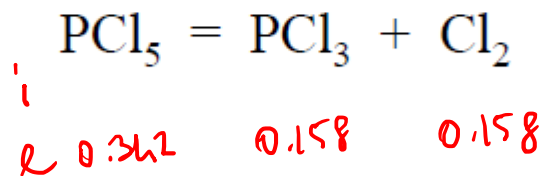
$$0.80 = \frac{x}{0.60 - x}$$

$$0.80 \cdot (0.60 - x) = x$$

$$x = [B] = 0.27 \text{ M}$$

$$[A] = 0.60 - x = 0.60 - 0.27 = 0.33 \text{ M}$$

Supponiamo di introdurre PCl_5 in un recipiente di un litro, tenuto alla temperatura di 540,0 K. Avviene la reazione $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Al raggiungimento dell'equilibrio troviamo che sono presenti 0.342 moli di PCl_5 , 0.158 moli di PCl_3 e 0.158 moli di Cl_2 . Calcolare K_c e K_p dell'equilibrio scritto.



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

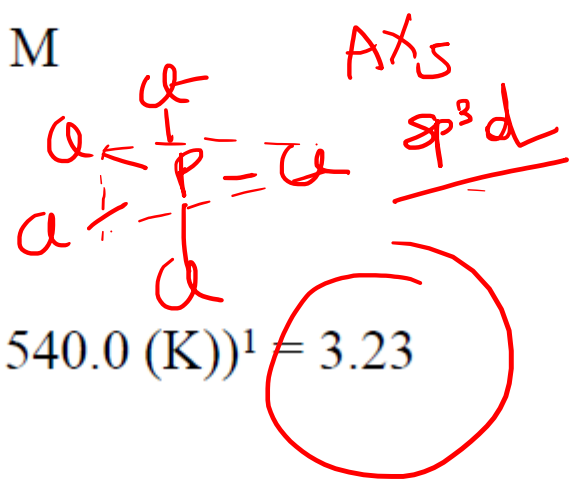
$$\begin{array}{l} p = 3s^2 3p^2 \quad 5 \\ q = 2s^2 2p^5 \quad \frac{35e}{30} \\ 40e \\ 30 \end{array}$$

$$[\text{PCl}_5] = 0.342 \text{ mol} / 1.00 \text{ l} = 0.342 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0.158 \text{ mol} / 1.00 \text{ l} = 0.158 \text{ M}$$

$$K_c = 0.158 \text{ (M)} \cdot 0.158 \text{ (M)} / 0.342 \text{ (M)} = 7.30 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

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



$$K_p = (7.30 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/l)}) \cdot (0.08206 \text{ (l atm/mol K)} \cdot 540.0 \text{ (K)})^1 = 3.23$$

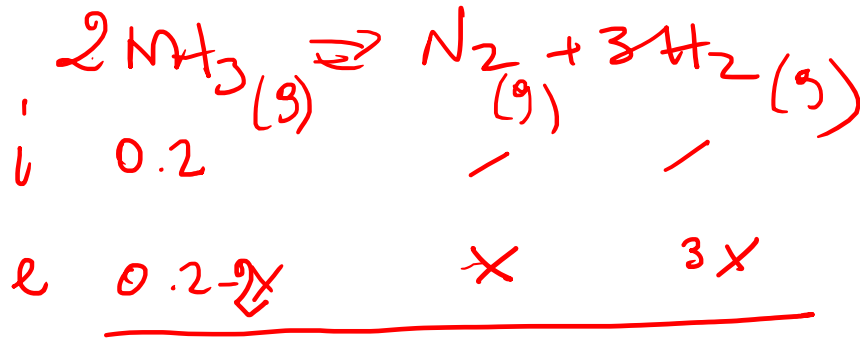
EX 1

2.0 mol NH_3

$V = 10\text{L}$

1 mol NH_3 eq.

$K_c = ?$



$$[\text{NH}_3]_{\text{in}} = \frac{2 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0.2 \text{ M}$$

$$0.2 - 2x = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = \frac{1 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0.1 \text{ M}$$

$$2x = 0.2 - 0.1$$

$$2x = 0.1$$

$$x = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2]_{\text{eq}} = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2]_{\text{eq}} = 3 \cdot 0.05 = 0.15 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{(0.05)(0.15)^3}{(0.1)^2}$$

$$K_c = 0.017$$

Ex 1

$$V = 2L$$

$$T = 227^{\circ}C$$

0.20 mol A

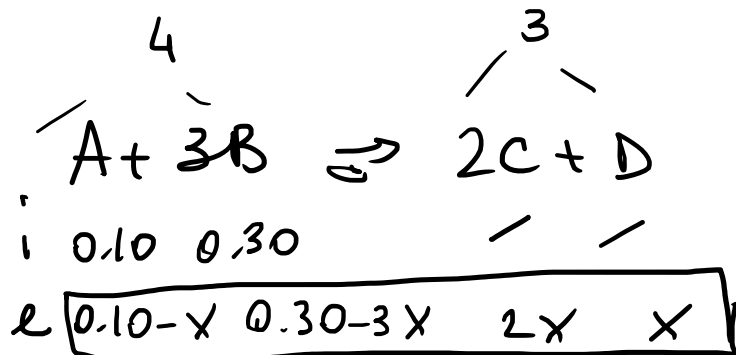
0.60 mol B

0.30 mol C

$P_{tot} = ?$

$K_p = ?$

$$K_c = 1.8$$



$$\Delta n = -1$$

$$K_c = \frac{[C]^2 [D]}{[A] [B]^3} = \frac{(0.15)^2 (0.075)}{(0.025) (0.075)^3}$$

$$[A] = 0.20 \text{ mol} / 2L = 0.10 \text{ mol/L}$$

$$[A]_{eq} = (0.10 - 0.075) = 0.025$$

$$[B] = 0.60 \text{ mol} / 2L = 0.30 \text{ mol/L}$$

$$[B]_{eq} = (0.30 - 3 \cdot 0.075) = 0.075$$

$$[C] = 0.30 \text{ mol} / 2L = 0.15 \text{ mol/L} = 2x \Rightarrow x = 0.075 \text{ M}$$

$$\frac{P_{tot}}{V_{tot}} = 0.10 - x + 0.30 - 3x + 2x + x = 0.40 - x = 0.325 \text{ M}$$

(1)

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

$$22^\circ\text{C} + 273\text{K} = 500\text{K}$$

$$K_p = 1.8 \cdot (0.0821 \cdot 500\text{K})^{\Delta n_{(3-4)}} = 0.044$$

$$p_{\text{tot}} \cdot V_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} \cdot R \cdot T$$

$$p_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} \cdot R \cdot T = 0.325\text{M} \cdot R \cdot 500\text{K}$$

$$p_{\text{tot}} = 13.34\text{atm}$$

EX2

$V = 10L$

$0.5 \text{ mol } H_2$

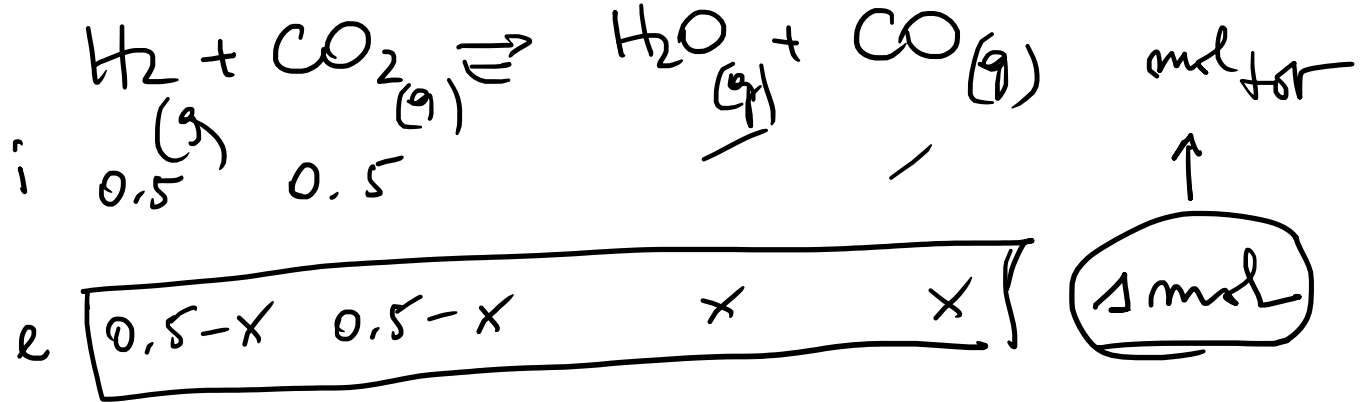
$0.5 \text{ mol } CO_2$

$N_{eq} = 1.6$

$T = 987^\circ C$

Compositional eq = ?

P_{tot} eq = ?



$$N_c = N_p = \sqrt{\frac{x^2}{(0.5-x)^2}} = 1.6$$

$x = 0.28 \text{ mol}$

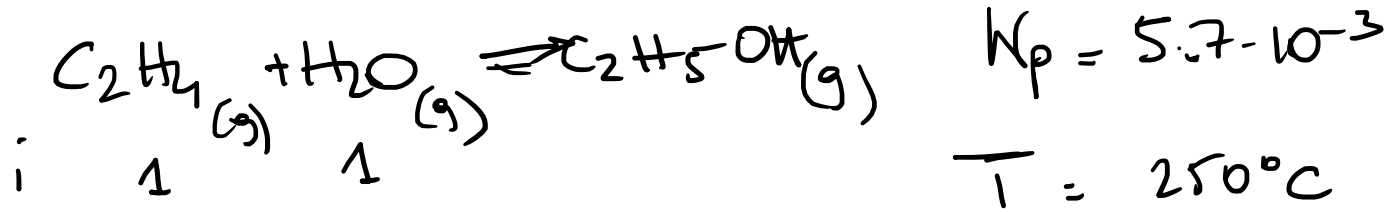
$[H_2] = 0.5 - 0.28 = [CO_2]$

$[H_2O] = [CO] = 0.28 \text{ mol}$

$$P_{tot} = \frac{n_{tot}}{V_{tot}} \cdot R \cdot T = \frac{1 \text{ mol}}{10L} \cdot 0.0821 \frac{\text{atm} \cdot K}{\text{mol} \cdot K} \cdot 1260K$$

$P_{tot} = 10.35 \text{ atm}$

ex 3



Desse = ?

$$P_1 = 100 \text{ atm}$$

$$P_2 = 200 \text{ atm}$$

$$n_{\text{tot}} = 1 - X + 1 - X + X = 2 - X$$

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \cancel{P_{\text{tot}}}}{X_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{tot}} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \cancel{P_{\text{tot}}}} = \frac{X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{X_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{tot}}}$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{n_{\text{tot}}} = \frac{X}{2-X}$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_2} = X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-X}{2-X}$$

(h)

$$K_p = \frac{x_{C_2H_5OH}}{x_{C_2H_4} \cdot x_{H_2O} \cdot p_{tot}} = \frac{\frac{x}{2-x}}{\left(\frac{1-x}{2-x}\right)^2 \cdot 100 \text{ atm}} = 5.7 \cdot 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} x_1 &= 1.8 \\ x_2 &= 0.2 \end{aligned}$$

$x = 0.2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH mol}$

$$\text{Reso \%} = \frac{n_{eff}}{n_{tot}} = \frac{0.2}{1}$$

$$\text{Reso \%} = 20\%$$

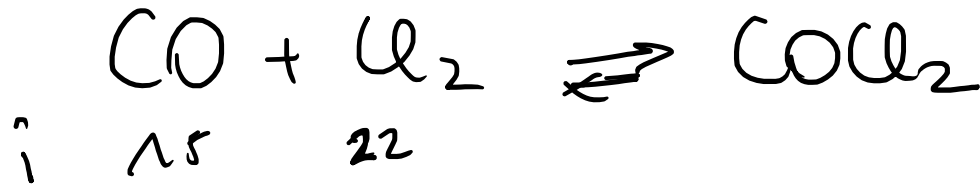
$$K_p = 5.7 \cdot 10^{-3} = \frac{\frac{x}{2-x}}{\left(\frac{1-x}{2-x}\right)^2 \cdot 200 \text{ atm}}$$

$$\begin{aligned} x_1 &= 1.68 \\ x_2 &= 0.3 \end{aligned}$$

$x = 0.3 \text{ ml C}_2\text{H}_5\text{OH}$

$$\text{Reso} = 30\%$$

(5)



$$\begin{array}{l}
 n_p = 3 \\
 T = 1000 \text{ K}
 \end{array}$$

$$p_{\text{tot}} = ?$$

$$\begin{array}{l}
 10 \\
 (x)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{mol CO} = 15 - 10 = 5 \text{ mol} \\
 \text{mol Cl}_2 = 22 - 10 = 12 \text{ mol} \\
 \text{mol COCl}_2 = 10 \text{ mol}
 \end{array}$$

\rightarrow 27 mol total

$$p_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} \cdot R \cdot T$$

$$n_p = 3 = \frac{p_{\text{COCl}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}} = \frac{\cancel{x_{\text{COCl}_2}} \cdot \cancel{p_{\text{tot}}}}{\cancel{x_{\text{CO}}} \cdot \cancel{p_{\text{tot}}} \cdot \cancel{x_{\text{Cl}_2}} \cdot \cancel{p_{\text{tot}}}} = \frac{x_{\text{COCl}_2}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{tot}}}$$

@

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{10 \text{ mol}}{27 \text{ mol}} = 0.370$$

$$X_{\text{CO}} = \frac{5 \text{ mol}}{27 \text{ mol}} = 0.185$$

$$X_{\text{Cl}_2} = \frac{12 \text{ mol}}{27 \text{ mol}} = 0.444$$

$$K_p = 3 = \frac{X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CO}} \cdot X_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{tot}}}$$

$$K_p = 3 = \frac{0.370}{0.185 \cdot 0.444 \cdot P_{\text{tot}}}$$

$$\Rightarrow P_{\text{tot}} = 1.50 \text{ atm}$$

Ⓟ