

# Equilibri

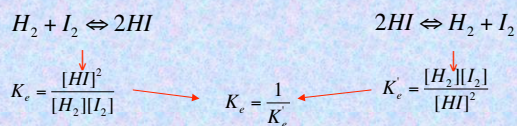
## Legge di azione delle masse

- Stato di equilibrio:  
In un sistema chiuso a temperatura uniforme si instaura uno stato di equilibrio quando le proprietà macroscopiche (P, V, concentrazione) sono costanti.
- Reversibilità dell'equilibrio chimico:  
 $N_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$  equilibrio omogeneo  
 $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$  equilibrio eterogeneo
- Costante di equilibrio:  
 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$   
Per ogni sistema all'equilibrio, ad una data temperatura, il prodotto delle concentrazioni dei prodotti della reazione diviso il prodotto delle concentrazioni dei reagenti (ciascuna specie elevata ad una potenza uguale al rispettivo coefficiente stechiometrico) è costante.

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

## Legge di azione delle masse

- Costante di equilibrio:  
Nel caso di equilibri in fase gassosa, la costante di equilibrio si può esprimere in termini di pressione parziale anziché di concentrazione:  
$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$
- Significato fisico della costante di equilibrio:  
K>1 reazione spostata a destra  
K=1 conc. dei prodotti = conc. dei reagenti  
K<1 reazione spostata a sinistra
- La costante di equilibrio di una reazione scritta in un verso è il reciproco di quella scritta nel verso opposto:



## Effetto delle variazioni di concentrazione

- Se aumenta la concentrazione dei prodotti: la reazione si sposta a sinistra (←)
- Se aumenta la concentrazione dei reagenti: la reazione si sposta a destra (→)



$$K_e = \frac{[H_2O][CO]}{[CO_2][H_2]}$$

## Calcolo delle moli consumate e prodotte

La seguente reazione omogenea in fase gassosa:  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

viene avviata introducendo in un recipiente di 1 l 0.01 moli di  $N_2$  e 0.01 moli di  $H_2$ .

All'equilibrio è possibile titolare 0.001 moli di  $NH_3$ . Calcolare la costante di equilibrio.

| Moli               | $N_2$  | $H_2$   | $NH_3$         |
|--------------------|--------|---------|----------------|
| iniziali           | 0.01   | 0.01    |                |
| consumate/prodotte | -1x    | -3x     | +2x<br>(0.001) |
| equilibrio         | 0.01-x | 0.01-3x | 0.001          |

I coefficienti stechiometrici sono 1:3:2, quindi le moli consumate e prodotte devono stare tra loro secondo gli stessi rapporti stechiometrici:

$$2x = 0.001 = 10^{-3} \Rightarrow x = 0.0005 = 5 \cdot 10^{-4}$$

Quindi possiamo completare la tabella con i dati ricavati:

| Moli               | $N_2$   | $H_2$   | $NH_3$ |
|--------------------|---------|---------|--------|
| iniziali           | 0.01    | 0.01    |        |
| consumate/prodotte | -0.0005 | -0.0015 | +0.001 |
| equilibrio         | 0.0095  | 0.0085  | 0.001  |

Le concentrazioni all'equilibrio saranno date da:

$$[N_2] = n/V = 0.0095/1 = 9.5 \cdot 10^{-3} M$$

$$[H_2] = n/V = 0.0085/1 = 8.5 \cdot 10^{-3} M$$

$$[NH_3] = n/V = 0.001/1 = 1.0 \cdot 10^{-3} M$$

A questo punto posso calcolare la costante di equilibrio:

$$K_e = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(10^{-3})^2 M^2}{(9.5 \cdot 10^{-3}) M \cdot (8.5 \cdot 10^{-3})^3 M^3} = \frac{10^{-6}}{9.5 \cdot 10^{-3} \cdot 6.14 \cdot 10^{-7}} = \frac{1}{5.83 \cdot 10^{-3}} = 171.53 M^{-2}$$

### Esercizio 1

Data la reazione  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ , determinare  $K_c$ , specificandone le dimensioni, sapendo che ad una certa T, partendo da 9 moli di  $\text{H}_2$  e 6 moli di  $\text{N}_2$  in un recipiente da 3 l si ottengono all'equilibrio 4 moli di  $\text{NH}_3$ .

| Moli               | $\text{H}_2$ | $\text{N}_2$ | $\text{NH}_3$ |
|--------------------|--------------|--------------|---------------|
| iniziali           | 9            | 6            | 0             |
| consumate/prodotte | -3x          | -x           | +2x           |
|                    | -6           | -2           | +4            |
| equilibrio         | 3            | 4            | 4             |

$$[\text{H}_2] = n/V = 3/3 = 1\text{M}$$

$$[\text{N}_2] = n/V = 4/3 = 1.33\text{M}$$

$$[\text{NH}_3] = n/V = 4/3 = 1.33\text{M}$$

Quindi la costante di equilibrio sarà data da:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(1.33)^2 \text{M}^2}{(1.33)\text{M} \cdot (1)^3 \text{M}^3} = 1.33\text{M}^{-2}$$

### Esercizio 2

A temperatura ambiente la costante di equilibrio della reazione:

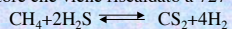
$\alpha\text{-glucosio} \rightleftharpoons \beta\text{-glucosio}$  in soluzione acquosa è 1.8. Determinare quanti grammi di  $\beta\text{-glucosio}$  si trovano in equilibrio con 100g di  $\alpha\text{-glucosio}$  in un recipiente di 1l. [glucosio  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , PM=180]

$$K_c = [\beta]/[\alpha] \Rightarrow [\beta] = K_c \cdot [\alpha] = 1.8 \cdot (100/180) = 1\text{M}$$

$$M = g/\text{PM} \cdot V \Rightarrow g = M \cdot \text{PM} \cdot V = 1 \cdot 180 \cdot 1 = 180\text{g}$$

### Esercizio 3

Una miscela di 2 moli di  $\text{CH}_4$  e 1 mole di  $\text{H}_2\text{S}$ , in fase gassosa, è posta in un contenitore che viene riscaldato a  $727^\circ\text{C}$ . Ad equilibrio raggiunto per la reazione



Si sono formate 0.4 moli di  $\text{H}_2$  e la pressione totale nel contenitore è 0.2atm. Calcolare il volume del contenitore.

| moli               | $\text{CH}_4$ | $\text{H}_2\text{S}$ | $\text{CS}_2$ | $\text{H}_2$ |
|--------------------|---------------|----------------------|---------------|--------------|
| iniziali           | 2             | 1                    | 0             | 0            |
| consumate/prodotte | -0.1          | -0.2                 | 0.1           | +0.4         |
|                    | (-x)          | (-2x)                | (+x)          | (+4x)        |
| equilibrio         | 1.9           | 0.8                  | 0.1           | 0.4          |

Applichiamo la legge di stato dei gas ideali:

$$P_{\text{tot}}V = n_{\text{tot}}RT$$

Possiamo quindi ricavare V:

$$V = \frac{n_{\text{tot}}RT}{P_{\text{tot}}} = \frac{(1.9 + 0.8 + 0.1 + 0.4) \cdot 0.082 \cdot 1000}{0.2} = 1312\text{l}$$

### Relazione tra $K_c$ e $K_p$

Data la reazione all'equilibrio:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

La conversione tra  $K_c$  e  $K_p$  si ricava dall'equazione di stato dei gas ideali:

$$PV = nRT \Rightarrow P = CRT$$

La pressione parziale è correlata alla concentrazione molare, perciò sostituendo, si ottiene:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = K_c (RT)^{(c+d-a-b)}$$

Quando non si ha variazione nel numero di moli, cioè quando  $(c+d-a-b)=0$ , la costante di equilibrio è un numero puro indipendente dalle unità di misura e pertanto l'equazione diventa:

$$K_p = K_c$$

### Esercizio 4

La costante dell'equilibrio  $2\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{F}_2$  è  $1.56 \cdot 10^{-2}$  alla temperatura di 793K.

In un recipiente  $V=10\text{ l}$  vengono introdotte 0.5 moli di  $\text{F}_2$  e 1 mole di  $\text{H}_2$ .

Calcolare la concentrazione molare delle tre specie chimiche all'equilibrio.

| moli               | HF | $\text{H}_2$ | $\text{F}_2$ |
|--------------------|----|--------------|--------------|
| iniziali           | 0  | 1            | 0.5          |
| consumate/prodotte | 2x | -x           | -x           |
| equilibrio         | 2x | 1-x          | 0.5-x        |

$$K_c = \frac{(1-x)(0.5-x)}{(2x)^2} = 1.56 \cdot 10^{-2}$$

$$0.5 - x - 0.5x + x^2 = 6.24 \cdot 10^{-2} \cdot x^2$$

$$0.938x^2 - 1.5x + 0.5 = 0$$

Ricordando che la soluzione dell'equazione di secondo grado:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

è data da:  $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$

$$x = \frac{1.5 \pm \sqrt{2.25 - 1.876}}{1.876}$$

$$x_1 = 0.474 \quad x_2 = 1.12$$

$$\text{Moli HF} = 2 \cdot 0.474 = 0.948 \Rightarrow [\text{HF}] = 0.948/10 = 9.48 \cdot 10^{-2}\text{M}$$

$$\text{Moli H}_2 = 1 - x = 0.526 \Rightarrow [\text{H}_2] = 0.526/10 = 5.26 \cdot 10^{-2}\text{M}$$

$$\text{Moli F}_2 = 0.5 - x = 0.026 \Rightarrow [\text{F}_2] = 0.026/10 = 2.6 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

### Esercizio 5

In un recipiente con  $V=0.5l$  e  $T=250^{\circ}C$  vengono introdotti 8g di  $PCl_5$ . La  $K_c$  dell'equilibrio gassoso  $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$  vale 0.041M. Calcolare la concentrazione delle 3 specie chimiche all'equilibrio.  $[PM_{PCl_5}=208]$

Moli iniziali di  $PCl_5$ :  $g/PM = 8/208 = 0.038$

| moli               | $PCl_5$   | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|--------------------|-----------|---------|--------|
| iniziali           | 0.038     | 0       | 0      |
| consumate/prodotte | -x        | x       | x      |
| equilibrio         | $0.038-x$ | x       | x      |

$$K_c = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{0.038-x}{V}} = \frac{x^2}{V(0.038-x)} = 0.041M$$

$$x^2 = 0.041 \cdot 0.5(0.038-x) = 0.0205(0.038-x)$$

$$x^2 = 7.79 \cdot 10^{-4} - 0.0205x$$

$$x^2 + 0.0205x - 7.79 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{0.0205 \pm \sqrt{4.2 \cdot 10^{-4} + 31.16 \cdot 10^{-4}}}{2} = \frac{-0.205 \pm 0.0595}{2}$$

$$x_1 = 0.0195 \quad x_2 = -0.04$$

$$[PCl_3] = [Cl_2] = x/V = 0.0195/0.5 = 0.039M$$

$$[PCl_5] = (0.038-x)/V = (0.038-0.0195)/0.5 = 0.038M$$

### Costante di Equilibrio e grado di dissociazione

È possibile esprimere la costante di equilibrio di una reazione di dissociazione in funzione del grado di dissociazione  $\alpha$ :

• Data la reazione di dissociazione:  $A \rightleftharpoons B + C$

All'equilibrio ho:  $[B]=\alpha/V$ ;  $[C]=\alpha/V$ ;  $[A]=(1-\alpha)/V$

Posso scrivere (ricordando la relazione tra concentrazione e volume):

$$K_c = \frac{[B][C]}{[A]} = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)}$$

• Data la reazione di dissociazione:  $A \rightleftharpoons 2B$

All'equilibrio ho:  $[B]=2\alpha/V$ ;  $[A]=(1-\alpha)/V$

Quindi posso ricavare  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{V}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)V} = \frac{4\alpha^2 C}{(1-\alpha)}$$

### Esercizio 5bis

In un recipiente con  $V=0.5l$  e  $T=250^{\circ}C$  vengono introdotti 8g di  $PCl_5$ . La  $K_c$  dell'equilibrio gassoso  $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$  vale 0.041M. Calcolare la concentrazione delle 3 specie chimiche all'equilibrio.  $[PM_{PCl_5}=208]$ .

$$[PCl_5]_{iniziale} = 8/(208 \cdot 0.5) = 0.077M$$

| moli       | $PCl_5$           | $PCl_3$       | $Cl_2$        |
|------------|-------------------|---------------|---------------|
| equilibrio | $0.077(1-\alpha)$ | $0.077\alpha$ | $0.077\alpha$ |

$$K_c = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{0.077\alpha^2}{1-\alpha} = 0.041$$

$$0.077\alpha^2 + 0.041\alpha - 0.041 = 0$$

$$\alpha_1 = 0.506 \quad \alpha_2 = -1$$

$$[PCl_5] = C(1-\alpha) = 0.077 \cdot 0.494 = 0.038M$$

$$[PCl_3] = [Cl_2] = C\alpha = 0.077 \cdot 0.506 = 0.039M$$

### Esercizio per casa 1

4 moli della sostanza A e 8 moli della sostanza B sono introdotte in un contenitore da 1l.

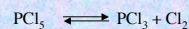
L'equilibrio  $A+3B \rightleftharpoons 2C$  è raggiunto quando nel contenitore ci sono 4 moli di C. Calcolare  $K_c$ .

| Moli               | A  | B  | C |
|--------------------|----|----|---|
| iniziali           | 4  | 8  | 0 |
| Consumate/prodotte | -2 | -6 | 4 |
| equilibrio         | 2  | 2  | 4 |

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A][B]^3} = \frac{4^2}{2 \cdot 2^3} = 1M^{-2}$$

### Esercizio per casa 2

In un recipiente del volume di 2l posto ad una certa temperatura vengono introdotti 4g di  $PCl_5$ . All'equilibrio si trova che si sono formati 0.8g di  $PCl_3$ . Calcolare quanti grammi di  $Cl_2$  bisogna introdurre nel recipiente per ridurre la quantità di  $PCl_3$  a 0.5g.  $[P.A._p=31; P.A._Cl=35.4]$



$$\text{Moli iniziali } PCl_5 = 4/208 = 1.92 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Moli all'equilibrio } PCl_3 = 0.8/138 = 5.8 \cdot 10^{-3}$$

| Moli               | $PCl_5$              | $PCl_3$             | $Cl_2$              |
|--------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| iniziali           | $1.92 \cdot 10^{-2}$ | 0                   | 0                   |
| consumate/prodotte | $-5.8 \cdot 10^{-3}$ | $5.8 \cdot 10^{-3}$ | $5.8 \cdot 10^{-3}$ |
| equilibrio         | $1.34 \cdot 10^{-2}$ | $5.8 \cdot 10^{-3}$ | $5.8 \cdot 10^{-3}$ |

$$K_c = \frac{(5.8 \cdot 10^{-3}/2)^2}{1.34 \cdot 10^{-2}/2} = 1.25 \cdot 10^{-3} M$$

Per aggiunta di  $Cl_2$ , le moli di  $PCl_3$  devono ridursi a:  $0.5/138 = 3.64 \cdot 10^{-3}$  moli

Quindi la nuova tabella per il calcolo delle moli sarà:

| Moli               | PCl <sub>5</sub>        | PCl <sub>3</sub>         | Cl <sub>2</sub>             |
|--------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| iniziali           | 1.34 · 10 <sup>-2</sup> | 5.8 · 10 <sup>-3</sup>   | 5.8 · 10 <sup>-3</sup> + x  |
| consumate/prodotte | 2.16 · 10 <sup>-3</sup> | -2.16 · 10 <sup>-3</sup> | -2.16 · 10 <sup>-3</sup>    |
| equilibrio         | 1.56 · 10 <sup>-2</sup> | 3.64 · 10 <sup>-3</sup>  | 3.64 · 10 <sup>-3</sup> + x |

$$K_c = 1.25 \cdot 10^{-3} = \frac{1.82 \cdot 10^{-3} \cdot \left(1.82 \cdot 10^{-3} + \frac{x}{2}\right)}{7.8 \cdot 10^{-3}}$$

x = 7.1 · 10<sup>-3</sup> moli di Cl<sub>2</sub> da aggiungere

$$g = n \cdot PM = 7.1 \cdot 10^{-3} \cdot 70.8 = 0.503g$$

### Esercizio per casa 3

1 mole di H<sub>2</sub> e 1 mole di I<sub>2</sub> sono introdotte in un recipiente di 1l. In queste condizioni la costante di equilibrio della reazione  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  è 50. Calcolare la concentrazione delle tre specie all'equilibrio.

| Moli               | H <sub>2</sub> | I <sub>2</sub> | HI  |
|--------------------|----------------|----------------|-----|
| iniziali           | 1              | 1              | 0   |
| consumate/prodotte | -x             | -x             | +2x |
| equilibrio         | 1-x            | 1-x            | 2x  |

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)(1-x)} = 50$$

$$4x^2 = 50(1 - 2x + x^2)$$

$$46x^2 - 100x + 50 = 0$$

$$x = \frac{100 \pm \sqrt{10000 - 9200}}{92}$$

$$x_1 = 1.39$$

$$x_2 = 0.77$$

$$[H_2] = 1 - 0.77 = 0.23M$$

$$[I_2] = 1 - 0.77 = 0.23M$$

$$[HI] = 2 \cdot 0.77 = 1.54M$$