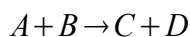


L'EQUILIBRIO CHIMICO

Prendendo in considerazione la reazione:



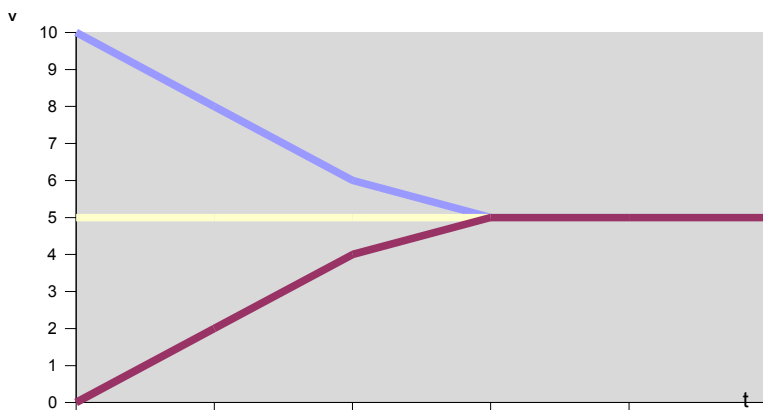
Si può notare che anche C e D una volta formati possono reagire per formare A e B quindi la velocità per quanto riguarda i reagenti è:

$$V_{diretta} = K_{diretta} [A][B]$$

mentre la velocità dei prodotti è:

$$V_{inversa} = K_{inversa} [C][D]$$

Rappresentando graficamente le due velocità si noterà che esse diventeranno uguali ad un determinato tempo t . Esse sono uguali ma ciò non vuol dire che anche le concentrazioni saranno uguali.



$$\text{Linea GIALLA} \rightarrow V_i = V_d$$

$$\text{Linea BLU} \rightarrow V_d$$

$$\text{Linea ROSSA} \rightarrow V_i$$

Confrontando le velocità, mantenendo costante la temperatura, possiamo notare che:

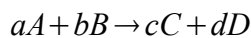
$$V_{diretta} = V_{inversa}$$

$$K_{diretta} [A][B] = K_{inversa} [C][D]$$

$$\frac{K_{diretta}}{K_{inversa}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

ed in particolare, se la temperatura rimane costante, quest'ultimo rapporto non cambia.

Prendiamo in considerazione una reazione generica:

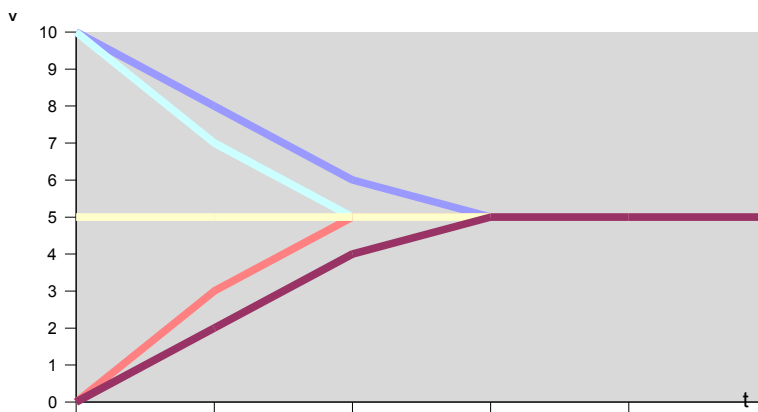


Si ha che:

$$K_{equilibrio} = \frac{k_{diretta}}{K_{inversa}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ovvero il prodotto di due reazioni di verso opposto ma di uguale intensità.

LEGGE DELL'AZIONE DELLA MASSA



A temperatura costante è costante il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e il prodotto delle concentrazioni dei reagenti, ciascuna delle quali elevata al coefficiente stechiometrico dell'equazione chimica corrispondente.

$$\text{Linea GIALLA} \rightarrow V_i = V_d$$

$$\text{Linea BLU} \rightarrow V_d$$

$$\text{Linea ROSSA} \rightarrow V_i$$

$$\text{Linea CELESTE} \rightarrow V_d \text{ con catalizzatore}$$

$$\text{Linea ROSSO CHIARO} \rightarrow V_i \text{ con catalizzatore}$$

$$K_{\text{diretta}} = A_{\text{diretta}} \cdot e^{-\frac{Ea'}{R \cdot T}}$$

$$K_{\text{inversa}} = A_{\text{inversa}} \cdot e^{-\frac{Ea''}{R \cdot T}}$$

$$K_{\text{equilibrio}} = \frac{A_{\text{diretta}} \cdot e^{-\frac{Ea'}{R \cdot T}}}{A_{\text{inversa}} \cdot e^{-\frac{Ea''}{R \cdot T}}}$$

Essendo $\frac{A_{\text{diretta}}}{A_{\text{inversa}}}$ costante, la sostituiamo con la lettera B:

$$\frac{A_{\text{diretta}}}{A_{\text{inversa}}} = B$$

ottendendo:

$$K_{\text{equilibrio}} = B \cdot e^{\left(-\frac{Ea'}{R \cdot T} + \frac{Ea''}{R \cdot T}\right)}$$

$$K_{\text{equilibrio}} = B \cdot e^{-\frac{Ea' - Ea''}{R \cdot T}}$$

$$K_{\text{equilibrio}} = B \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R \cdot T}}$$

Analizziamo il ΔH di questa equazione:

$$\Delta H > 0$$

Si ha a che fare con una reazione endotermica e quindi, se aumenta la temperatura, anche K aumenta, spostando l'equilibrio verso i prodotti.

$$\Delta H < 0$$

Si ha a che fare con una reazione esotermica e quindi, se aumenta la temperatura, la K diminuisce, spostando l'equilibrio verso i reagenti.

Concludendo, l'effetto dell'aumento della temperatura su un sistema in equilibrio ha l'effetto di aumentare la costante di equilibrio e cioè di spostare il sistema verso l'aumento delle concentrazioni dei prodotti se la reazione è endotermica; avviene il contrario in caso di reazione esotermica.

LEGGE DI DALTON SUI MISCUGLI GASSOSI

Immaginiamo di avere un contenitore di un determinato volume ed a una determinata temperatura nel quale dobbiamo introdurre dell'idrogeno (H₂), dell'ossigeno (O₂) e dell'azoto (N₂). Se inseriamo prima l'idrogeno, sappiamo sicuramente che la sua pressione sarà:

$$P_H = \frac{n_H \cdot R \cdot T}{V}$$

da cui si nota che la pressione dipende, a parità di temperatura e volume, dal numero di moli dell'idrogeno. Allo stesso modo, le pressioni determinate dalla presenza delle moli dell'ossigeno e dell'azoto presenti nello stesso volume saranno:

$$P_O = \frac{n_O \cdot R \cdot T}{V}$$

e:

$$P_N = \frac{n_N \cdot R \cdot T}{V}$$

Tali pressioni vengono definite "Pressioni parziali dei componenti nella miscela". La pressione totale sarà:

$$P_T = P_H + P_O + P_N$$

Quest'ultima, secondo la legge dei gas è anche espressa dalla:

$$P_T = \frac{\sum_i n_i \cdot R \cdot T}{V}$$

Dove con $\sum_i n_i$ si intende la somma delle moli di tutti i componenti della miscela.

Facendo il rapporto tra la pressione parziale dell'idrogeno e la pressione totale della miscela otteniamo:

$$\frac{P_H \cdot V}{P_T \cdot V} = \frac{n_H \cdot R \cdot T}{\sum_i n_i \cdot R \cdot T}$$

Da cui, semplificando V, R e T si arriva alla relazione:

$$\frac{P_H}{P_T} = \frac{n_H}{\sum_i n_i}$$

ovvero: il rapporto fra la pressione dell'idrogeno e quella totale della miscela è uguale alla frazione molare cioè, il rapporto tra le moli di una sostanza e la somma delle moli delle sostanze della miscela. Tale rapporto è:

$$\frac{P_H}{P_T} = \chi_H$$

che, generalizzato diventa:

$$\frac{P_i}{P_T} = \chi_i$$

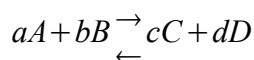
Da cui si ricava l'espressione della Legge di Dalton sulle miscele gassose:

$$P_i = P_T \cdot \chi_i$$

"La pressione di un componente di una miscela è uguale alla pressione totale della miscela stessa per la frazione molare di quel componente".

PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE

Prendendo in esame la reazione:



Sappiamo che:

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

dove K_c è la costante di equilibrio espressa in funzione delle concentrazioni

Analizziamo il K di questa equazione:

$$K < 1$$

L'equilibrio è spostato verso i reagenti

$$K > 1$$

L'equilibrio è spostato verso i prodotti

Cosa succede se disturbiamo l'equilibrio variando uno o più parametri che lo influenzano? Ad esempio, se nel nostro reattore immaginario cambiamo la concentrazione di uno dei reagenti, ad esempio del reagente A, quali sono le conseguenze sull'equilibrio?

L'aumento della concentrazione del reagente A, favorisce inizialmente la velocità della reazione diretta, distruggendo l'equilibrio pre esistente e causando un aumento della concentrazione dei prodotti di reazione C e D e una diminuzione dell'altro reagente B. Le concentrazioni di tutte le sostanze cambiano in modo che la K_c permanga nel valore iniziale. Il sistema, così, perviene ad una nuova posizione dell'equilibrio. Anche una variazione di temperatura produce lo spostamento dell'equilibrio ma, a differenza della variazione di altri parametri fisici, causa anche una variazione del valore della costante di equilibrio. Si osserva che, per reazioni endotermiche un aumento di temperatura sposta l'equilibrio verso i prodotti di reazione al contrario, per reazioni esotermiche, l'aumento di T produce uno spostamento verso i reagenti. Questo comportamento è spiegabile se si considera la legge di dipendenza della K_c dalla temperatura:

$$K_{equilibrio} = B \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R \cdot T}}$$

In conclusione, quando un sistema in equilibrio viene perturbato da una variazione di una grandezza fisica che influenza l'equilibrio stesso, il sistema risponde a tale variazione opponendosi alla stessa.

Nell'esempio su visto, se si aumenta la concentrazione di un reagente (A), il sistema risponde a tale aumento in modo da ridurre il più possibile l'entità di tale aumento. Poiché la costante di equilibrio dipende solo dalla temperatura e quindi deve rimanere costante, l'aumento della concentrazione del reagente ha come effetto finale lo spostamento dell'equilibrio verso i prodotti.

Se consideriamo equilibri in fase gassosa, spesso più che la concentrazione dei composti che partecipano alla reazione, sono utilizzate le loro pressioni parziali. Perciò è utile in tali casi esprimere la K_e in funzione delle pressioni parziali:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

E' quindi importante ricavare la relazione tra la K_c e K_p appena definita.

Sappiamo che la concentrazione è espressa in numero di moli al litro, ovvero:

$$[C] = \frac{n_C}{V} \quad [D] = \frac{n_D}{V} \quad [A] = \frac{n_A}{V} \quad [B] = \frac{n_B}{V}$$

ed inoltre, se A, B, C e D sono dei gas, allora ad esempio per C:

$$P_C = \frac{n_C \cdot R \cdot T}{V}$$

da cui, poichè:

$$\frac{n_C}{V} = [C]$$

otteniamo:

$$\frac{P_C}{R \cdot T} = [C]$$

Possiamo quindi scrivere la costante di equilibrio riferita alle concentrazioni, con l'ultima relazione trovata:

$$K_C = \frac{\left(\frac{P_C}{R \cdot T}\right)^c \cdot \left(\frac{P_D}{R \cdot T}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{R \cdot T}\right)^a \cdot \left(\frac{P_B}{R \cdot T}\right)^b} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{(R \cdot T)^c \cdot (R \cdot T)^d} \cdot \frac{(R \cdot T)^a \cdot (R \cdot T)^b}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{(R \cdot T)^{c+d}} \cdot \frac{(R \cdot T)^{a+b}}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

da cui:

$$K_C = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \cdot \frac{(R \cdot T)^{a+b}}{(R \cdot T)^{c+d}} = K_p \cdot (R \cdot T)^{[(a+b)-(c+d)]}$$

Per semplificare, si chiama:

$$\Delta \nu = [(a+b) - (c+d)]$$

ottenendo così:

$$K_C = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta \nu}$$

da cui:

$$K_p = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta \nu}$$

Si può anche definire la K_x in funzione delle frazioni molari dei componenti:

$$K_x = \frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b}$$

La relazione tra K_X e la K_P si ricava considerando la legge di Dalton:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Ma, sapendo che:

$$P_i = \chi_i \cdot P_T$$

otteniamo:

$$K_P = \frac{(\chi_C \cdot P_T)^c \cdot (\chi_D \cdot P_T)^d}{(\chi_A \cdot P_T)^a \cdot (\chi_B \cdot P_T)^b} = \frac{\chi_C^c \cdot P_T^c \cdot \chi_D^d \cdot P_T^d}{\chi_A^a \cdot P_T^a \cdot \chi_B^b \cdot P_T^b} = \frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b} \cdot \frac{P_T^c \cdot P_T^d}{P_T^a \cdot P_T^b} = K_X \cdot P_T^{[(c+d)-(a+b)]}$$

e, infine, chiamando:

$$\Delta \nu = [(c+d) - (a+b)]$$

otteniamo:

$$K_P = K_X \cdot P_T^{\Delta \nu}$$

Se infine vogliamo trovare la relazione fra K_C e K_X , allora:

$$K_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta \nu}$$

Sapendo che:

$$K_P = K_X \cdot P_T^{\Delta \nu}$$

e, uguagliando i secondi membri:

$$K_X \cdot P_T^{\Delta \nu} = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta \nu}$$

si ha:

$$K_X = K_C \cdot \left(\frac{R \cdot T}{P_T} \right)^{\Delta \nu}$$