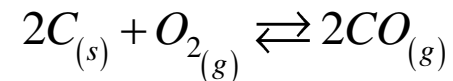


Equilibri chimici omogenei ed eterogenei

- Fase: porzione di un sistema che presenta stato fisico e composizione chimica uniformi
- Fase: una porzione omogenea di un sistema, delimitata da una superficie di separazione fisicamente definita
- **equilibri in fase omogenea** quando tutte le specie chimiche coinvolte nella reazione sono presenti in un'unica fase
- **equilibri in fase eterogenea** quando almeno una delle specie chimiche coinvolte nella reazione si trova in una fase diversa dalle altre
- nella relazione di equilibrio compaiono solo le concentrazioni delle specie chimiche allo stato gassoso e i soluti

Della polvere di grafite solida reagisce con dell'ossigeno gassoso per ottenere dell'ossido di carbonio, secondo la reazione



Scrivere la relazione della relativa costante di equilibrio.

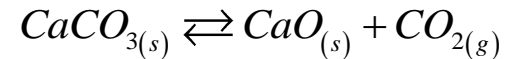
La relazione di equilibrio risulta essere

$$k' = \frac{[CO]^2}{[C]^2 [O_2]}$$

poiché però la concentrazione del carbonio solido è una costante si avrà

$$k = k' \cdot [C]^2 = \frac{[CO]^2}{[O_2]}$$

A 1200°K il carbonato di calcio si decompone in ossido di calcio e anidride carbonica con una $k_p = 4.5$ secondo la reazione:



Dopo aver introdotto 80 g di carbonato in un recipiente di 10 L a 1200°K , calcolare la pressione prodotta dall'anidride carbonica e la massa non decomposta del carbonato all'equilibrio.

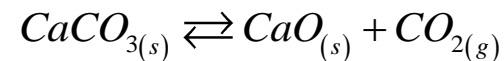
sia il carbonato che l'ossido di calcio sono solidi

$$k_p = (P_{CO_2}) = 4.5$$

La pressione esercitata dall'anidride carbonica all'equilibrio è dunque di 4.5 atm

Calcoliamo ora quante moli di anidride carbonica devono essere presenti in un recipiente di 10 litri a 1200°K per produrre una pressione di 4.5 atm

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{4.5 \cdot 10}{0.082 \cdot 1200} = 0.46 \text{ moli}$$



1:1:1

0.46:0.46:0.46

p.m. $CaCO_3 = 100 \text{ g/mol}$

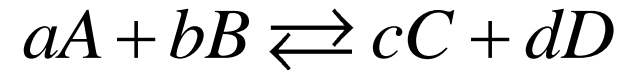
$$P_g = n \cdot P_M = 0.46 \cdot 100 = 46g$$

Non reagiranno, all'equilibrio, $(80 - 46) = 34$ grammi di $CaCO_3$

Il principio di Le Chatelier

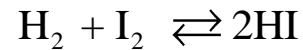
- analisi dei fattori che possono influire sull'equilibrio
 - prevedere lo spostamento di un equilibrio per effetto di sollecitazioni esterne (variazione di concentrazione, pressione o temperatura)
 - tendenza del sistema a mantenere inalterato l'equilibrio minimizzando l'effetto delle perturbazioni (K_{eq} rimane invariata)
-
- se un equilibrio chimico viene sottoposto ad un'azione perturbatrice esterna, l'equilibrio si sposterà, facendo variare le concentrazioni di equilibrio delle specie chimiche, in modo tale da rendere minimi gli effetti della perturbazione

Effetto della variazione delle concentrazioni



se aumentiamo la concentrazione di una specie chimica l'equilibrio si sposterà dalla parte opposta, se invece diminuiamo la concentrazione di una specie chimica l'equilibrio si sposterà verso il lato della reazione in cui è presente la specie la cui concentrazione è diminuita

Introduciamo 2 moli di H₂ e 0.8 moli di I₂ in un recipiente di 1.6 litri e portiamo la temperatura a 763°K per produrre la reazione



sapendo che a 763°K la $k_C = 46$ si vuole sapere quanto acido iodidrico si forma

$$[HI]_{eq} = 2X = 0.95 \text{ mol/l}$$

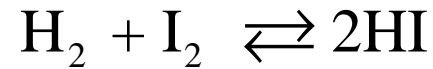
introduciamo non 0.8 moli, ma 1.2 moli di I₂

$$[H_2] = \frac{2}{1.6} = 1.25 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[I_2] = \frac{1.2}{1.6} = 0.75 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{2}{1.6} = 1.25 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{1.2}{1.6} = 0.75 \text{ mol L}^{-1}$$



	concentrazioni iniziali	concentrazioni all'equilibrio
H_2	1.25 mol/l	1.25 - X mol/l
I_2	0.75 mol/l	0.75 - X mol/l
HI	0 mol/l	2X mol/l

Utilizziamo ora i valori delle concentrazioni di equilibrio, espresse in funzione di X, all'interno delle legge di azione di massa

$$k_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \quad 46 = \frac{(2X)^2}{(1.25 - X)(0.75 - X)} \quad X = 0.68$$

La concentrazione di equilibrio dell'acido iodidrico sarà pertanto pari a:

$$[\text{HI}]_{eq} = 2X = 1.36 \text{ mol/l}$$

maggiore delle 0.95 mol/l che rappresentava la concentrazione di equilibrio nelle precedenti condizioni

- l'equilibrio si è spostato verso destra per diminuire la concentrazione del reagente I_2 che era stata aumentata

$$k_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

- matematicamente, essendo K_c costante, all'aumentare del denominatore deve seguire un aumento corrispondente del numeratore

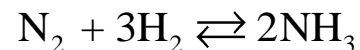
per spostare la reazione verso i prodotti di reazione si possono:

- eliminare continuamente i prodotti di reazione mentre si formano
- usare un eccesso di un reagente sugli altri

Effetto della variazione della pressione

- reazioni che decorrono in fase gassosa → liquidi e solidi sono praticamente incompressibili
- l'equilibrio si sposterà in modo da ridurre il numero complessivo di molecole presenti all'equilibrio (la pressione è infatti direttamente proporzionale al numero di particelle presenti) e quindi verso il lato della reazione in cui è complessivamente minore il numero di moli gassose
- risentono di variazioni di pressione solo le reazioni gassose in cui il numero totale di moli dei reagenti è diverso dal numero totale di moli dei prodotti di reazione
- se il numero di moli gassose dei reagenti è uguale al numero di moli gassose dei prodotti l'equilibrio risulta indifferente ad un cambiamento di pressione

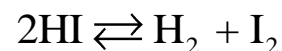
AUMENTO DI PRESSIONE



spostamento verso destra

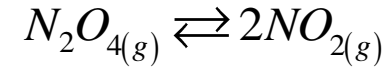


spostamento verso sinistra



indifferente

In un recipiente di 10 litri vengono introdotte 0.8 moli di N_2O_4 . Alla temperatura di $299^\circ K$ si stabilisce il seguente equilibrio

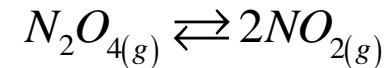


la cui costante alla suddetta temperatura è $k_p = 0.172$. Calcolare come varia la concentrazione di equilibrio del biossido di azoto dopo aver portato il volume del recipiente da 10 litri a 2 litri, mantenendo costante la temperatura.

Calcoliamo la pressione iniziale dell'ipoazotide

$$P_{N_2O_4} = \frac{nRT}{V} = \frac{0.8 \cdot 0.082 \cdot 299}{10} = 1.96 \text{ atm}$$

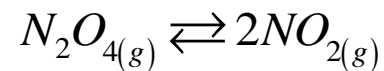
Calcoliamo ora la pressione di equilibrio del biossido di azoto



1:2

ricordando che le variazioni di pressione sono direttamente proporzionali alle variazioni nel numero di moli

	Pressione iniziale	Pressione di equilibrio
N_2O_4	1.96	$1.96 - X$
NO_2	0	$2X$



$$k_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}$$

	Pressione iniziale	Pressione di equilibrio
N ₂ O ₄	1.96	1.96 - X
NO ₂	0	2X

$$0.172 = \frac{(2X)^2}{1.96 - X}$$

$$X = 0.27 \text{ atm}$$

La pressione parziale delle specie chimiche all'equilibrio è dunque pari a

$$P_{NO_2} = 2X = 0.54 \text{ atm}$$

$$P_{N_2O_4} = 1.96 - X = 1.69 \text{ atm}$$

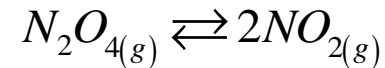
la pressione dell'ipozotite è all'equilibrio circa 3 volte maggiore di quella del biossido di azoto

portiamo ora il volume da 10 a 2 litri → aumento della pressione esercitata sulla miscela gassosa (legge di Boyle)

la nuova pressione iniziale per l'ipozotite sarà ora pari a:

$$P_{N_2O_4} = \frac{nRT}{V} = \frac{0.8 \cdot 0.082 \cdot 299}{2} = 9.81 \text{ atm}$$

L'equazione di equilibrio diventa



$$k_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} \qquad 0.172 = \frac{(2X)^2}{9.81 - X} \qquad X = 0.63$$

le nuove pressioni di equilibrio saranno

$$P_{NO_2} = 2X = 1.26 \text{ atm}$$

$$P_{N_2O_4} = 9.81 - 0.63 = 9.18 \text{ atm}$$

dopo aver compresso la miscela gassosa la pressione dell'ipozotite è ora circa 7 volte maggiore di quella del biossido

l'equilibrio si è spostato verso sinistra → minore numero di moli