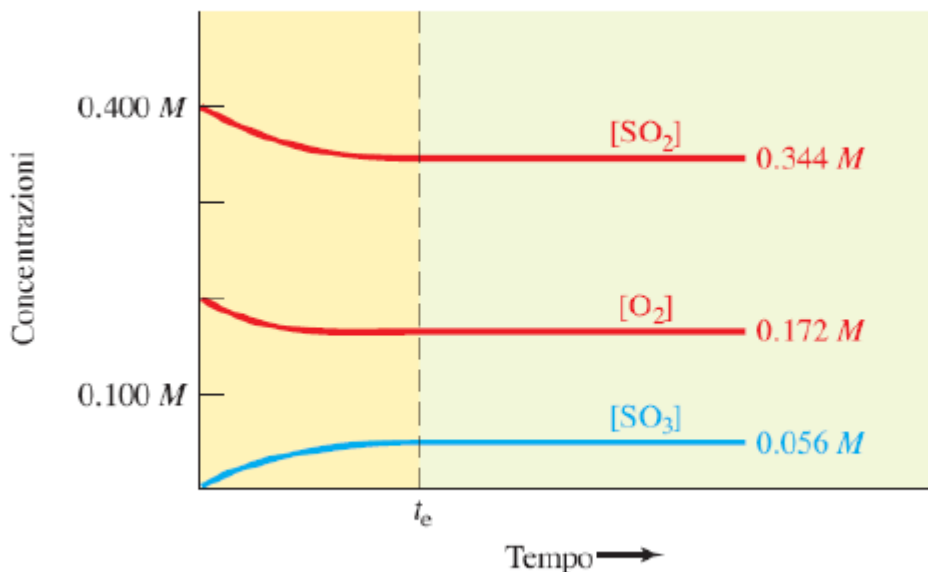
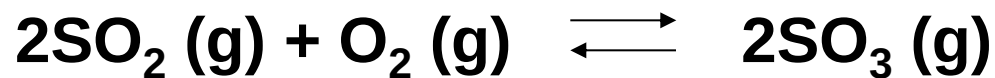


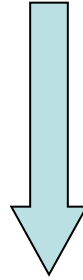
L'Equilibrio chimico



(a) A partire da SO₂ ed O₂.

EQUILIBRIO DINAMICO: un equilibrio in cui la costanza dei parametri che caratterizzano il sistema è dovuta alla uguaglianza di tendenze opposte.

POSIZIONE ALL'EQUILIBRIO



Valori relativi delle concentrazioni delle specie chimiche presenti all'equilibrio

TEMPERATURA

VALORI INIZIALI
CONCENTRAZIONE

FATTORI CHE NON INFLUENZANO L'EQUILIBRIO: (a) “cammino di reazione”; (b) “lato” da cui l'equilibrio viene raggiunto.

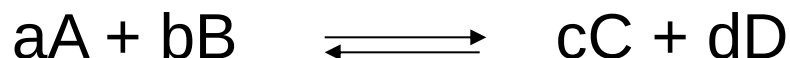
EQUILIBRIO STABILE: descrive uno stato di vero equilibrio

EQUILIBRIO METASTABILE: descrive uno stato di equilibrio apparente

Costante di equilibrio

La posizione dell'equilibrio nel caso di una reazione chimica viene definita in funzione delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti attraverso l'espressione di azione di massa

Si consideri la seguente reazione di equilibrio:



La **costante di equilibrio** della reazione ad una data temperatura è definita come il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti della reazione e il prodotto delle concentrazioni dei reagenti della reazione, ognuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico

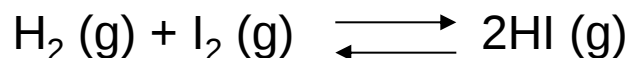
$$K_{eq} = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

La costante di equilibrio è costante a temperatura costante

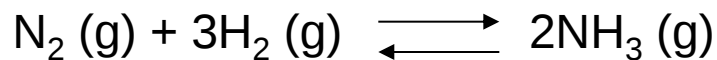
$$K_p = pC^c pD^d / pA^a pB^b$$

K dipende da: (a) la natura delle sostanze in equilibrio; (b) dalla temperatura

In generale il valore numerico di K_p è diverso da quello di K . I due valori sono uguali solo se il numero totale di moli delle sostanze reagenti è uguale al numero di moli dei prodotti.

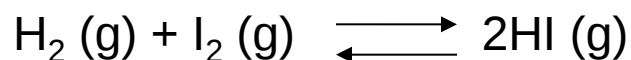


$$K_p = K$$

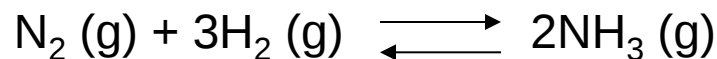


$$K_p \neq K$$

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

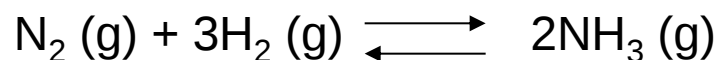


$$K_p = \frac{p^{2HI}}{p_{H_2} \ p_{I_2}} = K(RT)^{(2-2)} = K$$

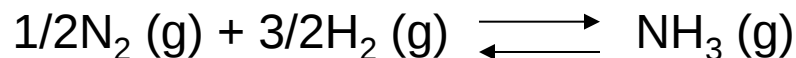


$$K_p = \frac{p^{2NH_3}}{p_{N_2} \ p^3_{H_2}} = K(RT)^{(2-4)} = K(RT)^{-2}$$

La moltiplicazione dei membri di una equazione chimica per un dato coefficiente numerico non altera la stechiometria della reazione ma può modificare il valore numerico della costante di equilibrio e le sue dimensioni.



$$(\text{Kp})_{\text{I}} = \frac{p^2 \text{NH}_3}{p \text{N}_2 p^3 \text{H}_2} = \text{K}(\text{RT})^{(2-4)} = \text{K}(\text{RT})^{-2}$$



$$(\text{Kp})_{\text{II}} = \frac{p \text{NH}_3}{p^{1/2} \text{N}_2 p^{3/2} \text{H}_2} = \text{K}(\text{RT})^{(2-4)} = \text{K}(\text{RT})^{-2}$$

$$(\text{Kp})_{\text{II}} = (\text{Kp})_{\text{I}}^{1/2}$$

Le espressioni di azione di massa sono costanti solo per miscele di gas a pressione molto bassa o per soluzioni molto diluite.

Nel caso di gas ad alta pressione o di soluzioni concentrate si tiene conto delle deviazioni dal comportamento ideale moltiplicando le concentrazioni per dei **COEFFICIENTI DI ATTIVITA'**.

Il prodotto della concentrazione di una sostanza per il suo coefficiente di attività viene definito **ATTIVITA'** della sostanza ed ha il significato di una concentrazione *“effettiva”*.

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

Principio dell'equilibrio mobile

Gli equilibri chimici sono regolati dal **principio di Le Châtelier**.

Il **principio di Le Châtelier** (anche detto **principio di Le Châtelier-Braun** o **principio dell'equilibrio mobile**) è un principio di termodinamica chimica, secondo il quale *ogni sistema tende a reagire ad una modifica impostagli dall'esterno minimizzandone gli effetti*. Tale principio vale solo per i sistemi in equilibrio.

Dato che la costante di equilibrio è costante a temperatura costante, il sistema reagisce alla modifica impostagli, ristabilendo nuove condizioni di equilibrio, lasciando inalterata la K_{eq} . Quest'ultima varia solo se viene variata la temperatura.

Dipendenza di K dalla temperatura

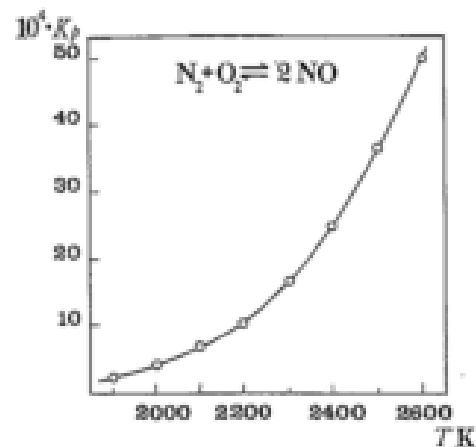


Fig. 8.6. - Variazione di K_p in funzione della temperatura per la reazione endotermica $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$

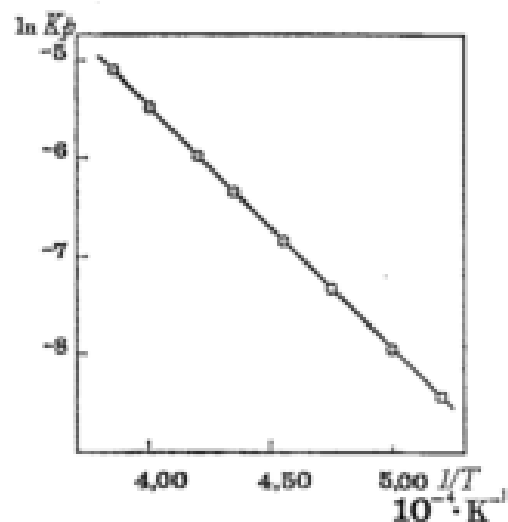


Fig. 8.7. - Variazione di $\ln K_p$ in funzione di $1/T$ per la reazione $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$

Dipendenza di K dalla temperatura

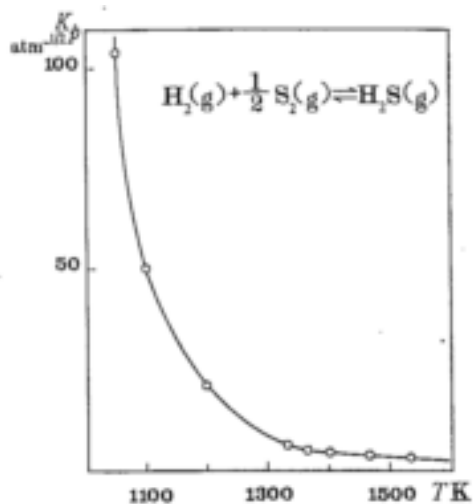


Fig. 8.4. - Variazione di K_p in funzione di T , per la reazione $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$. I punti sperimentali corrispondono ai dati di Tabella 8.1

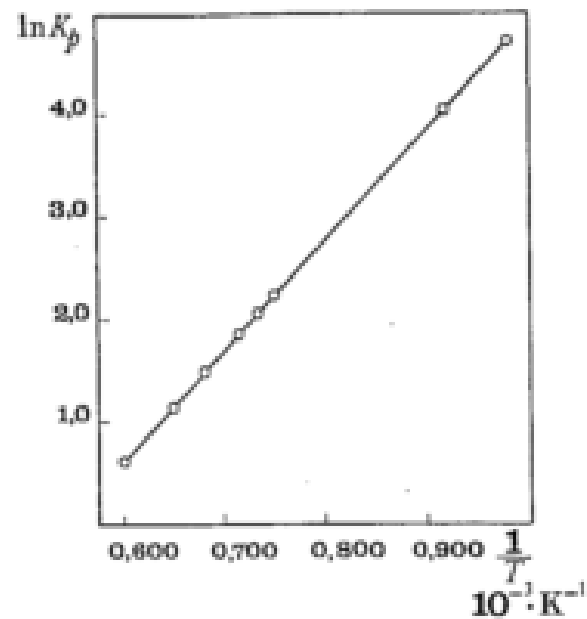
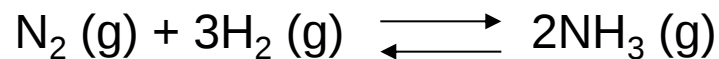
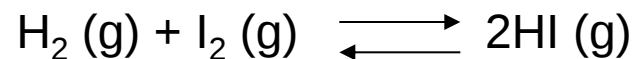


Fig. 8.5. - Variazione del logaritmo naturale di K_p in funzione di $1/T$ per la reazione $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$

EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE E DELLA PRESSIONE SULL'EQUILIBRIO



EQUILIBRI OMOGENEI ED ETEROGENEI

EQUILIBRI OMOGENEI: sono quelli in cui tutte le specie chimiche in equilibrio costituiscono una sola fase. Sono equilibrio omogenei quelli in cui i reagenti ed i prodotti sono gas o quelli in cui sia i reagenti che i prodotti sono componenti di una soluzione. In questo caso tutti i componenti il sistema contribuiscono a determinare il valore di K.

EQUILIBRI ETEROGENEI: un sistema in cui le specie chimiche in equilibrio fanno parte di due o più fasi. Ad esempio un liquido in equilibrio con il proprio vapore.

La formulazione della legge di azione di massa relativa alla trasformazione liquido $\rightleftharpoons$ gas è formalmente la stessa di quella, più propriamente chimica, di decomposizione termica del carbonato di calcio:



Sperimentalmente è stato dimostrato che è valida la seguente relazione:

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

Ovvero, la costante di equilibrio della reazione è uguale alla pressione parziale dell'anidride carbonica.

Applicando la legge di azione di massa avremmo scritto:

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

Questa espressione può essere semplificata poiché le concentrazioni dei solidi non sono variabili e possiamo conglobarle nella costante di equilibrio.

In generale, nella espressione di azione di massa di un equilibrio eterogeneo, non compaiono le concentrazioni delle specie che sono presenti sotto forma di fasi condensate.