

Equilibrio Chimico

Simone Meloni



University
of Ferrara

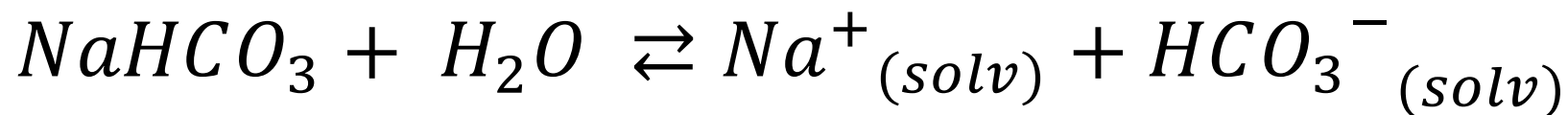
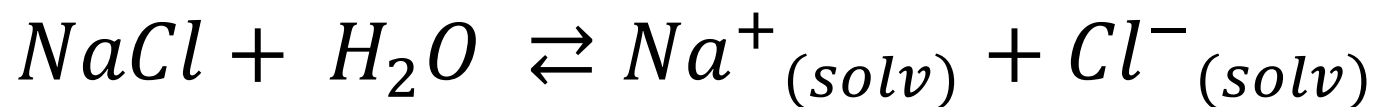
Department
of Chemical and
Pharmaceutical Sciences

Esempio di equilibrio (chimico)



<http://www.youtube.com/watch?v=p7i-0Ls9XEI&t=4s>

Solubilità, reattività chimica, equilibrio chimica

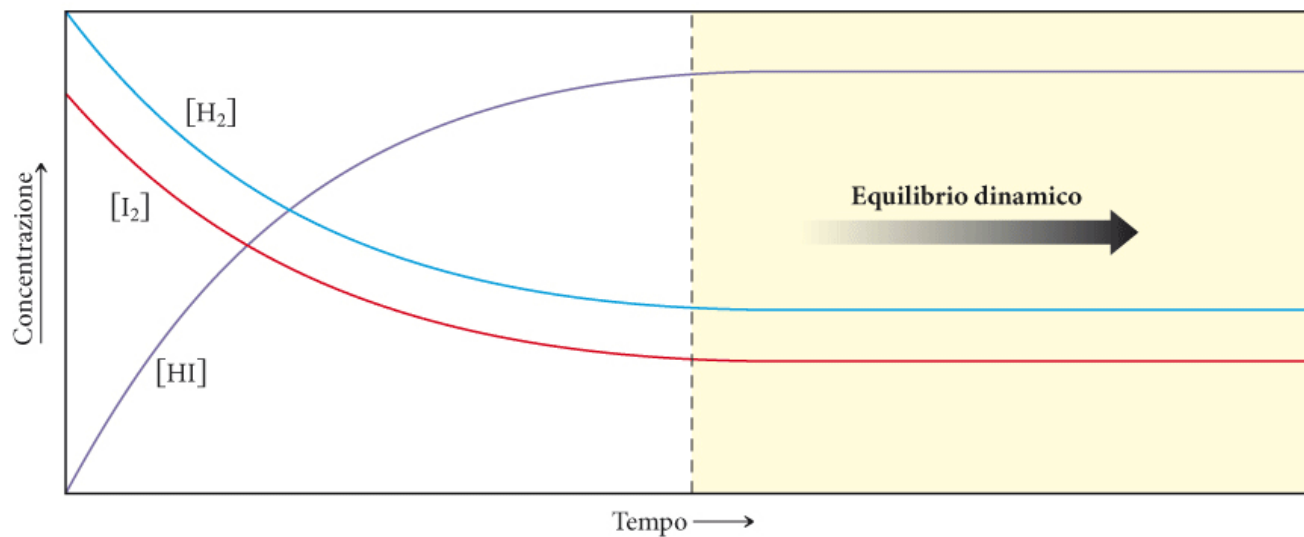
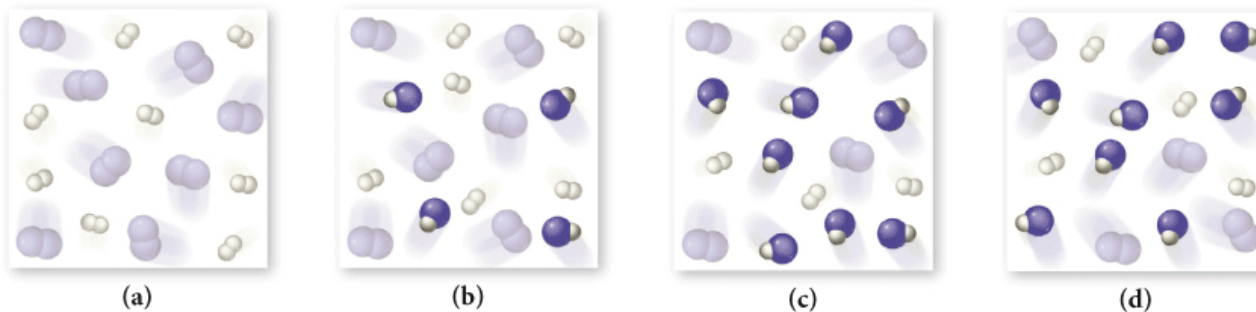
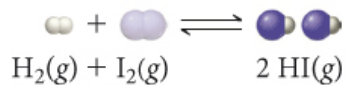


Stazionarietà e equilibrio



N. J. Tro
Chimica - II Ed.
EdiSES

Una reazione reversibile



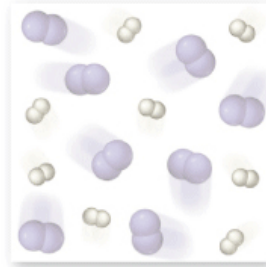
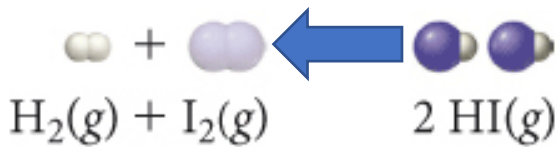
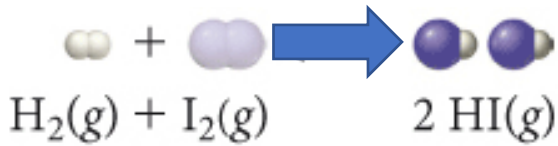
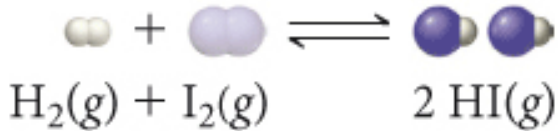
Equilibrio e equilibrio dinamico: un esempio



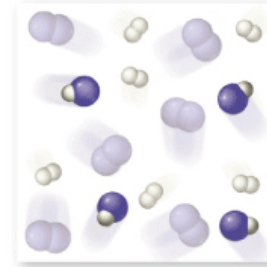
<https://www.youtube.com/watch?v=meRypTKocPQ&t=94s>

Equilibrio e la velocità delle reazioni diretta e inversa

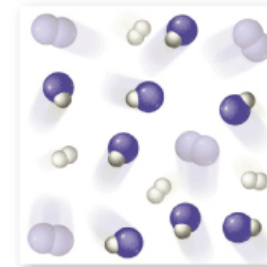
Una reazione reversibile



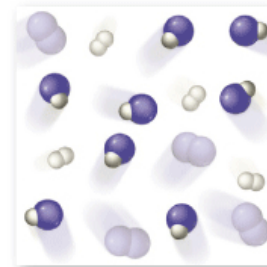
(a)



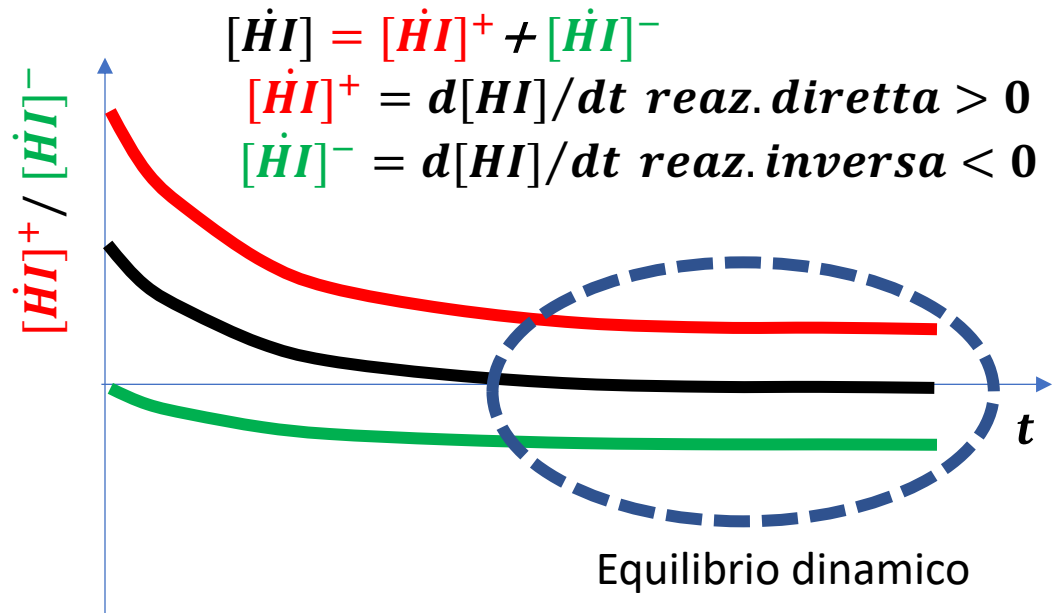
(b)



(c)



(d)



Energia libera ed equilibrio... matematicamente parlando

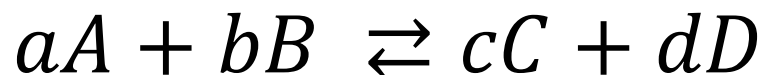
- $\Delta E = q + w$

- $$\left[\begin{array}{l} H = E + PV \rightarrow \Delta H = q + w + \Delta P V + P \Delta V = q + \cancel{\Delta P V} = q_p \\ w_{\text{exp}} = - P \Delta V \qquad \qquad \qquad P = \text{cost} \end{array} \right.$$

- $$\left[\begin{array}{l} F = E - TS \quad \Delta F = \cancel{q} + w - T\cancel{\Delta S} - S \Delta T = w - \cancel{S \Delta T} = w_T \\ q = T \Delta S \qquad \qquad \qquad T = \text{cost} \end{array} \right.$$

- $dF = w_T = 0$ il sistema non può compiere ulteriore *lavoro chimico*

Costante di equilibrio: definizione



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

Prodotti

Legge di azione di massa

Reagenti

Rapporto delle concentrazione dei prodotti e dei reagenti elevate ad una potenza pari ai propri coefficienti stechiometrici

Costante di equilibrio: esempi

Esempio 15.1 Equazione della costante d'equilibrio per le equazioni chimiche

Esprimere la costante d'equilibrio per la seguente equazione chimica:

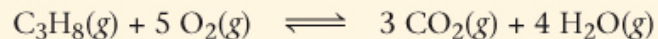


RISULTATO

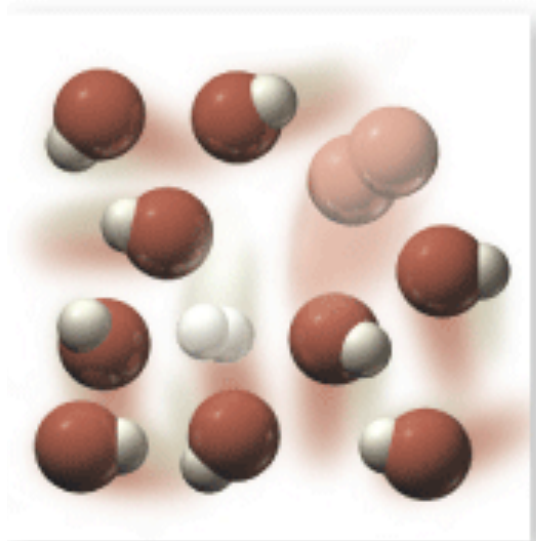
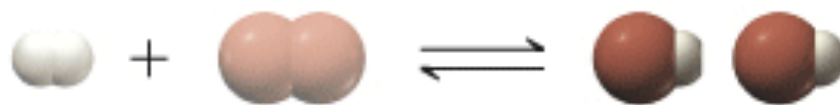
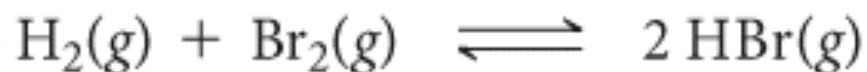
La costante di equilibrio è pari al prodotto delle concentrazioni dei prodotti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, diviso il prodotto delle concentrazioni dei reagenti, anche esse elevate ciascuna al proprio coefficiente stechiometrico.

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$$

ESERCIZIO DI PROVA 15.1 Data la seguente equazione bilanciata per la reazione di combustione del propano, esprimere la relativa costante d'equilibrio:



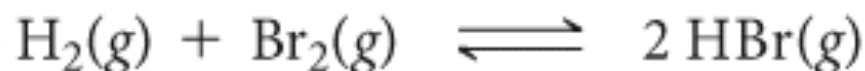
Significato (qualitativo) della costante di equilibrio



$$K = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2][\text{Br}_2]} = \text{valore grande}$$

$$K = 1.9 \times 10^{19}$$

Significato (qualitativo) della costante di equilibrio

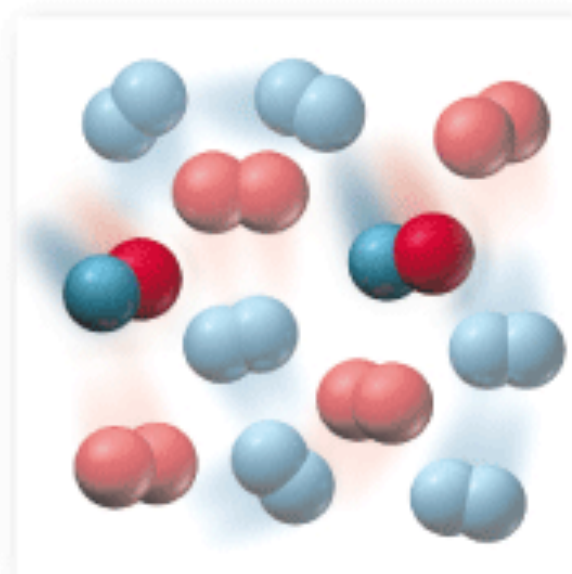
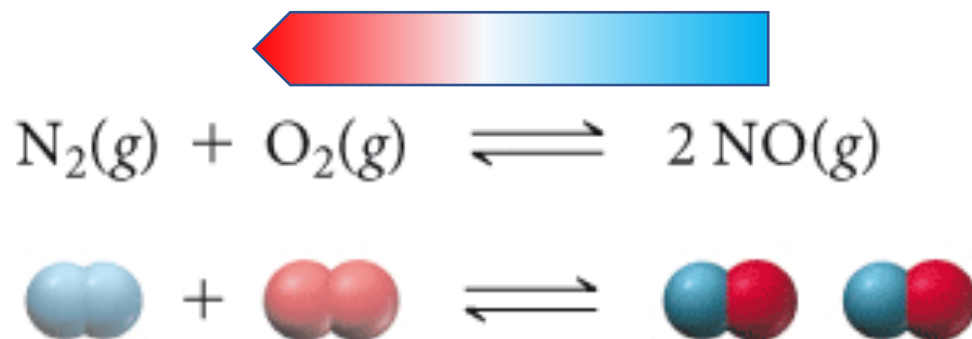


$$k = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2][\text{Br}_2]} = 1.9 \cdot 10^{19}$$

$$[\text{HBr}] = \sqrt{1.9 \cdot 10^{19} [\text{H}_2][\text{Br}_2]} \sim 5 \cdot 10^9 \sqrt{[\text{H}_2][\text{Br}_2]}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{Br}_2] \longrightarrow [\text{HBr}] \sim 5 \cdot 10^9 [\text{Reag.}]$$

Significato (qualitativo) della costante di equilibrio



$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \text{valore piccolo}$$

Significato (qualitativo) della costante di equilibrio



$$k = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = 4.1 \cdot 10^{-31}$$

$$[\text{NO}] = \sqrt{4.1 \cdot 10^{-31} [\text{N}_2][\text{O}_2]} \sim 6 \cdot 10^{-16} \sqrt{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

$$[\text{N}_2] = [\text{O}_2] \quad \longrightarrow \quad [\text{NO}] \sim 6 \cdot 10^{-16} [\text{Reag.}]$$

Calcolo della costante di equilibrio dalle concentrazioni di equilibrio

Calcolare la costante d'equilibrio da misure sperimentali di concentrazione	Esempio 15.5 Calcolo della costante d'equilibrio da misure sperimentali di concentrazione	Esempio 15.6 Calcolo della costante d'equilibrio da misure sperimentali di concentrazione																																
Per risolvere questi tipi di problemi si può seguire la procedura indicata di seguito.	Si consideri la seguente reazione: $\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$ Una miscela di reazione, a 780 °C, inizialmente contiene $[\text{CO}] = 0.500 \text{ M}$ e $[\text{H}_2] = 1.00 \text{ M}$. All'equilibrio la concentrazione trovata per il CO è 0.15 M. Calcolare la costante d'equilibrio per questa reazione.	Si consideri la seguente reazione: $2 \text{CH}_4\text{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)}$ Una miscela di reazione, a 1700 °C, inizialmente contiene $[\text{CH}_4] = 0.115 \text{ M}$. All'equilibrio, la miscela contiene $[\text{C}_2\text{H}_2] = 0.035 \text{ M}$. Calcolare la costante d'equilibrio per questa reazione.																																
<p>1. Si usi la reazione bilanciata come guida e si prepari una tabella ICE indicando le concentrazioni iniziali e le concentrazioni all'equilibrio per i reagenti ed i prodotti forniti dal problema.</p> <p>Si lasci in bianco la riga relativa ai cambiamenti delle concentrazioni delle specie che avvengono durante la reazione per il raggiungimento dell'equilibrio.</p>	$\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$ <table border="1" data-bbox="859 449 1139 564"> <thead> <tr> <th></th> <th>[CO]</th> <th>[H₂]</th> <th>[CH₃OH]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inizio</td> <td>0.500</td> <td>1.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Camb.</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equil.</td> <td>0.15</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]	Inizio	0.500	1.00	0.00	Camb.				Equil.	0.15			$2 \text{CH}_4\text{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)}$ <table border="1" data-bbox="1168 449 1449 564"> <thead> <tr> <th></th> <th>[CH₄]</th> <th>[C₂H₂]</th> <th>[H₂]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inizio</td> <td>0.115</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Camb.</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equil.</td> <td></td> <td>0.035</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		[CH ₄]	[C ₂ H ₂]	[H ₂]	Inizio	0.115	0.00	0.00	Camb.				Equil.		0.035	
	[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]																															
Inizio	0.500	1.00	0.00																															
Camb.																																		
Equil.	0.15																																	
	[CH ₄]	[C ₂ H ₂]	[H ₂]																															
Inizio	0.115	0.00	0.00																															
Camb.																																		
Equil.		0.035																																
<p>2. Si calcoli il cambiamento di concentrazione avvenuto per i composti le cui concentrazioni iniziali e all'equilibrio sono note.</p>	$\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$ <table border="1" data-bbox="859 714 1139 828"> <thead> <tr> <th></th> <th>[CO]</th> <th>[H₂]</th> <th>[CH₃OH]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inizio</td> <td>0.500</td> <td>1.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Camb.</td> <td>-0.35</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equil.</td> <td>0.15</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]	Inizio	0.500	1.00	0.00	Camb.	-0.35			Equil.	0.15			$2 \text{CH}_4\text{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)}$ <table border="1" data-bbox="1168 714 1449 828"> <thead> <tr> <th></th> <th>[CH₄]</th> <th>[C₂H₂]</th> <th>[H₂]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inizio</td> <td>0.115</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Camb.</td> <td></td> <td>+0.035</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equil.</td> <td></td> <td>0.035</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		[CH ₄]	[C ₂ H ₂]	[H ₂]	Inizio	0.115	0.00	0.00	Camb.		+0.035		Equil.		0.035	
	[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]																															
Inizio	0.500	1.00	0.00																															
Camb.	-0.35																																	
Equil.	0.15																																	
	[CH ₄]	[C ₂ H ₂]	[H ₂]																															
Inizio	0.115	0.00	0.00																															
Camb.		+0.035																																
Equil.		0.035																																
<p>3. Si usino i valori calcolati al punto 2 per determinare i cambiamenti di concentrazione di tutti gli altri componenti considerando la stechiometria della reazione bilanciata. Se durante la reazione i reagenti sono stati consumati e si sono formati dei prodotti, si avrà una variazione di concentrazione negativa per i reagenti e positiva per i prodotti.</p>	$\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$ <table border="1" data-bbox="859 878 1139 992"> <thead> <tr> <th></th> <th>[CO]</th> <th>[H₂]</th> <th>[CH₃OH]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inizio</td> <td>0.500</td> <td>1.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Camb.</td> <td>-0.35</td> <td>-2(0.35)</td> <td>+0.35</td> </tr> <tr> <td>Equil.</td> <td>0.15</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]	Inizio	0.500	1.00	0.00	Camb.	-0.35	-2(0.35)	+0.35	Equil.	0.15			$2 \text{CH}_4\text{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)}$ <table border="1" data-bbox="1168 878 1449 992"> <thead> <tr> <th></th> <th>[CH₄]</th> <th>[C₂H₂]</th> <th>[H₂]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inizio</td> <td>0.115</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Camb.</td> <td>-2(0.035)</td> <td>+0.035</td> <td>+3(0.035)</td> </tr> <tr> <td>Equil.</td> <td></td> <td>0.035</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		[CH ₄]	[C ₂ H ₂]	[H ₂]	Inizio	0.115	0.00	0.00	Camb.	-2(0.035)	+0.035	+3(0.035)	Equil.		0.035	
	[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]																															
Inizio	0.500	1.00	0.00																															
Camb.	-0.35	-2(0.35)	+0.35																															
Equil.	0.15																																	
	[CH ₄]	[C ₂ H ₂]	[H ₂]																															
Inizio	0.115	0.00	0.00																															
Camb.	-2(0.035)	+0.035	+3(0.035)																															
Equil.		0.035																																
<p>4. Sommando le concentrazioni riportate in ogni colonna per ogni reagente e prodotto, si otterranno le concentrazioni all'equilibrio.</p>	<table border="1" data-bbox="859 1113 1139 1228"> <thead> <tr> <th></th> <th>[CO]</th> <th>[H₂]</th> <th>[CH₃OH]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inizio</td> <td>0.500</td> <td>1.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Camb.</td> <td>-0.35</td> <td>-0.70</td> <td>+0.35</td> </tr> <tr> <td>Equil.</td> <td>0.15</td> <td>0.30</td> <td>0.35</td> </tr> </tbody> </table>		[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]	Inizio	0.500	1.00	0.00	Camb.	-0.35	-0.70	+0.35	Equil.	0.15	0.30	0.35	<table border="1" data-bbox="1168 1113 1449 1228"> <thead> <tr> <th></th> <th>[CH₄]</th> <th>[C₂H₂]</th> <th>[H₂]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inizio</td> <td>0.115</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Camb.</td> <td>-0.070</td> <td>+0.035</td> <td>+0.105</td> </tr> <tr> <td>Equil.</td> <td>0.045</td> <td>0.035</td> <td>0.105</td> </tr> </tbody> </table>		[CH ₄]	[C ₂ H ₂]	[H ₂]	Inizio	0.115	0.00	0.00	Camb.	-0.070	+0.035	+0.105	Equil.	0.045	0.035	0.105
	[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]																															
Inizio	0.500	1.00	0.00																															
Camb.	-0.35	-0.70	+0.35																															
Equil.	0.15	0.30	0.35																															
	[CH ₄]	[C ₂ H ₂]	[H ₂]																															
Inizio	0.115	0.00	0.00																															
Camb.	-0.070	+0.035	+0.105																															
Equil.	0.045	0.035	0.105																															
<p>5. Si calcoli K_c, considerando l'equazione bilanciata e i valori calcolati delle varie concentrazioni all'equilibrio.</p>	$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = \frac{0.35}{(0.15)(0.30)^2} = 26$	$K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4]^2} = \frac{(0.035)(0.105)^3}{(0.045)^2} = 0.020$																																

Calcolo della costante di equilibrio dalle concentrazioni di equilibrio

- La costante di equilibrio **NON** dipende dalle concentrazioni iniziali
- Le concentrazioni all'equilibrio assumono valori compatibili con k

TABELLA 15.1 Concentrazione iniziale e all'equilibrio per la reazione $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ a 445 °C

Concentrazioni Iniziali			Concentrazioni all'equilibrio			Costante d'equilibrio
$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$	$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$
0.50	0.50	0.0	0.11	0.11	0.78	$\frac{(0.78)^2}{(0.11)(0.11)} = 50$
0.0	0.0	0.50	0.055	0.055	0.39	$\frac{(0.39)^2}{(0.055)(0.055)} = 50$
0.50	0.50	0.50	0.165	0.165	1.17	$\frac{(1.17)^2}{(0.165)(0.165)} = 50$
1.0	0.50	0.0	0.53	0.033	0.934	$\frac{(0.934)^2}{(0.53)(0.033)} = 50$
0.50	1.0	0.0	0.033	0.53	0.934	$\frac{(0.934)^2}{(0.033)(0.53)} = 50$

Calcolo delle concentrazioni di equilibrio...

- ...Conoscendone tutte tranne una.



Equilibrio $[\text{COF}_2]$ $[\text{CO}_2]$ x

Equilibrio 0.255 M 0.118 x

$$k = 2 = \frac{[\text{CO}_2]x}{[\text{COF}_2]^2} \longrightarrow x = \frac{2[\text{COF}_2]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{2 \cdot 0.255^2}{0.118} \sim \mathbf{1.1}$$

Calcolo delle concentrazioni di equilibrio

- ...conoscendo tutte le concentrazioni iniziali.

$$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$$

Iniziale	$[\text{N}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{NO}]$
Trasformato	x	x	$-2x$
Equilibrio	$[\text{N}_2] + x$	$[\text{O}_2] + x$	$[\text{NO}] - 2x$

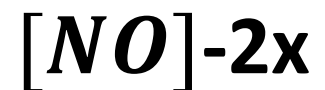
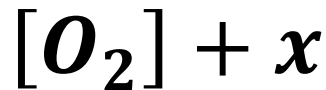
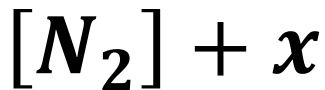
$$k = 4.1 \cdot 10^{-31} = \frac{([\text{NO}] - 2x)^2}{([\text{N}_2] + x)([\text{O}_2] + x)} = \frac{[\text{NO}]^2 - 4x[\text{NO}] + 4x^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2] + x([\text{N}_2] + [\text{O}_2]) + x^2}$$

Calcolo delle concentrazioni di equilibrio

$$k = \frac{([NO]-2x)^2}{([N_2]+x)([O_2]+x)} = \frac{[NO]^2 - 4x[NO] + 4x^2}{[N_2][O_2] + x([N_2] + [O_2]) + x^2}$$

$$(k - 4)x^2 + \{k([N_2] + [O_2]) + 4[NO]\}x + \{k[N_2][O_2] - [NO]^2\} = 0$$

$$x_{1/2} = \frac{-\{k([N_2] + [O_2]) + 4[NO]\}}{(k - 4)} \pm \frac{\sqrt{\{k([N_2] + [O_2]) + 4[NO]\}^2 - 4(k - 4)\{k[N_2][O_2] - [NO]^2\}}}{(k - 4)}$$

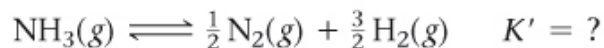


Costante di equilibrio e scrittura della reazione chimica

Si consideri l'equazione chimica e la costante d'equilibrio per la reazione di sintesi dell'ammoniaca a 25 °C:



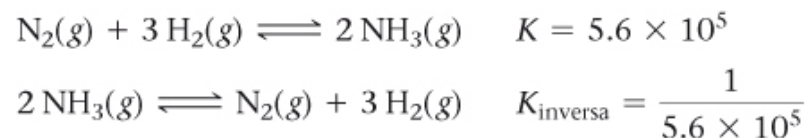
Si calcoli la costante d'equilibrio per la seguente reazione a 25 °C:



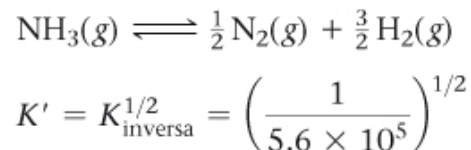
RISULTATO

Si noti che la seconda reazione è il contrario della precedente e che i suoi coefficienti stechiometrici sono la metà.

Si inizia scrivendo la reazione data nel senso opposto e calcolando il valore della costante d'equilibrio K' come $1/K$.



Quindi si moltiplicano per $\frac{1}{2}$ i coefficienti della reazione e si eleva ad $\frac{1}{2}$ il valore della costante d'equilibrio K .

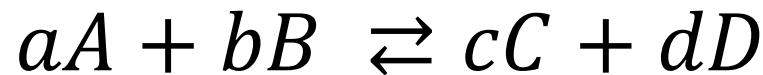


Si calcola quindi K' .

$$K' = 1.3 \times 10^{-3}$$

Costante di equilibrio per reazioni in fase gassosa

- Esprimere la costante di equilibrio in funzione della pressione parziale delle varie specie



$$\begin{aligned} k_p &= \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{P_C^c (RT/RT)^c P_D^d (RT/RT)^d}{P_A^a (RT/RT)^a P_B^b (RT/RT)^b} = \\ &= \frac{(P_C/RT)^c (RT)^c (P_D/RT)^d (RT)^d}{(P_A/RT)^a (RT)^a (P_B/RT)^b (RT)^b} = \\ &= \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = k_c (RT)^{c+d-a-b} \end{aligned}$$

Costante di equilibrio per reazioni in fase gassosa

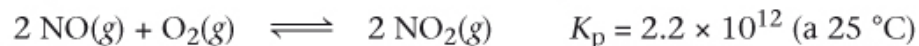
- Esprimere la costante di equilibrio in funzione della pressione parziale delle varie specie

$$k_p = k_c (RT)^{\Delta n}$$

$$k_c = k_p (RT)^{-\Delta n}$$

Costante di equilibrio per reazioni in fase gassosa

Il monossido d'azoto è una sostanza inquinante presente negli scarichi delle autovetture che può essere ossidata a diossido d'azoto dall'ossigeno presente nell'atmosfera secondo l'equazione:



Si calcoli K_c per questa reazione chimica.

PREMESSA Si chiede di calcolare K_c per una reazione di cui è nota K_p .

DATI: $K_p = 2.2 \times 10^{12}$

INCOGNITE: K_c

STRATEGIA Utilizzare l'Equazione 15.2 per correlare K_p e K_c .

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

RISOLUZIONE Esplicitare K_c in funzione di K_p .

RISULTATO

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

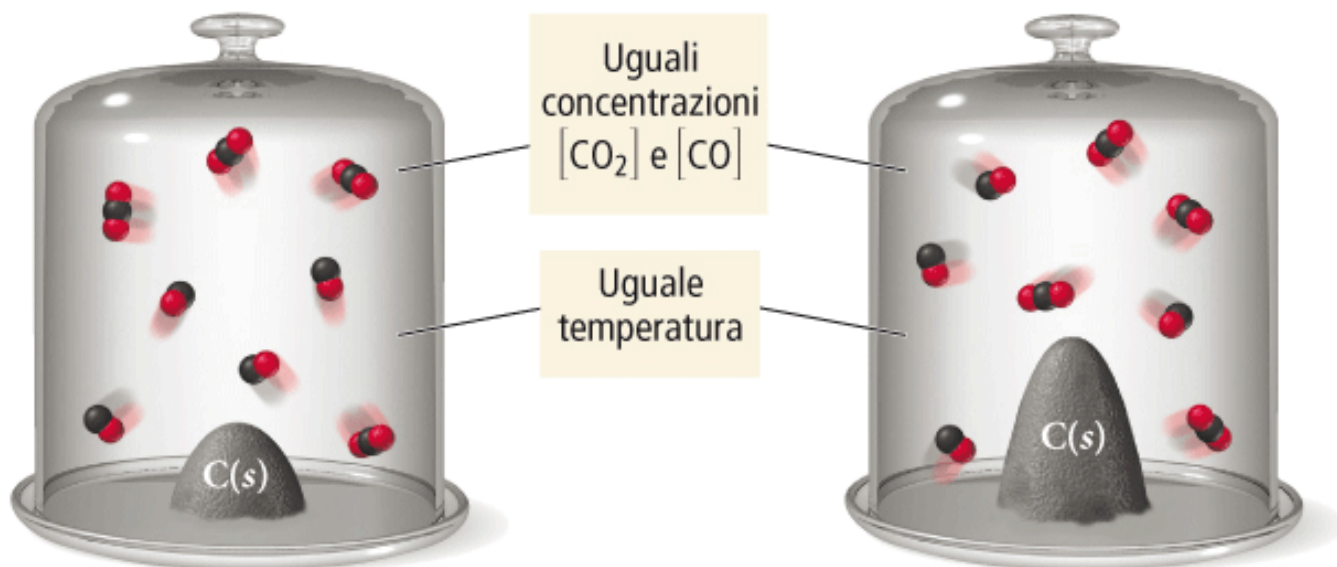
$$\Delta n = 2 - 3 = -1$$

$$K_c = \frac{2.2 \times 10^{12}}{\left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}\right)^{-1}} = 5.4 \times 10^{13}$$

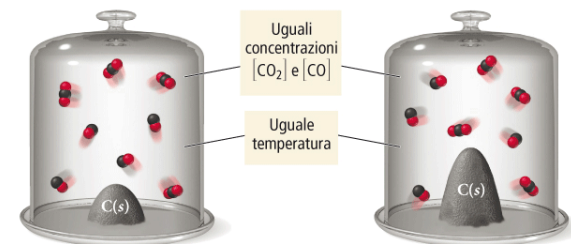
Calcolare Δn .

Inserire gli opportuni valori numerici nell'equazione per calcolare K_c . Si ricordi che la temperatura deve essere indicata in kelvin. Si noti che le unità di misura per K_c vengono omesse (il perché verrà spiegato nel testo qui sotto).

Equilibrio eterogeneo



Equilibrio eterogeneo



$$\begin{cases} k = \frac{[C][CO_2]}{[CO]^2} \rightarrow k/[C] = \text{cost} = \frac{[CO_2]}{[CO]^2} \\ [C] = \text{cost} \end{cases}$$