

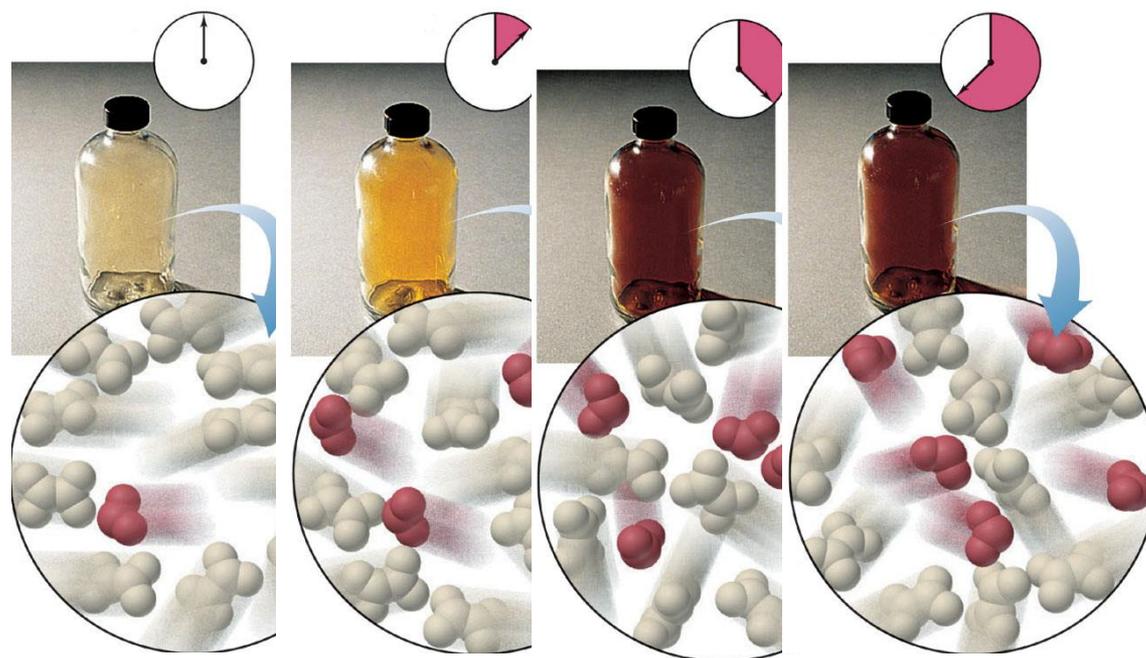
L'equilibrio nelle reazioni chimiche

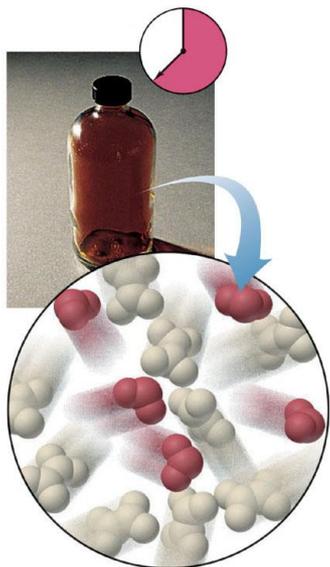
L'equilibrio nelle reazioni chimiche

- La natura dinamica dello stato di equilibrio
- Il quoziente di reazione e la costante di equilibrio
- Espressione degli equilibri con termini di pressione relazione tra K_c e K_p
- Direzione di una reazione: confronto di Q e K
- Condizioni di reazione e stato di equilibrio: il principio di LeChatelier
- Effetto della temperatura e della pressione sull'equilibrio
- Il processo Haber per la sintesi dell'ammoniaca

Cinetica riguarda la *velocità* di una reazione, la concentrazione del prodotto che si forma (o del reagente che scompare) nell'unità di tempo.

Equilibrio riguarda l'*entità* di una reazione, la concentrazione del prodotto formato dopo un tempo illimitato o quando non avvengono più trasformazioni





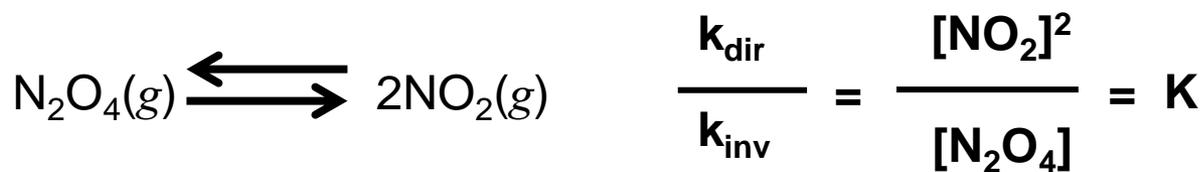
- Equilibrio *dinamico* a livello molecolare
- All'equilibrio non si osserva una ulteriore trasformazione perchè la reazione in un verso è bilanciata dalla reazione nel verso opposto.

velocità di reazione_{diretta} = velocità di reazione_{inversa}

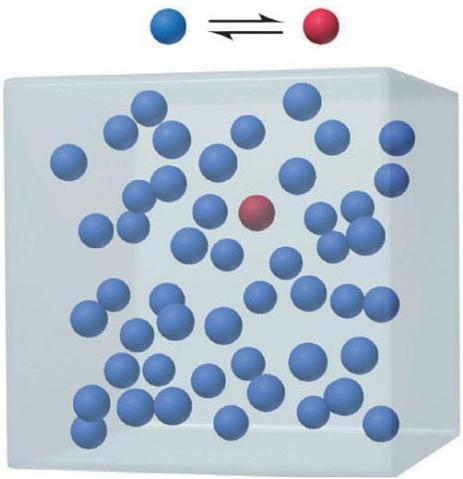
$$k_{\text{dir}}[\text{reagenti}]^m = k_{\text{inv}}[\text{prodotti}]^n$$

$$\frac{k_{\text{dir}}}{k_{\text{inv}}} = \frac{[\text{prodotti}]^n}{[\text{reagenti}]^m} = \mathbf{K} \quad \underline{\underline{\text{costante di equilibrio}}}$$

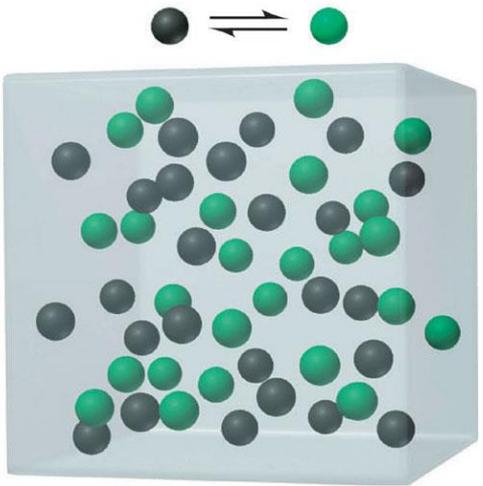
- I valori di m e n sono quelli dei coefficienti stechiometrici nell'equazione chimica bilanciata (sono stadi elementari)
- La costante **K** si riferisce all'*equilibrio*, non alla *cinetica*.
- Le velocità della reazione diretta e di quella inversa sono uguali, ma NON le concentrazioni di reagenti e prodotti.



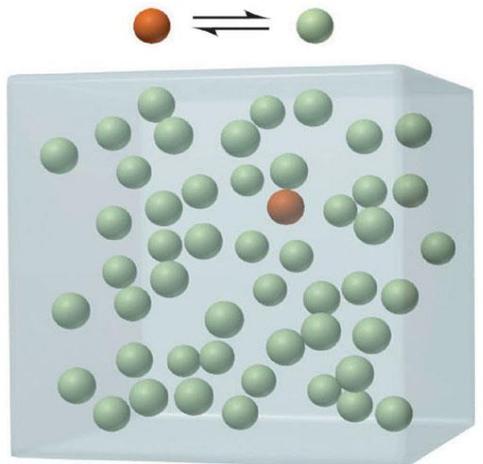
Il valore di K è un indice dell'avanzamento di una reazione verso i prodotti **ad una data temperatura**



K piccola



K intermedia



K elevata

Legge di azione di massa o dell'equilibrio

- Ad una data temperatura un sistema chimico raggiunge uno stato in cui il rapporto tra concentrazione dei prodotti e concentrazione dei reagenti ha un valore costante
- Per un particolare sistema chimico ed una data temperatura lo stesso stato di equilibrio si raggiunge indipendentemente da come è avvenuta la reazione
- Il rapporto tra i termini di concentrazione è detto quoziente di reazione Q

Per una generica reazione: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

- Il valore di Q varia durante la reazione. All'equilibrio $Q = K$

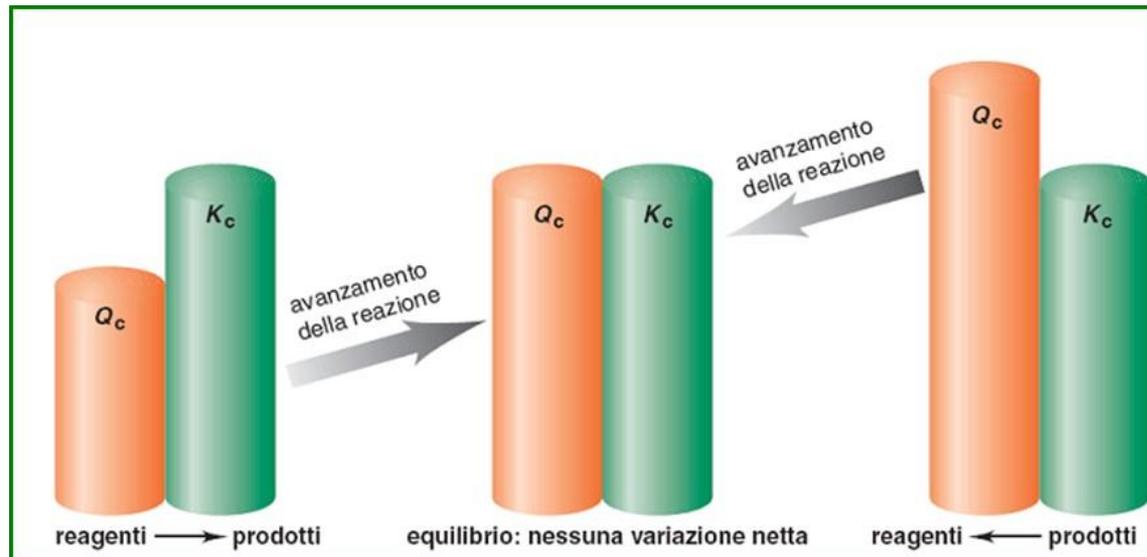
$$K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

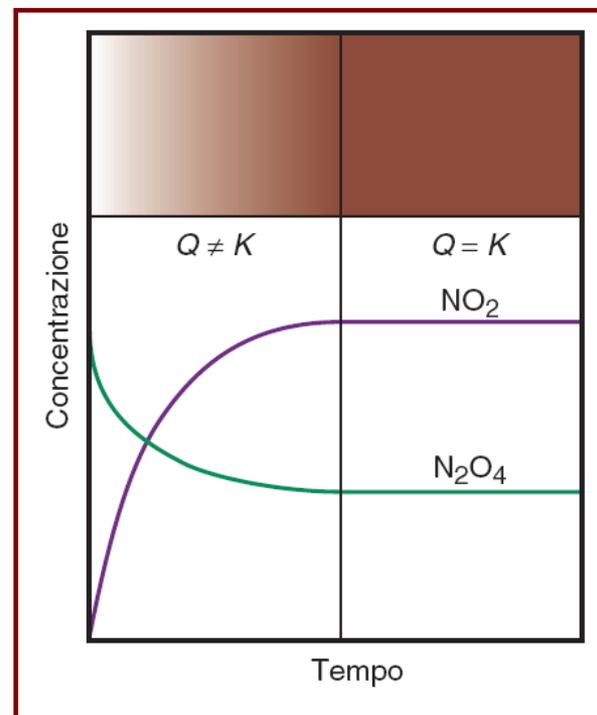
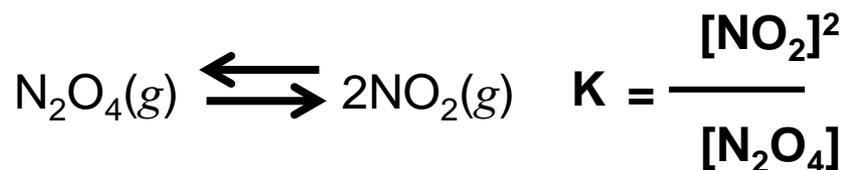
Quoziente di reazione



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

- Ad ogni istante t di una reazione il valore di Q varia perchè variano le concentrazioni di reagenti e prodotti.
- All'equilibrio le quantità di reagenti e prodotti rimangono costanti e $Q = K$
- In generale se $Q < K$ la reazione deve procedere ulteriormente dai reagenti ai prodotti, se $Q > K$ nella direzione inversa dai prodotti ai reagenti.





Rapporti delle concentrazioni iniziali e delle concentrazioni di equilibrio per il sistema N_2O_4 - NO_2 a $100\text{ }^\circ\text{C}$

Esperimento	Concentrazioni iniziali		Rapporto (Q)	Concentrazioni di equilibrio		Rapporto (K)
	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}$	$[\text{NO}_2]_{\text{eq}}$	$[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2/[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}$
1	0,1000	0,0000	0,0000	0,0491	0,1018	0,211
2	0,0000	0,1000	∞	0,0185	0,0627	0,212
3	0,0500	0,0500	0,0500	0,0332	0,0837	0,211
4	0,0750	0,0250	0,00833	0,0411	0,0930	0,210

Forma dell'equazione chimica	Forma di Q	Valore di K
reazione di riferimento: $A \rightleftharpoons B$	$Q_{(rif)} = \frac{[B]}{[A]}$	$K_{(rif)} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$
reazione inversa: $B \rightleftharpoons A$	$Q = \frac{1}{Q_{(rif)}} = \frac{[A]}{[B]}$	$K = \frac{1}{K_{(rif)}}$
reazione come somma di due stadi: (1) $A \rightleftharpoons C$ (2) $C \rightleftharpoons B$	$Q_1 = \frac{[C]}{[A]}; Q_2 = \frac{[B]}{[C]}$ $Q_{complessivo} = Q_1 \times Q_2 = Q_{(rif)}$ $= \frac{[C]}{[A]} \times \frac{[B]}{[C]} = \frac{[B]}{[A]}$	$K_{complessivo} = K_1 \times K_2$ $= K_{(rif)}$
coefficienti moltiplicati per n	$Q = Q_{(rif)}^n$	$K = K_{(rif)}^n$
reazione con componente solido o liquido puro, quale $A(s)$	$Q = Q_{(rif)}[A] = [B]$	$K = K_{(rif)}[A] = [B]$

K e Q per equilibri eterogenei

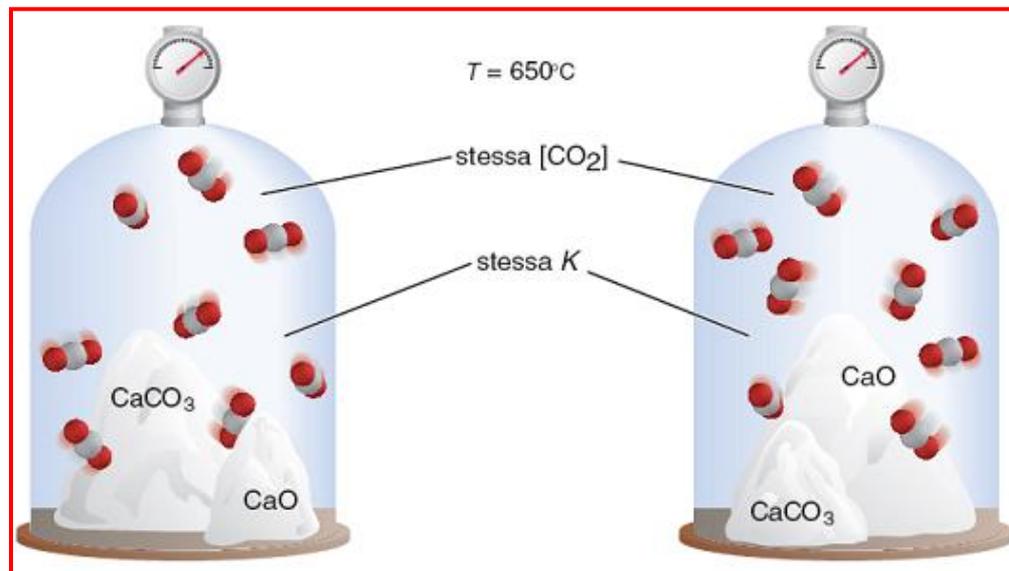
- Un equilibrio *eterogeneo* coinvolge reagenti e/o prodotti in fasi diverse



- Un solido o un liquido puro hanno sempre la stessa “concentrazione”, lo stesso numero di moli/litro
- Le espressioni di Q e K includono solo le specie la cui concentrazione *cambia* durante la reazione
- Le concentrazioni dei liquidi o dei solidi puri si omettono dalle espressioni di Q o K



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

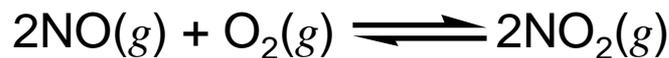


Espressione degli equilibri con termini di pressione K_c e K_p

- La costante di equilibrio basata sulle concentrazioni molari di reagenti e prodotti si indica con K_c

$$PV = nRT \quad P = \frac{n}{V} RT = M RT$$

$$p_x V = n_x RT \quad p_x = M_x RT$$



$$K_p = \frac{p_{(\text{NO}_2)}^2}{p_{(\text{NO})}^2 \times p_{(\text{O}_2)}}$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \times [\text{O}_2]} = \frac{[p_{(\text{NO}_2)}/RT]^2}{[p_{(\text{NO})}/RT]^2 \times [p_{(\text{O}_2)}]}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-2+1+2}$$

$$K_p = K_c (RT)^{2-1-2}$$

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

- K_c e K_p dipendono dalla temperatura T
- Δn differenza tra i coefficienti stechiometrici dei prodotti e quelli dei reagenti

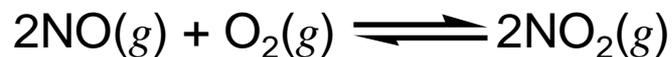
Espressione degli equilibri con termini di frazione molare K_χ

- La costante di equilibrio basata sulle frazioni molari di reagenti e prodotti si indica con K_χ

$$PV = nRT$$

$$p_x V = n_x RT$$

$$p_x = n_x/n P = \chi_x P$$



$$K_\chi = \frac{\chi_{\text{NO}_2}^2}{\chi_{\text{NO}}^2 \times \chi_{\text{O}_2}}$$

$$K_p = \frac{p_{(\text{NO}_2)}^2}{p_{(\text{NO})}^2 \times p_{(\text{O}_2)}} = \frac{[\chi_{\text{NO}_2} P]^2}{[\chi_{\text{NO}} P]^2 \times [\chi_{\text{O}_2} P]} \quad K_p = K_\chi P^{2-1-2}$$

$$K_p = K_\chi P^{\Delta n}$$

- K_c e K_p dipendono dalla temperatura T
- K_χ dipende dalla temperatura T e dalla pressione P

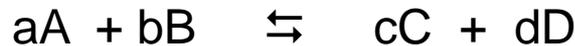
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_\chi P^{\Delta n}$$

- Δn differenza tra i coefficienti stechiometrici dei prodotti e quelli dei reagenti
- Quando le moli dei reagenti sono uguali alle moli dei prodotti K_p, K_c e K_χ sono uguali

$$\Delta n = 0 \quad \rightarrow \quad K_p = K_c = K_\chi$$

Principio di Le Châtelier

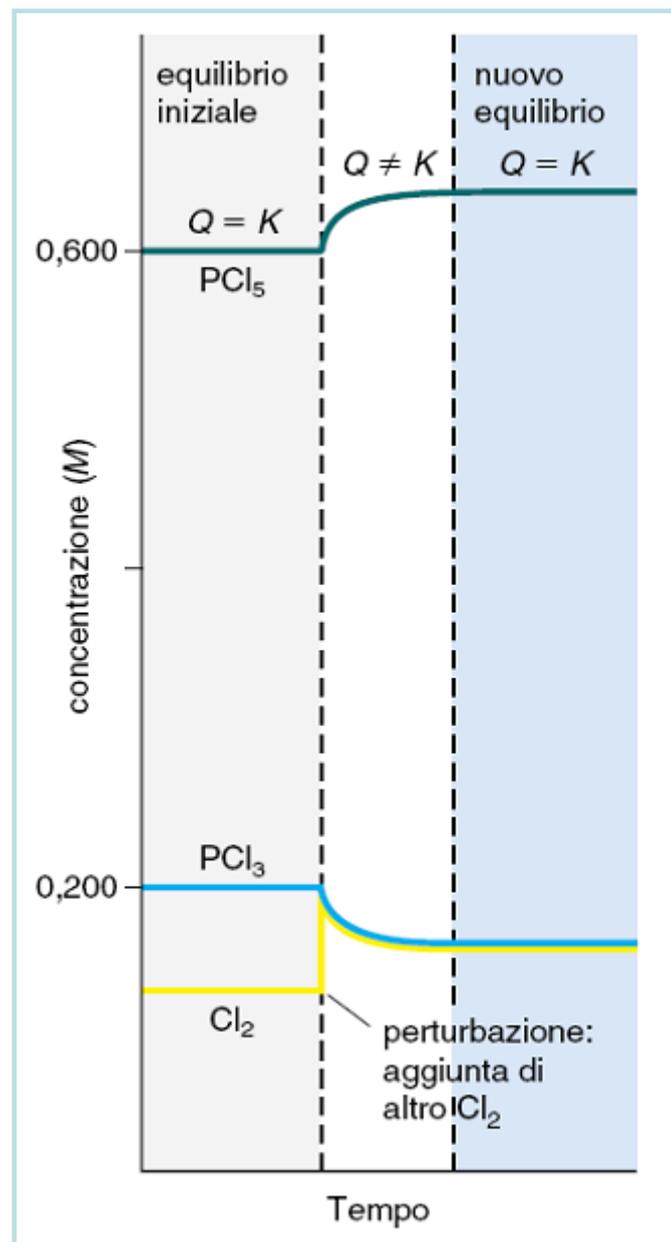
- Quando un sistema chimico in equilibrio viene perturbato, esso ritorna all'equilibrio subendo una reazione netta che riduce l'effetto della perturbazione



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

- Se la concentrazione di una specie aumenta, il sistema reagisce per consumare quella specie
- Se la concentrazione di una specie diminuisce, il sistema reagisce per produrre quella specie
- Una variazione di concentrazione non ha effetto sul valore di K .

Effetto dell'aggiunta di un reagente ad un sistema all'equilibrio



$$K_c = \frac{0.600}{0.200 \times 0.125} = 24.0$$

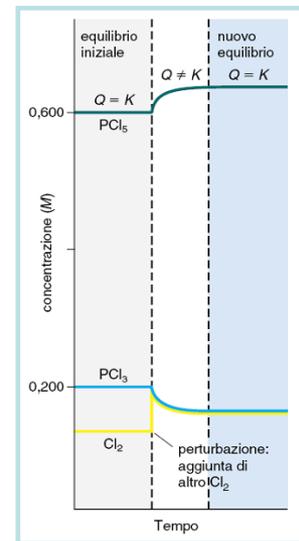
Concentrazione (M)	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_5(\text{g})$
Equilibrio iniziale	0,200		0,125		0,600
Perturbazione			+0,075		
Nuova conc. iniziale	0,200		0,200		0,600
Variazione	-x		-x		+x
Nuovo equilibrio	0,200 - x		0,200 - x		0,600 + x
	0.163		0.163		(0,637)*

* Valore determinato sperimentalmente.

$$x = 0.037$$

$$Q_c = \frac{0.600}{0.200 \times 0.200} < 24.0$$

$$K_c = \frac{0.637}{0.163 \times 0.163} = 24.0$$



Effetto della pressione (volume) su di un sistema all'equilibrio

- Le variazioni di pressione influenzano gli equilibri in cui sono coinvolte specie gassose.
- Le variazioni di pressione possono avvenire in tre modi:
 - Variazione di pressione per effetto della variazione di concentrazione di un composto gassoso
 - Aggiunta di un gas inerte (gas che non partecipa alla reazione)
 - Variazione del volume del recipiente di reazione
- Le variazioni di pressione (volume) non hanno effetto sul valore di K_c e K_p hanno effetto su K_χ

Effetto della pressione (volume) su di un sistema all'equilibrio

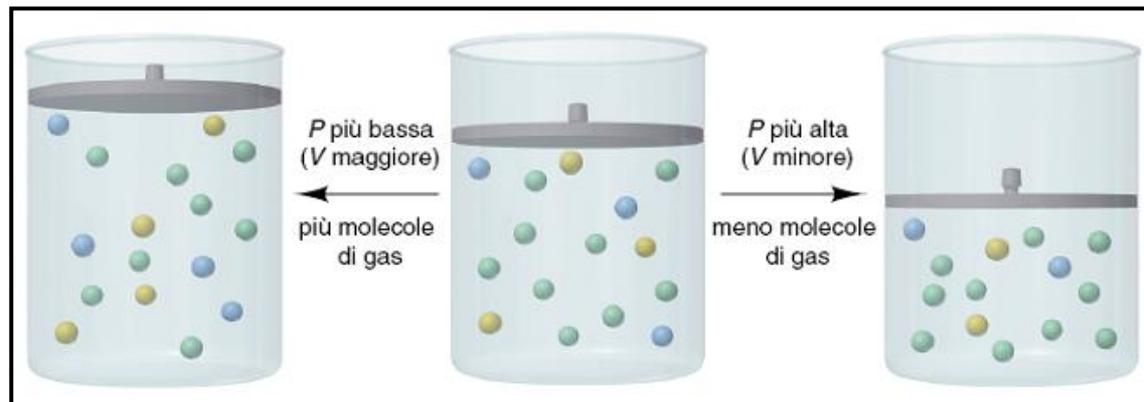
- La variazione di concentrazione (pressione parziale) di reagent o prodotti gassosi causa lo spostamento dell'equilibrio (vedi prima).
- L'aggiunta di un gas inerte **non ha effetto** sulla posizione dell'equilibrio se il volume rimane costante perchè le concentrazioni e le pressioni parziali rimangono invariate.
- Una variazione di volume causa la variazione della concentrazione dei e lo spostamento dell'equilibrio se le moli dei reagenti sono diverse da quelle dei prodotti $\Delta n_{\text{gas}} \neq 0$.

Effetto della pressione (volume) su di un sistema all'equilibrio

Il sistema di gas (in centro) è in equilibrio. Per la reazione

$$\bullet + \bullet \rightleftharpoons \bullet$$

un aumento della pressione (a destra) diminuisce il volume, quindi la reazione si sposta verso destra per produrre un minor numero di molecole. Una diminuzione della pressione (a sinistra) aumenta il volume, quindi la reazione si sposta verso sinistra per produrre un maggior numero di molecole.



2 moli di gas 1 mole di gas

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

$$K_p = \frac{p_{(\text{PCl}_5)}}{p_{(\text{PCl}_3)} \times p_{(\text{Cl}_2)}}$$

$$K_\chi = \frac{\chi_{\text{PCl}_5}}{\chi_{\text{PCl}_3} \times \chi_{\text{Cl}_2}}$$

$$K_p = K_\chi P^{\Delta n}$$

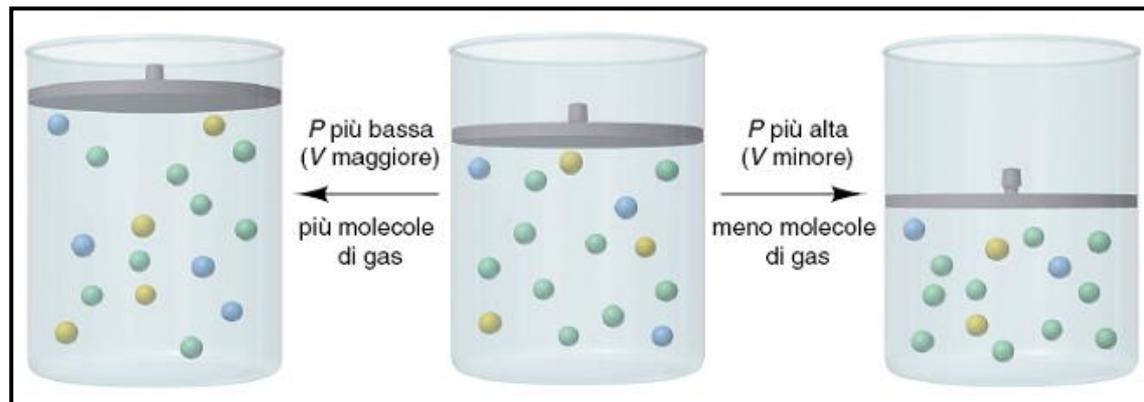
- $\Delta n < 0$ all'aumentare di P K_χ aumenta (K_p costante)

Effetto della pressione (volume) su di un sistema all'equilibrio

Il sistema di gas (in centro) è in equilibrio. Per la reazione

$$\bullet + \bullet \rightleftharpoons \bullet\bullet$$

un aumento della pressione (a destra) diminuisce il volume, quindi la reazione si sposta verso destra per produrre un minor numero di molecole. Una diminuzione della pressione (a sinistra) aumenta il volume, quindi la reazione si sposta verso sinistra per produrre un maggior numero di molecole.



2 moli di gas 2 moli di gas

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

$$K_p = \frac{p_{(\text{HI})}^2}{p_{(\text{H}_2)} \times p_{(\text{I}_2)}}$$

$$K_\chi = \frac{\chi_{\text{HI}}^2}{\chi_{\text{H}_2} \times \chi_{\text{I}_2}}$$

$$K_p = K_\chi P^{\Delta n}$$

• $\Delta n=0$

$$K_\chi = K_p$$

all'aumentare di P K_χ non cambia

Effetto della variazione di temperatura su di un sistema all'equilibrio

- Una variazione di temperature perturba l'equilibrio
- K_c e K_p variano con la temperatura
- Un **aumento di temperatura** (aggiunta di calore) favorisce una **reazione endotermica** con ΔH_r^0 positivo, causando un aumento di K_c (calore assorbito dal sistema). Una diminuzione di temperature la sfavorisce, K_c diminuisce.
- Una **diminuzione di temperatura** (sottrazione di calore) favorisce una **reazione esotermica** con ΔH_r^0 negative, causando un aumento di K_c (calore rilasciato dal sistema). Una diminuzione di temperature la sfavorisce, K_c diminuisce



- Considerando il calore come un componente del sistema in equilibrio
 - in una reazione **esotermica**, il calore è un prodotto
 - in una reazione **endotermica**, il calore è un reagenteQuando il sistema chimico in equilibrio viene perturbato (aggiunta/sottrazione di calore), ritorna all'equilibrio per ridurre l'effetto della perturbazione (assorbimento/rilascio di calore) secondo il principio di Le Chatelier

Equazione di van't Hoff

- L'equazione di van't Hoff mostra come la costante di equilibrio varia con la temperatura

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H^0_r}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

R = costante universale dei gas
= 8,314 J/mol*K

K_1 è la costante di equilibrio a T_1
 K_2 è la costante di equilibrio a T_2

- Se $T_2 > T_1$

endotermica $\Delta H^0_r > 0$

$$-\Delta H^0_r/R < 0 \quad (1/T_2 - 1/T_1) < 0 \quad \rightarrow \quad \ln K_2/K_1 > 0 \quad K_2 > K_1$$

esotermica $\Delta H^0_r < 0$

$$-\Delta H^0_r/R > 0 \quad (1/T_2 - 1/T_1) < 0 \quad \rightarrow \quad \ln K_2/K_1 < 0 \quad K_2 < K_1$$

- Noti ΔH^0_r e il valore di K ad una temperatura è possibile calcolare K ad ogni temperatura

Sistemi dipendenti dalla temperatura

- Similitudine con le espressioni della dipendenza di k (costante di velocità) e di P (tensione di vapore di equilibrio) con la temperature
- I termini K , k , P correlate con la concentrazione dipendono da T secondo un termine di energia (ΔH_r^0 , E_a o ΔH_{vap}) diviso per R

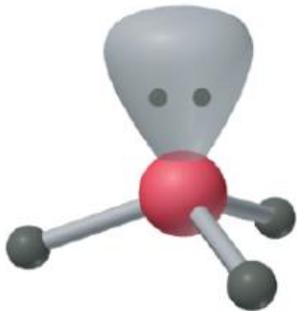
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Effetto della perturbazioni su di un sistema all'equilibrio - Riepilogo

Perturbazione	Verso netto della reazione	Effetto su K_c K_p
concentrazione		
aumento di [reagente]	verso la formazione di prodotto	
diminuzione di [reagente]	verso la formazione di reagente	nessuno
aumento di [prodotto]	verso la formazione di reagente	nessuno
diminuzione di [prodotto]	verso la formazione di prodotto	nessuno
pressione		
aumento di P (diminuzione di V)	verso la formazione di meno moli di gas	nessuno
diminuzione di P (aumento di V)	verso la formazione di più moli di gas	nessuno
aumento di P (aggiunta di gas inerte, nessuna variazione di V)	nessuno; concentrazione invariata	nessuno
temperatura		
aumento di T	verso l'assorbimento di calore	aumenta se $\Delta H_r^0 > 0$ diminuisce se $\Delta H_r^0 < 0$
diminuzione di T	verso il rilascio di calore	aumenta se $\Delta H_r^0 < 0$ diminuisce se $\Delta H_r^0 > 0$
aggiunta di catalizzatore	nessuno; l'equilibrio è raggiunto più rapidamente; le velocità delle reazioni diretta e inversa aumentano in uguale misura	nessuno

Il processo Haber per la sintesi dell'ammoniaca



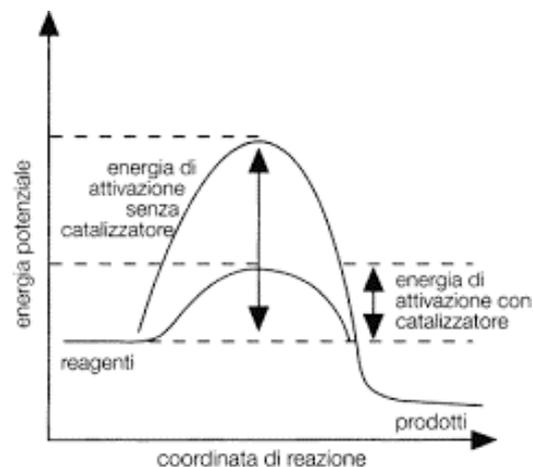
Sintesi dell'ammoniaca

Processo Haber (1913)



Cinetica

- la velocità di formazione dell'ammoniaca a bassa temperatura è molto bassa;
- è necessario innalzare la temperatura e utilizzare un catalizzatore per aumentare la velocità di reazione



Effetto della temperatura su K_c per la sintesi dell'ammoniaca



- La reazione è esotermica
- Un aumento di temperatura sposta l'equilibrio verso i reagenti

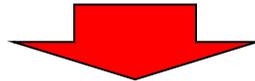
T (K)	K_c
200	$7,17 \times 10^{15}$
300	$2,69 \times 10^8$
400	$3,94 \times 10^4$
500	$1,72 \times 10^2$
600	$4,53 \times 10^0$
700	$2,96 \times 10^{-1}$
800	$3,96 \times 10^{-2}$



Equilibrio

Condizioni per aumentare la resa di ammoniaca:

- Diminuire $[\text{NH}_3]$ rimuovendo NH_3 man mano che si forma
- Diminuire il volume (aumentare la pressione) perchè la reazione porta ad un numero di moli di prodotti (2) inferiore alle moli di reagent (3+1)
- Diminuire la temperature perchè la reazione è esotermica

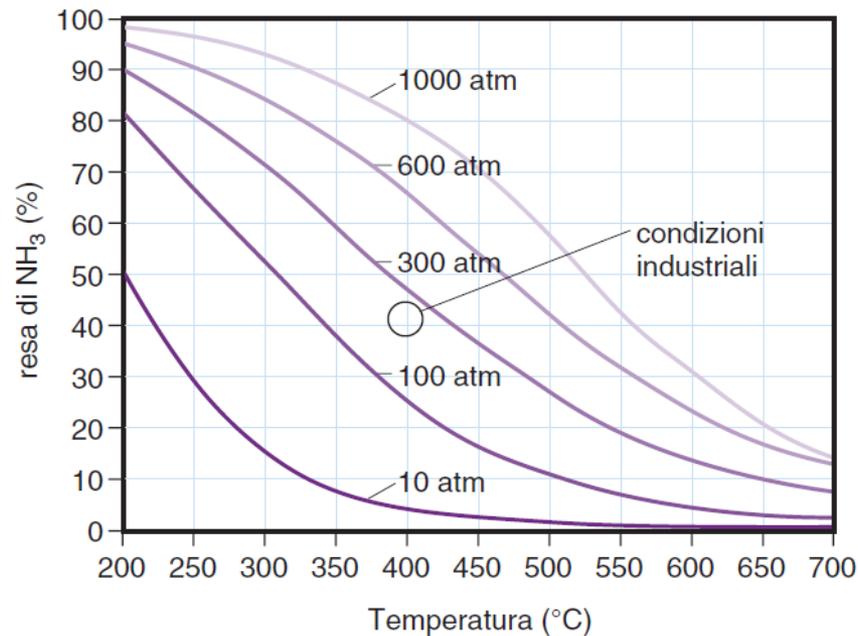


- La resa è favorita da una bassa temperatura, ma la velocità di reazione non lo è.
- Si utilizza una condizione di compromesso:
 - temperatura elevata e un catalizzatore che ottimizzano la velocità di reazione
 - pressione elevata e rimozione di NH_3 che ottimizzano la resa di reazione compensando l'effetto negativo sulla resa della temperatura.

Resa percentuale di ammoniaca in funzione di T a differenti pressioni



- Le moli dei prodotti sono minori di quelle dei reagenti
- Un aumento di pressione sposta l'equilibrio verso i prodotti



- A pressione molto alta e a temperatura bassa, *la resa è alta, ma la velocità di formazione è bassa.*
- Le condizioni industriali *sono comprese tra 200 e 300 atm a circa 400 $^\circ\text{C}$ e si utilizza un catalizzatore a base di Fe*

Stadi del processo Haber per la sintesi dell'ammoniaca

