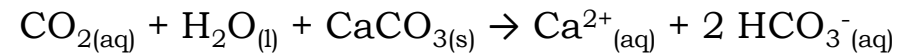


# Reversibilità delle Reazioni Chimiche

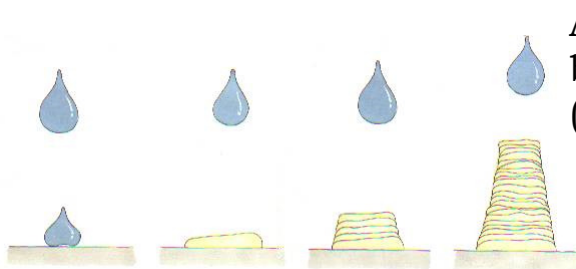


Pioggia ricca in  $\text{CO}_2$

Terreno carsico,  
ricco in carbonato di calcio  $\text{CaCO}_3$



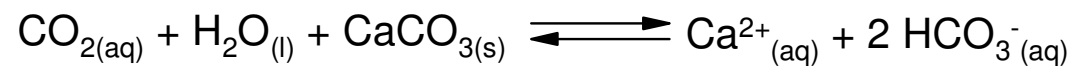
Nel Sottosuolo:



Acqua ricca in  
bicarbonato di calcio  
( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ )

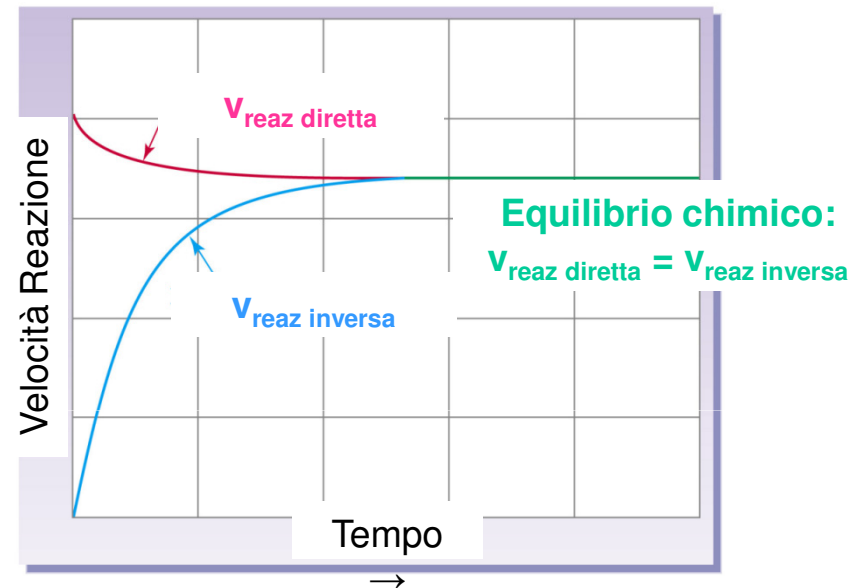
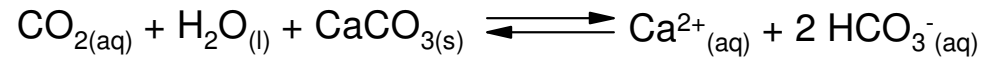


Stalagmiti,  $\text{CaCO}_3$



# Reazioni all'Equilibrio: Alcuni Punti Fermi

**PUNTO1:** L'equilibrio chimico è un fenomeno *dinamico*.



**E.g. 1:** Velocità delle reazioni diretta e inversa per la trasformazione di carbonato in bicarbonato di calcio. Quanto più carbonato viene consumato, tanto più la velocità della reazione diretta diminuisce; quanto più bicarbonato si forma, tanto più la velocità della reazione inversa aumenta. **Quando le due velocità assumono lo stesso valore, si è raggiunto uno stato di equilibrio: le due reazioni proseguono, MA** non si assiste ad ulteriori variazioni nelle concentrazioni.

**E.g. 2:** Reazione di sintesi dell'ammoniaca a 500 °C: dopo un certo tempo, sebbene la reazione non sia completa, le concentrazioni non variano ulteriormente. Si è instaurato l'equilibrio:

$$\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$$

Si supponga di instaurare gli equilibri: A)  $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$

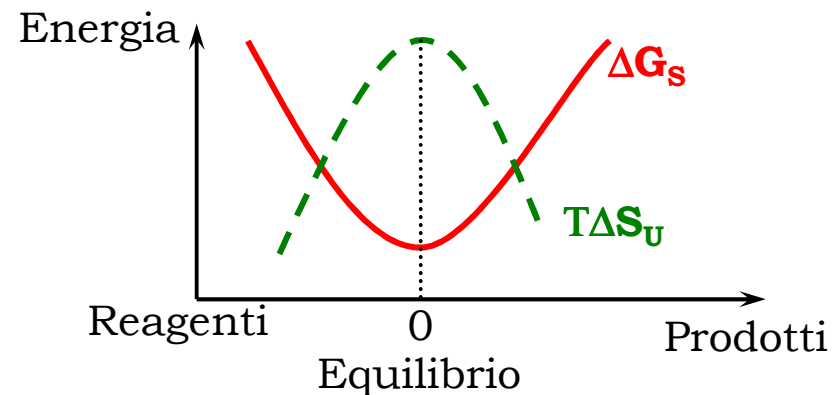
B)  $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{D}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ND}_{3(g)}$

Si mescolino le miscele A) e B).

L'osservazione sperimentale di HD, NH<sub>2</sub>D e NHD<sub>2</sub> accanto a N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e ND<sub>3</sub> testimonia che l'equilibrio è dinamico.

**PUNTO 2:** La tendenza verso l'equilibrio (*i.e.* la spontaneità) di una reazione è misurata quantitativamente dalla variazione di energia libera,  $\Delta G$ . Una reazione è spontanea qualora  $\Delta G < 0$ .

**PUNTO 3:** La “forza chimica trainante” di una reazione ( $\Delta G$ ) diminuisce quanto più ci si avvicina all'equilibrio, ove  $\Delta G = 0$ , sia partendo dai reagenti, sia dai prodotti:



**PUNTO 4:** L'equilibrio chimico è il risultato di un bilanciamento tra due fattori, entalpico ed entropico. Infatti, per  $\Delta G = 0$ , si ha  $\Delta H = T\Delta S$ .

**PUNTO 5:** Gli aspetti termodinamici di un equilibrio chimico sono descritti dalla COSTANTE TERMODINAMICA di EQUILIBRIO,  $K_{eq}$ , espressa in termini di *attività*.

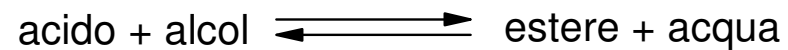
**PUNTO 6:** La  $K_{eq}$  è funzionalmente collegata, in modo logaritmico, a  $\Delta G^\circ$ .

**PUNTO 7:** La posizione dell'equilibrio, ad una data T, è la stessa indipendentemente dalla direzione da cui viene raggiunto (dai reagenti verso i prodotti, o viceversa).

**E.g.1:** Dati di equilibrio a 1000 K per la reazione  $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{SO}_{3(g)}$

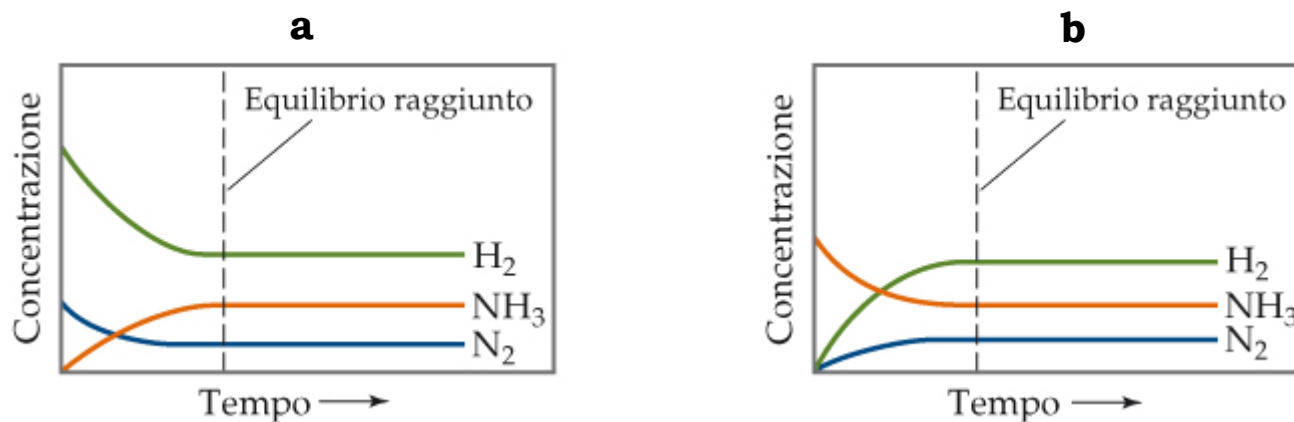
<b>[SO<sub>2</sub>] mol L<sup>-1</sup></b>	<b>[O<sub>2</sub>] mol L<sup>-1</sup></b>	<b>[SO<sub>3</sub>] mol L<sup>-1</sup></b>		<b>K<sub>C</sub> mol<sup>-1</sup> L</b>
0.660	0.390	0.840		0.0415
0.0380	0.220	0.00360		0.0409
0.110	0.110	0.00750		0.0423
0.950	0.880	0.180		0.0408
1.44	1.98	0.410		0.0409
			Media	0.0413

**E.g.2:** Dati di equilibrio a 373 K per la reazione di esterificazione



<b>[alcol] mol L<sup>-1</sup></b>	<b>[acido] mol L<sup>-1</sup></b>	<b>[estere] mol L<sup>-1</sup></b>	<b>[H<sub>2</sub>O] mol L<sup>-1</sup></b>	<b>K<sub>C</sub></b>
0.10	7.29	1.71	1.71	4.0
0.32	7.07	2.93	2.93	3.8
0.75	5.86	4.14	4.14	3.9
3.33	3.33	6.67	6.67	4.0
13.8	1.42	8.58	8.58	3.8

**E.g. 3:** Variazioni nel tempo delle concentrazioni di  $N_2$ ,  $H_2$  ed  $NH_3$  durante la reazione di sintesi dell'ammoniaca ( $NH_3$ ) in due esperimenti condotti alla stessa temperatura.



(a) Sono presenti inizialmente solo i reagenti,  $N_2$  e  $H_2$ . Durante la reazione,  $[NH_3]$  cresce progressivamente al diminuire di  $[N_2]$  e  $[H_2]$ , sino al raggiungimento dell'equilibrio.

(b) È presente inizialmente solo il prodotto,  $NH_3$ . Durante la reazione,  $[NH_3]$  decresce progressivamente all'aumentare di  $[N_2]$  e  $[H_2]$ , sino al raggiungimento dell'equilibrio. Poiché le due reazioni sono state condotte alla stessa temperatura, le concentrazioni di reagenti e prodotto all'equilibrio sono le stesse.

## Legge di Guldberg – Waage o Legge di Azione di Massa

Si consideri la generica reazione  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Posso descrivere il rapporto tra le quantità di reagenti e di prodotti all'equilibrio mediante la legge di azione di massa. Espressa in funzione delle concentrazioni, risulta:

$$K_C = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

**$K_C$**  = **costante termodinamica di equilibrio**,  
espressa in termini di concentrazioni (unità di misura  $[\text{mol L}^{-1}]^{\Delta v}$ )

$\Delta v = c + d - a - b$  = variazione del numero di moli

## Legge di Azione di Massa: Alcuni Punti Fermi

**PUNTO 1:** L'espressione della costante termodinamica di equilibrio dipende solo dalla stechiometria della reazione, non dal meccanismo con cui la reazione avviene.

**PUNTO 2:** Il valore della costante termodinamica di equilibrio dipende solo dalla temperatura. Per una data reazione, a temperature diverse corrispondono valori distinti della costante di equilibrio.

**PUNTO 3:** Per reazioni con reagenti e prodotti in fase gassosa, posso esprimere la costante termodinamica di equilibrio in funzione delle pressioni parziali dei gas. Come?

### PUNTO 3 - segue:

Dato il gas  $i$ , possiamo legare le sue temperatura ( $T$ ), volume ( $V$ ), numero di moli ( $n_i$ ) e pressione parziale ( $P_i$ ) mediante l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$P_i V = n_i R T$$

Da cui, riarrangiando,

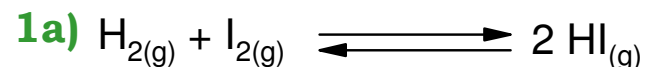
$$n_i/V = [i] = P_i/RT$$

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

$$\mathbf{K_C = K_P RT^{-\Delta v}}$$

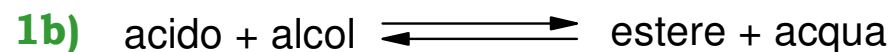
## Il valore di K e la direzione della reazione

**CASO 1:** Reazioni con  $\Delta\nu = 0$  (non cambia il numero di moli)



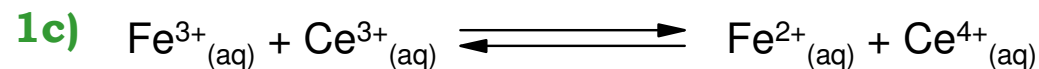
$$K_C = [\text{HI}]^2 / [\text{H}_2][\text{I}_2] \quad K_C = 160 \text{ a } 500 \text{ K}$$

$$[\text{HI}]^2 = 160 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$



$$K_C = [\text{estere}][\text{H}_2\text{O}] / [\text{acido}][\text{alcol}] \quad K_C = 3.9 \text{ a } 373 \text{ K}$$

$$[\text{estere}][\text{H}_2\text{O}] = 3.9[\text{acido}][\text{alcol}]$$



$$K_C = [\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}] / [\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}] \quad K_C = 4 \times 10^{-4} \text{ a } 298 \text{ K}$$

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}] = 4 \times 10^{-4} [\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]$$

In generale, per reazioni con  $\Delta\nu = 0$ :

$K_C > 1$  equilibrio spostato a destra (prodotti)

$K_C < 1$  equilibrio spostato a sinistra (reagenti)

**CASO 2:** Reazioni con  $\Delta \nu \neq 0$  (cambia il numero di moli)

Si consideri  $Q_C = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$  *non necessariamente* all'equilibrio

**2a)** Se  $Q_C < K_C$  ci sono 'troppi' reagenti e 'troppo pochi' prodotti:

La reazione tende verso i prodotti

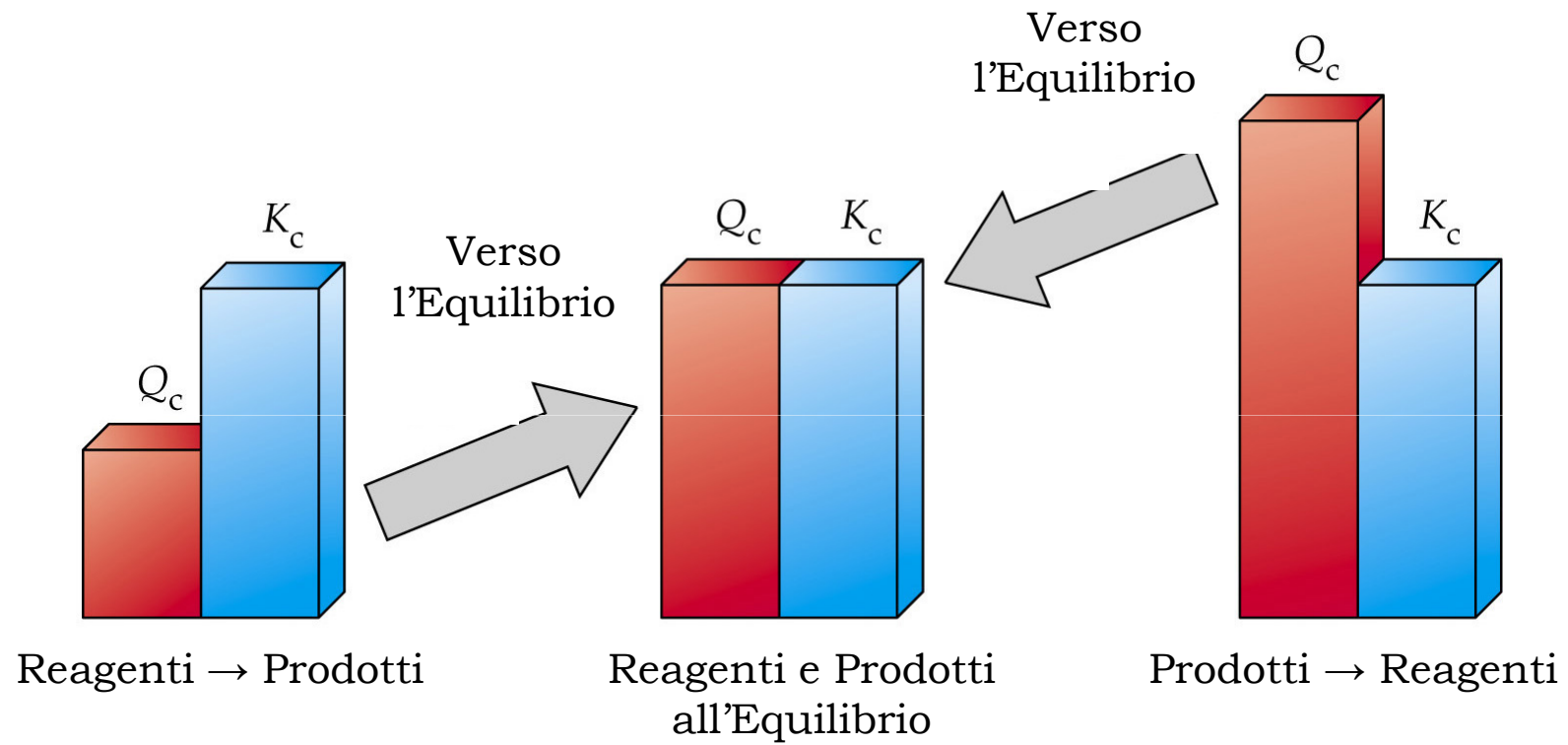
**2b)** Se  $Q_C > K_C$  ci sono 'troppi' prodotti e 'troppo pochi' reagenti:

La reazione tende verso i reagenti

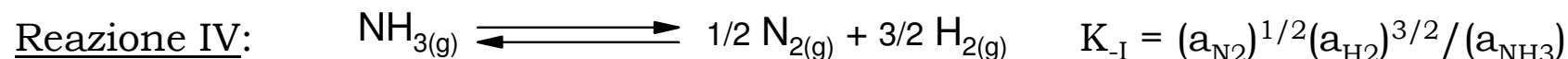
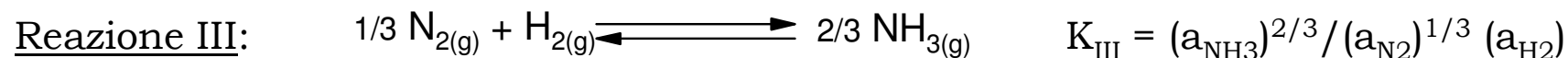
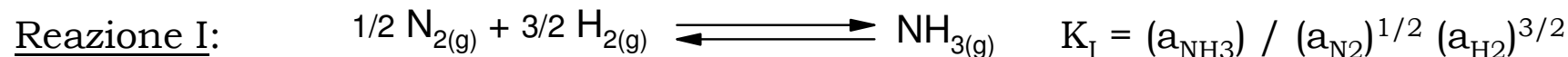
**2c)** Se  $Q_C = K_C$

Si è all'equilibrio

Graficamente:



# Algebra delle Reazioni Chimiche, I



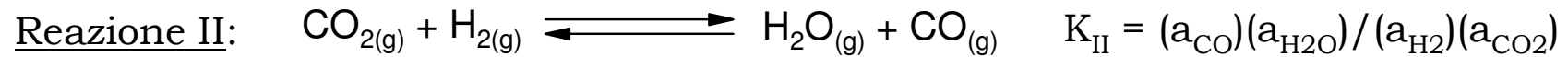
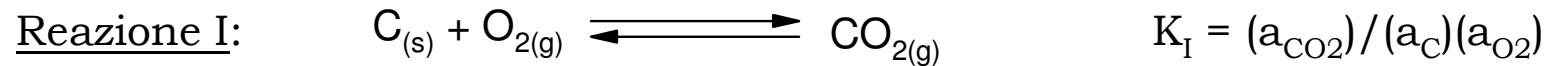
Reazione II = 2 × Reazione I:  $K_{\text{II}} = (K_{\text{I}})^2$

Reazione III = 1/3 × Reazione II:  $K_{\text{III}} = \sqrt[3]{K_{\text{II}}}$

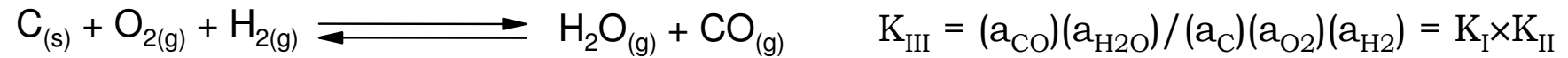
Reazione IV = Inversa Reazione I:  $K_{\text{-I}} = 1 / K_{\text{I}}$

In generale, data una reazione a cui è associata una  $K_{\text{eq}}$ ,  
n volte la reazione stessa ha  $\mathbf{K} = (\mathbf{K}_{\text{eq}})^n$ , con  $n > 0$  o  $n < 0$ ,  
anche frazionario. Se  $n = -1$  si parla di Reazione Inversa

## Algebra delle Reazioni Chimiche, II



Reazione III = Reazione I + Reazione II:



In generale, Somma di reazioni = Prodotto delle  $K_{eq}$

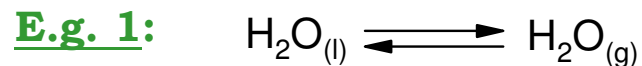
$c_I$ (reazione <sub>I</sub> )	$K_I$
$c_{II}$ (reazione <sub>II</sub> )	$K_{II}$
...	
$c_n$ (reazione <sub>n</sub> )	$K_n$
Reazione Totale	$K_{tot}$

$$K_{tot} = \prod_i (K_i)^{c_i}$$

$$\Delta G^\circ_{Tot} = \sum_i c_i \Delta G^\circ_i$$

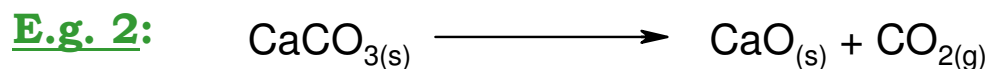
## Costanti di Equilibrio di Equilibri Eterogenei

Presenza di reagenti e/o prodotti in fasi condensate (liquidi o solidi)



$$K'_c = [\text{H}_2\text{O}_{(g)}]/[\text{H}_2\text{O}_{(l)}]$$

$$\mathbf{K'_c [\text{H}_2\text{O}_{(l)}] = K_c = [\text{H}_2\text{O}_{(g)}] = p_{\text{H}_2\text{O}}/RT = K_p/RT}$$



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

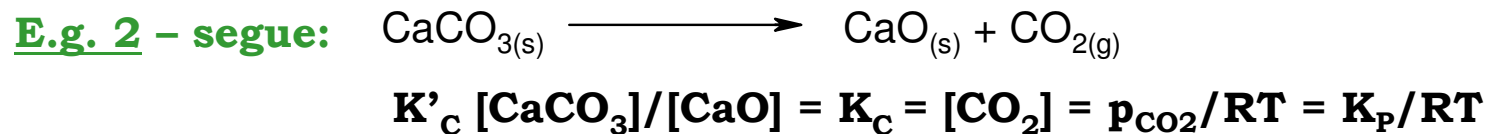
[CaO] per CaO solido puro è costante:

$$\rho(\text{CaO}) = 3.3 \text{ g cm}^{-3} \text{ e } PM(\text{CaO}) = 56 \text{ g mol}^{-1}$$

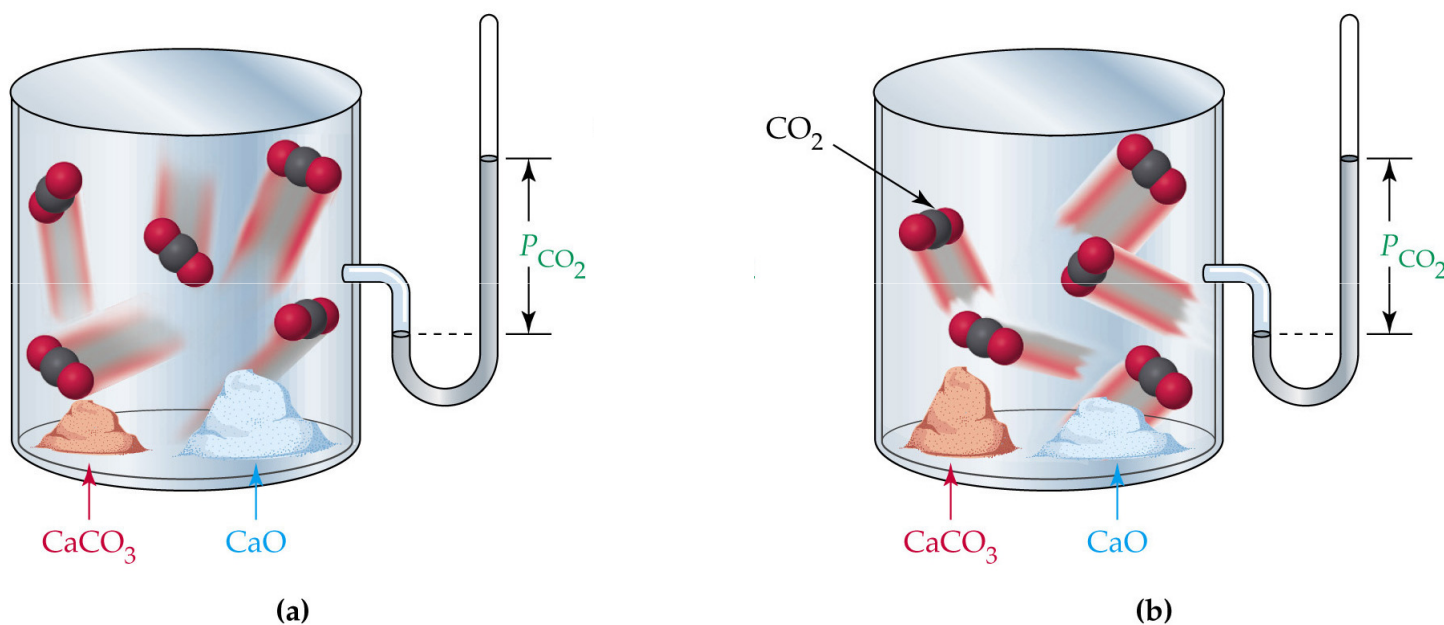
$$\mathbf{[\text{CaO}] = \rho \text{ PM}^{-1} = 3.3 \times 10^3 \text{ g L}^{-1} / 56 \text{ g mol}^{-1} = 59 \text{ mol L}^{-1}}$$

Analogamente, la [CaCO<sub>3</sub>] per CaCO<sub>3</sub> solido puro è costante

$$\text{Ne consegue: } \mathbf{K'_c [\text{CaCO}_3]/[\text{CaO}] = K_c = [\text{CO}_2] = p_{\text{CO}_2}/RT = K_p/RT}$$



Verifichiamo che  $K_c$  sia funzione della sola pressione parziale di  $\text{CO}_2$



Ad una temperatura data, la pressione di equilibrio di  $\text{CO}_2$  nei casi (a) e (b) è la stessa, indipendentemente dalla quantità di  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaO}$  solidi presenti.

## **Risposta di un Sistema all'Equilibrio alla Variazione delle Condizioni Esterne (T, P, [C])**

### **Principio di Le Châtelier (o dell'equilibrio mobile)**

“Se soggetto a variazioni dall'esterno, un sistema chimico all'equilibrio tende a reagire spostando l'equilibrio in modo da opporsi alla variazione esterna”

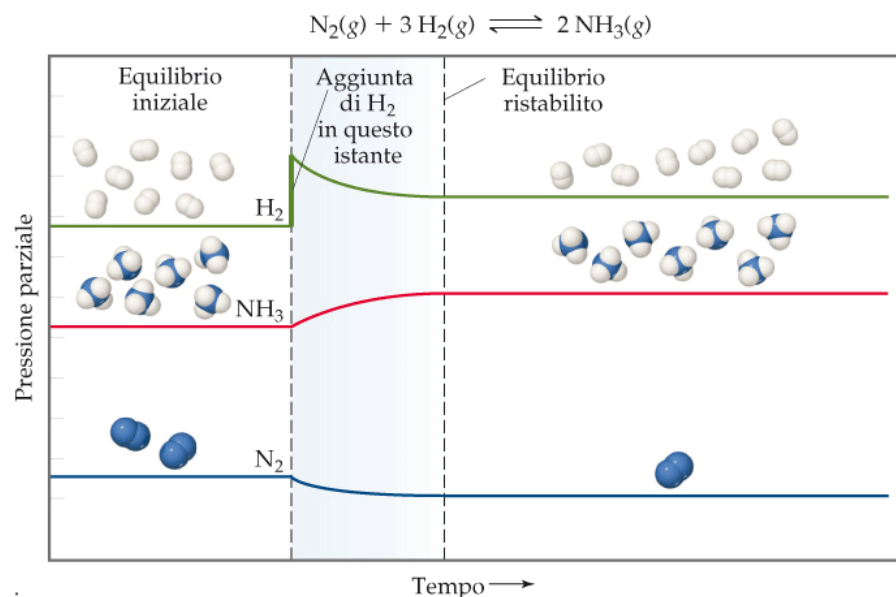
## Effetto della CONCENTRAZIONE su $K_{eq}$

Si consideri la generica reazione  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$   $K_C = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$

### CASO 1: Aggiunta di reagenti:

Si aggiunga, *e.g.* A:  $Q_C = [C]^c[D]^d/([A + A_{agg}]^a[B]^b) < K_C$

Se  $Q_C < K_C$ , la reazione tenderà a spostarsi *verso destra*, in modo da consumare parte di A (e B) a formare C e D, fino a che, modificati i valori di [A], [B], [C] e [D], si avrà  $Q_C = K_C$ , *i.e.* si sarà raggiunto l'equilibrio.



### **CASO 2:** Aggiunta di prodotti:

Si aggiunga, e.g. C:  $Q_C = ([C + C_{\text{agg}}])^c [D]^d / [A]^a [B]^b > K_C$

Se  $Q_C > K_C$ , la reazione tenderà a spostarsi *verso sinistra*, in modo da consumare parte di C (e D) a formare A e B, fino a che, modificati i valori di [A], [B], [C] e [D], si avrà  $Q_C = K_C$ , i.e. si sarà raggiunto l'equilibrio.

### **CASO 3:** Rimozione di reagenti:

Si sottragga, e.g. B:  $Q_C = [C]^c [D]^d / [A]^a [B - B_{\text{sottr}}]^b > K_C$

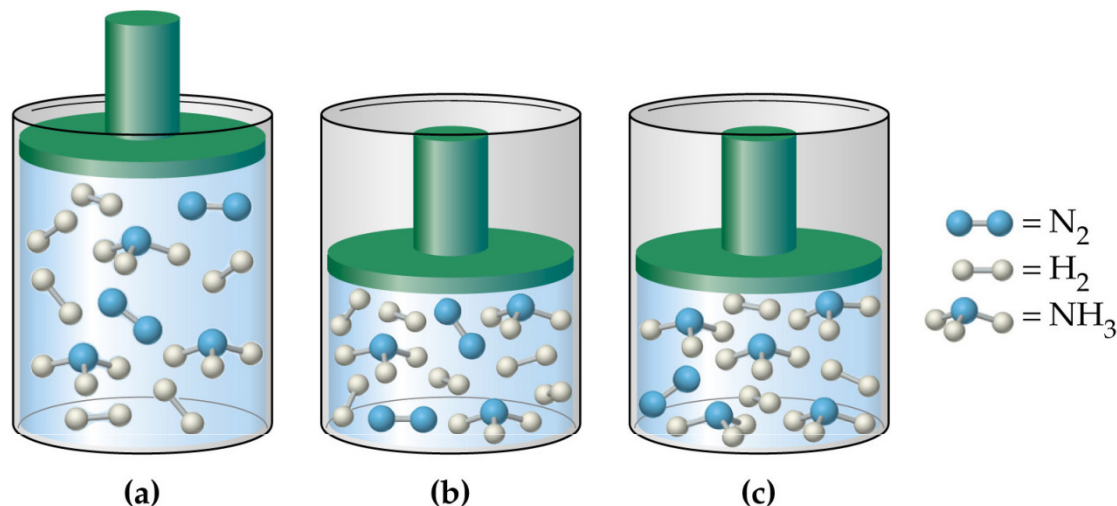
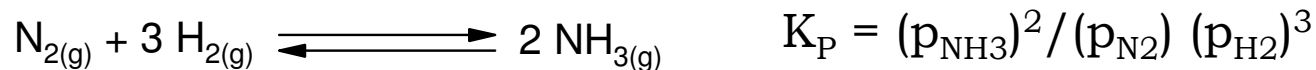
Se  $Q_C > K_C$ , la reazione tenderà a spostarsi *verso sinistra*, in modo da consumare parte di C e D a formare A e B, fino a che, modificati i valori di [A], [B], [C] e [D], si avrà  $Q_C = K_C$ , i.e. si sarà raggiunto l'equilibrio.

### **CASO 4:** Rimozione di prodotti:

Si sottragga, e.g. D:  $Q_C = [C]^c [D - D_{\text{sottr}}]^d / [A]^a [B]^b < K_C$

Se  $Q_C < K_C$ , la reazione tenderà a spostarsi *verso destra*, in modo da consumare parte di A e B a formare C e D, fino a che, modificati i valori di [A], [B], [C] e [D], si avrà  $Q_C = K_C$ , i.e. si sarà raggiunto l'equilibrio.

## Effetto della **PRESSIONE ESTERNA** su $K_{eq}$

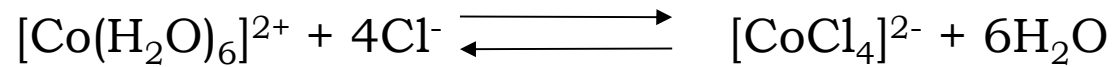


Effetto qualitativo della pressione (e del volume) sull'equilibrio della reazione di sintesi, in fase gas, dell'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) da idrogeno ( $\text{H}_2$ ) e azoto ( $\text{N}_2$ ).

(a) Miscela di reagenti e prodotti, in fase gas, all'equilibrio. (b) Quando la pressione viene aumentata (*i.e.* il volume diminuito), la miscela di reazione non è più all'equilibrio ( $Q_P < K_P$ ). (c) La reazione si sposta *verso destra*, a diminuire il numero totale di molecole di gas, fino a quando non si ristabilisce la condizione  $Q_P = K_P$ .

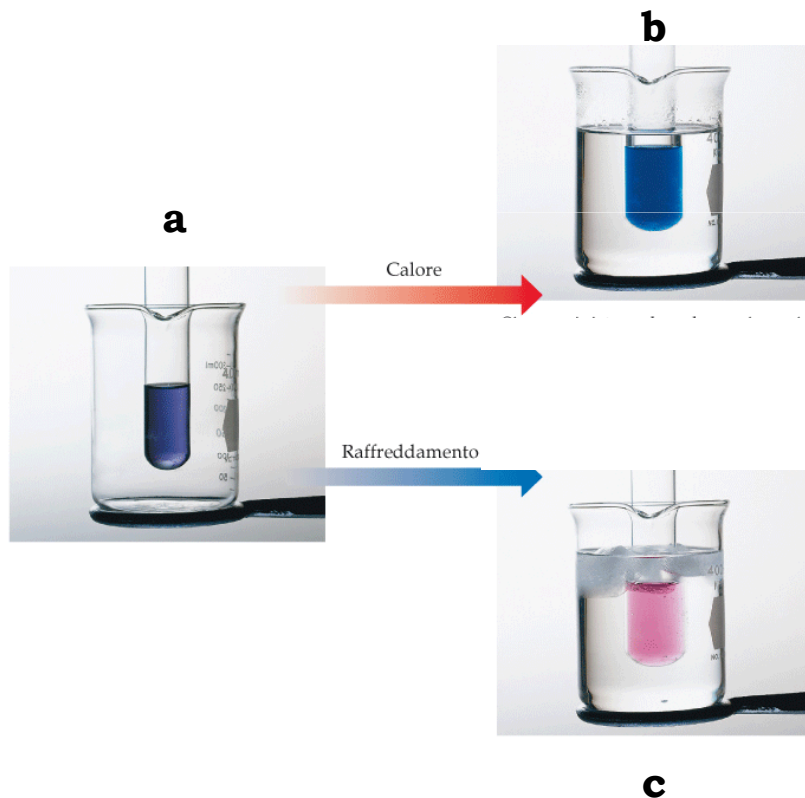
## Effetto della TEMPERATURA su $K_{eq}$ , I

Si consideri la reazione ENDOTERMICA di equilibrio (a)



**ROSA**

**BLU**



b) Se scaldo, la soluzione di reazione diventa più blu: l'equilibrio si è spostato verso destra, *i.e.* verso i prodotti.

c) Se raffreddo, la soluzione di reazione diventa più rosa: l'equilibrio si è spostato verso sinistra, *i.e.* verso i reagenti.

## Effetto della TEMPERATURA su $K_{eq}$ , II



Intuitivamente,

- 1) Una reazione endotermica (*calore 'come reagente'*), è favorita da aumento di T
- 2) Una reazione esotermica (*calore 'come prodotto'*), è favorita da diminuzione di T

Dimostriamolo:

Si consideri una reazione all'equilibrio alle temperature  $T_1$  e  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ):

**Equilibrio 1:**  $\Delta G^\circ_1 = -RT_1 \ln K_1 = \Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ$

**Equilibrio 2:**  $\Delta G^\circ_2 = -RT_2 \ln K_2 = \Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ$

Da cui

$$\ln (K_1/K_2) = -\Delta H^\circ/R (1/T_1 - 1/T_2)$$

Dalla relazione

$$\ln (K_1/K_2) = -\Delta H^\circ/R (1/T_1 - 1/T_2)$$

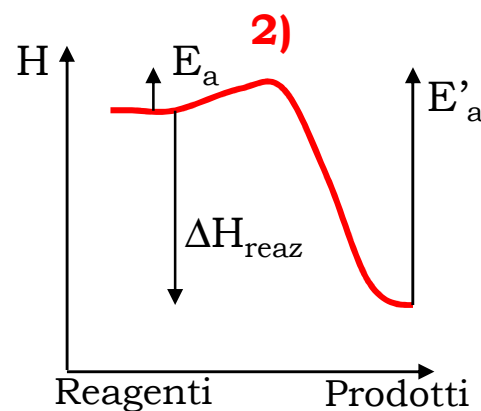
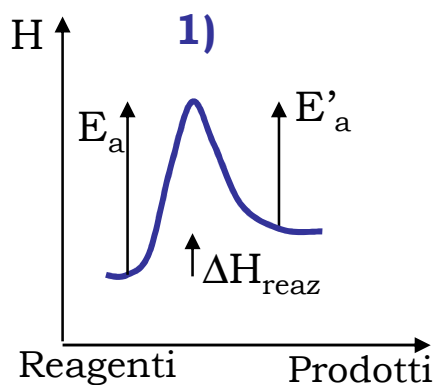
si deriva che

**1)** Se  $\Delta H^\circ > 0$  (endotermica),  $K_1 < K_2$  (favorita ad alta T)

Una reazione endotermica è favorita da aumento di T

**2)** Se  $\Delta H^\circ < 0$  (esotermica),  $K_1 > K_2$  (favorita a bassa T)

Una reazione esotermica è favorita da diminuzione di T



<b>Perturbazione</b>	<b>Variazioni per tornare all'equilibrio</b>	<b>Effetti sull'equilibrio</b>	<b>Effetti su <math>K_{eq}</math></b>
Aggiunta di un reagente	Consumo di parte del reagente aggiunto	Spostamento verso destra	Nessuno
Aggiunta di un prodotto	Consumo di parte del prodotto aggiunto	Spostamento verso sinistra	Nessuno
Diminuzione di V, aumento di P	Diminuzione di P	Spostamento verso minor numero di moli di gas	Nessuno
Aumento di V, diminuzione di P	Aumento di P	Spostamento verso maggior numero di moli di gas	Nessuno
Aumento di T	Consumo di calore	Spostamento verso la direzione endotermica	Varia
Diminuzione di T	Produzione di calore	Spostamento verso la direzione esotermica	Varia