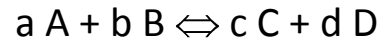


## Velocità di reazione ed equilibrio



$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [A]^a [B]^b$$

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [C]^c [D]^d$$

All'equilibrio la reazione **non è statica**, ma le velocità della reazione diretta e di quella inversa sono uguali:

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$$

$$k_{\rightarrow} [A]^a [B]^b = k_{\leftarrow} [C]^c [D]^d$$

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = K_c$$

### Termodinamica e Cinetica

l'analisi termodinamica di una reazione ci permette di prevedere la sua **spontaneità**.

l'analisi cinetica di una reazione ci permette di valutare la **velocità** con cui i reagenti si trasformano nei prodotti.

**Una reazione favorita termodinamicamente può non avvenire in realtà se la sua velocità è troppo bassa.** (Es: trasformazione diamante → grafite)

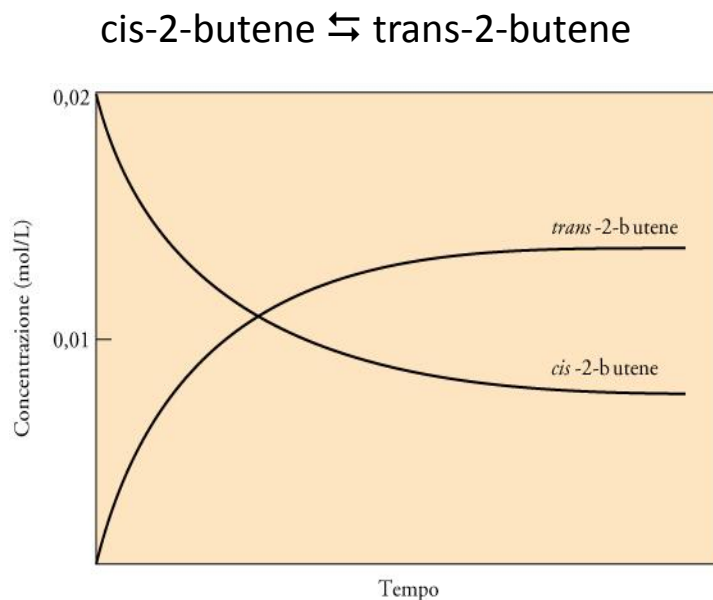
In ogni caso la reazione potrebbe avvenire utilizzando un catalizzatore, ma se una reazione è termodinamicamente sfavorita non è possibile in nessun modo farla avvenire.

## EQUILIBRIO CHIMICO

In una reazione chimica completa (di non equilibrio) alla fine della reazione almeno uno dei reagenti si è consumato completamente.

Se alla fine di una reazione rimangono quantità apprezzabili dei reagenti allora la reazione è detta di equilibrio.

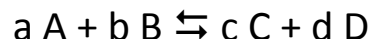
Es.:



Una volta raggiunta la condizione di equilibrio la composizione del sistema non ha più tendenza a modificarsi.

Gli equilibri chimici hanno tutti un carattere dinamico, cioè la reazione diretta e quella inversa si svolgono contemporaneamente alla stessa velocità.

Gli equilibri chimici sono descritti da una costante detta *costante di equilibrio*,  $K_c$ :



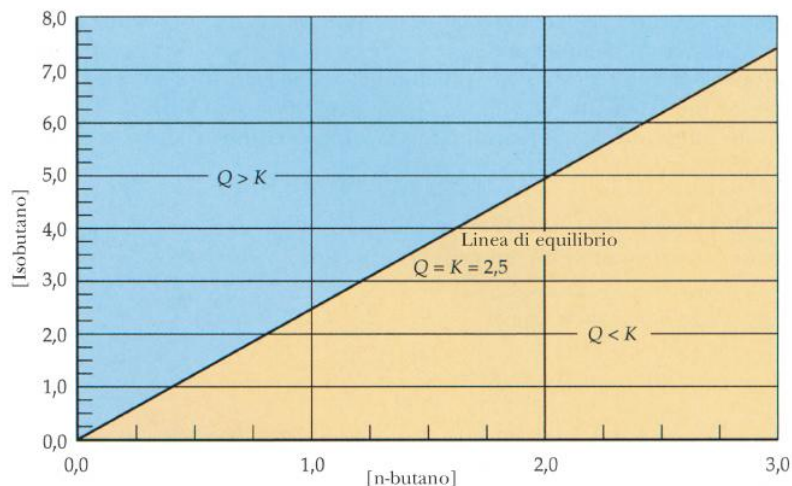
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

**IMPORTANTE:** Le concentrazioni che compaiono nell'espressione della costante di equilibrio sono le concentrazioni delle specie chimiche una volta raggiunto l'equilibrio.

Per *quoziente di reazione*,  $Q$ , si intende invece il rapporto tra le concentrazioni prodotti/reagenti in condizioni diverse da quelle di equilibrio.

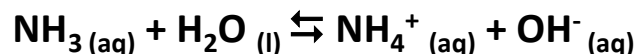
In altre parole, all'equilibrio  $Q = K_c$ .

Figura 16.6 Diagramma nel piano delle concentrazioni di butano e isobutano del quoziente di reazione  $Q = [\text{isobutano}]/[\text{butano}]$  per la reazione di equilibrio butano  $\rightleftharpoons$  isobutano (g). Quando  $Q = 2,5$  (valore della costante di equilibrio  $K$ ) il quoziente corrisponde alla condizione di equilibrio. Se  $Q < K$  (zona in giallo-ocra nel diagramma), il sistema non è in equilibrio e del reagente (butano) tende a trasformarsi in prodotto (isobutano). Se  $Q > K$ , il sistema non è ugualmente in equilibrio, ma, in questo caso, il prodotto tende a trasformarsi nel reagente per raggiungere la condizione di equilibrio.



Quando l'equilibrio è eterogeneo (cioè sono presenti specie chimiche in fasi diverse) nel formulare l'espressione della costante si ignorano i solidi ed i liquidi puri.

Es:



$$K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

se  $K_c$  è *grande* il prodotto delle concentrazioni dei prodotti sarà maggiore del prodotto delle concentrazioni dei reagenti quindi *la reazione sarà spostata verso destra*.

se  $K_c$  è *piccolo* il prodotto delle concentrazioni dei prodotti sarà minore del prodotto delle concentrazioni dei reagenti quindi *la reazione sarà spostata verso sinistra*.

$K_c$  per una data reazione dipende solo dalla temperatura.

## Come reagisce un equilibrio chimico al cambiamento delle condizioni sperimentali ?

**Principio di Le Chatelier:** *perturbando un sistema in equilibrio dinamico, l'equilibrio tende a modificarsi rendendo minimo l'effetto della sollecitazione.*

### 1) aggiunta o rimozione di una specie chimica della reazione

- *se si aggiunge un reagente (o si toglie un prodotto) il sistema reagirà in modo da minimizzare questa aggiunta spostandosi verso destra.*

- *se si aggiunge un prodotto (o si toglie un reagente) il sistema reagirà in modo da minimizzare questa aggiunta spostandosi verso sinistra.*

Es.: butano  $\rightleftharpoons$  isobutano

$$K_c = [\text{isobutano}]/[\text{butano}]$$

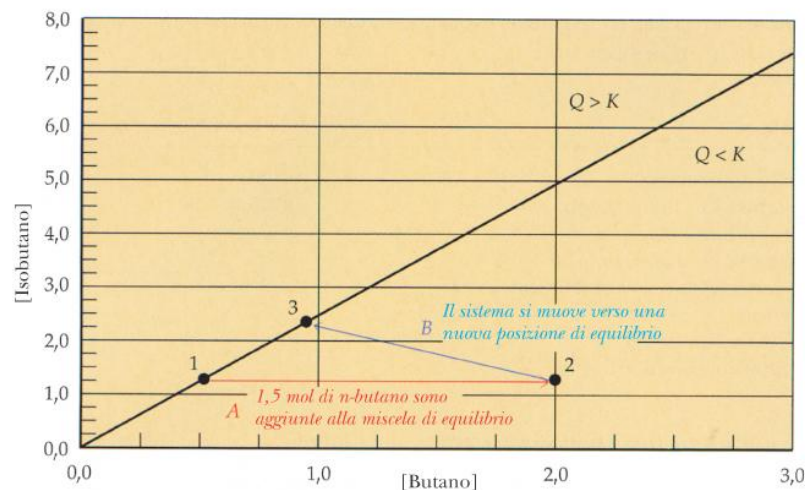


Figura 16.8 Effetto dell'aggiunta di un reagente ad un sistema all'equilibrio. Il sistema butano/isobutano è all'equilibrio con [butano] = 0,50 M e [isobutano] = 1,25 M (punto 1). Se si aggiungono 1,50 mol/L di butano, il sistema si sposta al punto 2 ( $Q < K$ ). L'equilibrio viene ristabilito se il sistema si sposta lungo la linea B verso una nuova condizione di equilibrio (punto 3) in cui [butano] = 0,93 M e [isobutano] = 2,32 M. La linea B ha pendenza -1 perché, nel ristabilire l'equilibrio, per ogni mole di butano consumata si produce una mole di isobutano.

## 2) Effetto del calore

Il calore può essere trattato come se fosse un reagente o un prodotto chimico. Per cui:

se la reazione è **esotermica** si può considerare il *calore come un prodotto* e quindi *un aumento di temperatura sposterà l'equilibrio verso i reagenti, mentre una diminuzione lo sposterà verso i prodotti*.



se la reazione è **endotermica** si può considerare il *calore come un reagente* e quindi *un aumento di temperatura sposterà l'equilibrio verso i prodotti, mentre una diminuzione lo sposterà verso i reagenti*.



Data una reazione chimica di equilibrio il valore di  $K_c$  dipende solo ed esclusivamente dalla Temperatura.

Per cui lo spostamento dell'equilibrio variando la temperatura riflette la variazione di  $K_c$ .

## Costante di equilibrio ed Energia libera

Il valore di  $K_c$  indica se una reazione di equilibrio è spostata verso i reagenti ( $K_c < 1$ ) o verso i prodotti ( $K_c > 1$ ).

Analoghe deduzioni possono essere tratte attraverso un'analisi termodinamica della reazione. ( $\Delta G^0 < 0$  per reazioni che tendono ad avvenire e  $\Delta G^0 > 0$  per reazioni che non tendono ad avvenire).

Quindi  $K_c$  e  $\Delta G^0$  devono essere correlati.

La relazione è:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

Per cui quando  $K_c > 1 \Rightarrow \Delta G^0 < 0$  e quando  $K_c < 1 \Rightarrow \Delta G^0 > 0$

### **3) Effetto della pressione totale**

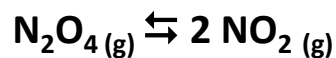
**Secondo il Principio di Le Chatelier la variazione della pressione totale perturba una reazione chimica di equilibrio solo se:**

- la reazione coinvolge almeno una specie chimica allo stato gassoso e**
- esiste una differenza nel numero di moli tra i reagenti ed i prodotti in fase gassosa.**

**Se la reazione determina un aumento nel numero di moli delle specie gassose verrà favorita da un abbassamento della pressione totale del sistema.**

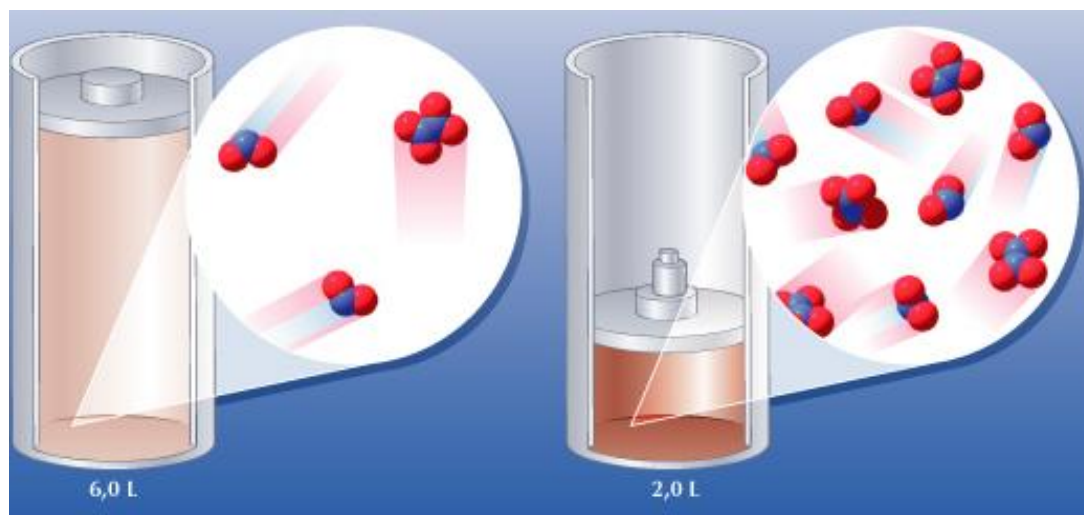
**Viceversa se la reazione provoca una diminuzione nel numero di moli delle specie gassose verrà favorita da un aumento della pressione totale del sistema.**

Es:



Aumentando  $P_{\text{tot}}$  l'equilibrio si sposta verso sinistra

Reazioni di equilibrio che coinvolgono tutte specie chimiche allo stato gassoso possono essere descritti da una costante di equilibrio nella quale le concentrazioni molari sono sostituite dalle pressioni parziali (in atm) delle specie all'equilibrio.



**Es.:**



$$K_c = [\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4]$$

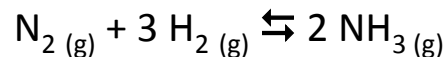
$$K_p = (P_{\text{NO}_2})^2 / (P_{\text{N}_2\text{O}_4})$$

**La relazione che lega  $K_c$  e  $K_p$  è la seguente:**

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

**dove  $\Delta n$  indica la differenza tra la somma dei coefficienti dei prodotti gassosi e quella dei reagenti gassosi (nell'esempio sopra  $\Delta n = 1$ )**

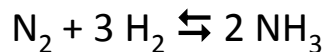
**Un esempio di come si può sfruttare in pratica il principio di Le Chatelier: sintesi dell'ammoniaca (processo Haber-Bosch, premi Nobel 1918 e 1931)**



**Reaz. esotermica ( $\Delta H^0 = -92.2 \text{ kJ}$ ) per cui e' favorita dalle basse temperature, ma in questo modo diventa troppo lenta => catalizzatore.**

**Il catalizzatore però non influenza l'equilibrio!! Esso è capace di accelerare il raggiungimento dell'equilibrio, ma non ha alcun effetto sulla composizione all'equilibrio (non influenza  $K_c$ ).**

**Per aumentare la resa della reazione, che coinvolge sostanze gassose, si può agire sulla *pressione totale*.**



**Si passa da 4 moli nei reagenti a 2 moli nel prodotto. Quindi l'equilibrio si sposterà a destra aumentando la  $P_{\text{tot}}$ .**

**L'equilibrio viene ulteriormente spostato verso il prodotto rimuovendolo per condensazione dall'ambiente di reazione.**

