

Equilibrio Chimico

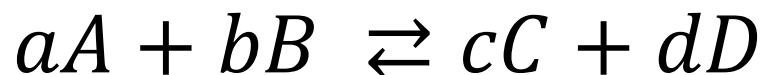
Simone Meloni



University
of Ferrara

Department
of Chemical and
Pharmaceutical Sciences

Costante di equilibrio: definizione



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

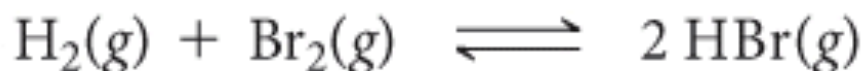
Prodotti

Reagenti

Legge di azione di massa

Rapporto delle concentrazione dei prodotti e dei reagenti elevate ad una potenza pari ai propri coefficienti stechiometrici

Significato (qualitativo) della costante di equilibrio



$$k = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2][\text{Br}_2]} = 1.9 \cdot 10^{19}$$

$$[\text{HBr}] = \sqrt{1.9 \cdot 10^{19} [\text{H}_2][\text{Br}_2]} \sim 5 \cdot 10^9 \sqrt{[\text{H}_2][\text{Br}_2]}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{Br}_2] \longrightarrow [\text{HBr}] \sim 5 \cdot 10^9 [\text{Reag.}]$$

Significato (qualitativo) della costante di equilibrio



$$k = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = 4.1 \cdot 10^{-31}$$

$$[\text{NO}] = \sqrt{4.1 \cdot 10^{-31} [\text{N}_2][\text{O}_2]} \sim 6 \cdot 10^{-16} \sqrt{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

$$[\text{N}_2] = [\text{O}_2] \quad \longrightarrow \quad [\text{NO}] \sim 6 \cdot 10^{-16} [\text{Reag.}]$$

Calcolo delle concentrazioni di equilibrio

- ...conoscendo tutte le concentrazioni iniziali.

$$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$$

Iniziale	$[\text{N}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{NO}]$
Trasformato	x	x	$-2x$
Equilibrio	$[\text{N}_2] + x$	$[\text{O}_2] + x$	$[\text{NO}] - 2x$

$$k = 4.1 \cdot 10^{-31} = \frac{([\text{NO}] - 2x)^2}{([\text{N}_2] + x)([\text{O}_2] + x)} = \frac{[\text{NO}]^2 - 4x[\text{NO}] + 4x^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2] + x([\text{N}_2] + [\text{O}_2]) + x^2}$$

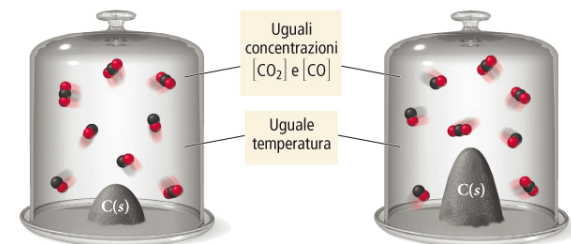
Costante di equilibrio per reazioni in fase gassosa

- Esprimere la costante di equilibrio in funzione della pressione parziale delle varie specie

$$k_p = k_c (RT)^{\Delta n}$$

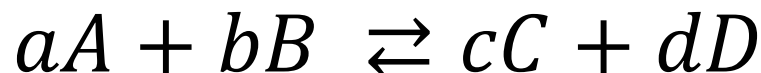
$$k_c = k_p (RT)^{-\Delta n}$$

Equilibrio eterogeneo



$$\left\{ \begin{array}{l} k = \frac{[C][CO_2]}{[CO]^2} \rightarrow k/[C] = \text{cost} = \frac{[CO_2]}{[CO]^2} \\ [C] = \text{cost} \end{array} \right.$$

Quoziente di reazione

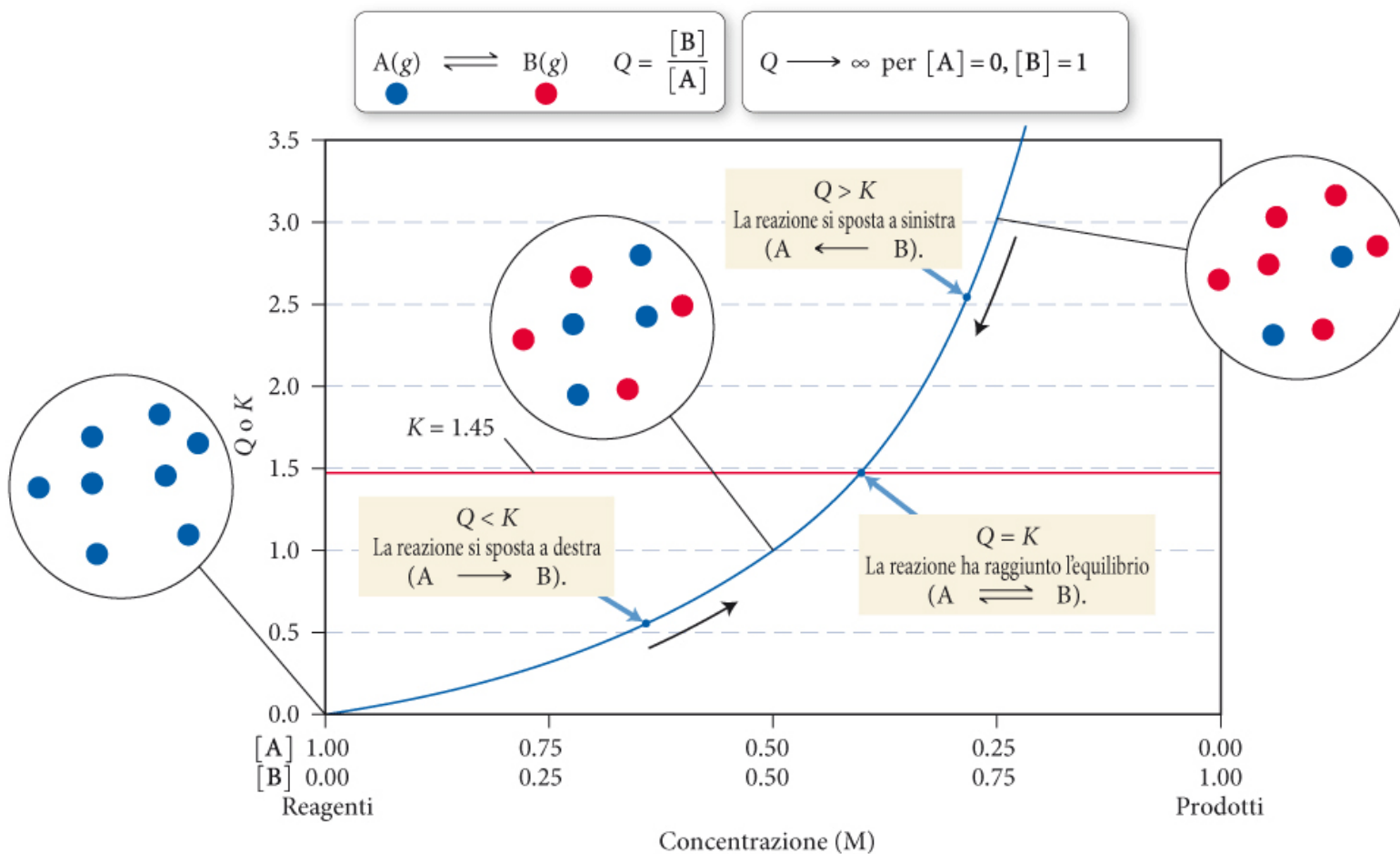


$$k = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} \quad Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- Se $Q > k$ la reazione si **sposterà verso sinistra**
- Se $Q < k$ la reazione si **sposterà verso destra**

Quoziente di reazione

Q, K e la direzione di una reazione



Quoziente di reazione

Q	K	Direzione di reazione prevista
0.55	1.45	verso destra (verso i prodotti)
2.55	1.45	verso sinistra (verso i reagenti)
1.45	1.45	nessun cambiamento (equilibrio)



N. J. Tro
Chimica - II Ed.
EdiSES



University
of Ferrara

Department
of Chemical and
Pharmaceutical Sciences

Quoziente di reazione

Si consideri la seguente reazione e la relativa costante d'equilibrio:



Una miscela di reazione contiene I_2 , Cl_2 e ICl alle pressioni di 0.114 atm (P_{I_2}), 0.102 atm (P_{Cl_2}) e 0.355 atm (P_{ICl}). Verificare se la miscela di reazione si trova all'equilibrio e, in caso contrario, definire la direzione in cui la reazione procede.

RISULTATO

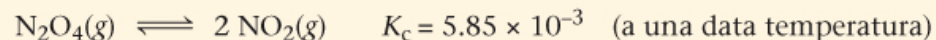
Si calcoli Q per prevedere la direzione in cui la reazione procede.

$$\begin{aligned} Q_p &= \left(\frac{P_{\text{ICl}}^2}{P_{\text{I}_2} P_{\text{Cl}_2}} \right) \\ &= \frac{(0.355)^2}{(0.114)(0.102)} \\ &= 10.8 \end{aligned}$$

Si compari il valore di Q con quello della costante d'equilibrio K .

$Q_p = 10.8$; $K_p = 81.9$
Dato che $Q_p < K$ la reazione non è all'equilibrio e procederà verso la formazione dei prodotti.

ESERCIZIO DI PROVA 15.7 Si consideri la seguente reazione e la sua costante d'equilibrio:



La miscela di reazione contiene $[\text{NO}_2] = 0.0255 \text{ M}$ e $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.0331 \text{ M}$. Si calcoli Q_c e si determini la direzione in cui la reazione procede.

Esercizi riassuntivi

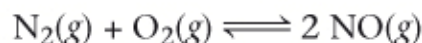
Calcolare le concentrazioni all'equilibrio conoscendo la costante d'equilibrio e le concentrazioni iniziali

Per risolvere questo tipo di problemi, seguire la procedura riportata di seguito.

- 1. Usando come guida la reazione bilanciata, si prepari una tabella ICE che riporti le concentrazioni iniziali dei reagenti e dei prodotti.** Si lasci uno spazio bianco nella riga relativa ai cambiamenti di concentrazione e nella riga relativa alle concentrazioni all'equilibrio.

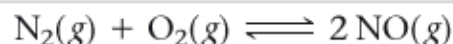
Calcolo delle concentrazioni all'equilibrio conoscendo la costante d'equilibrio e le concentrazioni iniziali

Si consideri la seguente reazione:



$$K_c = 0.10 \text{ (a } 2000 \text{ }^\circ\text{C)}$$

Una miscela di reazione, a 2000 °C, inizialmente contiene $[\text{N}_2] = 0.200 \text{ M}$ e $[\text{O}_2] = 0.200 \text{ M}$. Si calcolino le concentrazioni all'equilibrio dei reagenti e del prodotto alla medesima temperatura.



	$[\text{N}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{NO}]$
Inizio	0.200	0.200	0.00
Camb.			
Equil.			

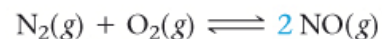
Esercizi riassuntivi

2. Si usino le concentrazioni iniziali per calcolare il quoziente di reazione Q e lo si confronti con K per prevedere la direzione in cui procede la reazione.

$$Q_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{(0.00)^2}{(0.200)(0.200)} = 0$$

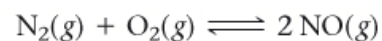
$Q < K$; la reazione procederà verso destra.

3. Si indichi con x il cambiamento di concentrazione di un reagente o di un prodotto di reazione. Si definiscano poi tutte le altre concentrazioni dei reagenti e dei prodotti in funzione di x . Si ricordi che è più semplice indicare con x la variazione di concentrazione del componente della reazione che presenta il più piccolo coefficiente stechiometrico.



	[N ₂]	[O ₂]	[NO]
Inizio	0.200	0.200	0.00
Camb.	-x	-x	+2x
Equil.			

4. Si sommino le concentrazioni di ogni colonna per ottenere le concentrazioni all'equilibrio per ogni reagente e prodotto in funzione delle concentrazioni iniziali e della variabile x .



	[N ₂]	[O ₂]	[NO]
Inizio	0.200	0.200	0.00
Camb.	-x	-x	+2x
Equil.	0.200 - x	0.200 - x	2x

5. Si inseriscano le espressioni delle concentrazioni all'equilibrio ricavate al punto 4 nell'espressione della costante d'equilibrio. Conoscendo il valore della costante d'equilibrio si risolva l'equazione rispetto alla variabile x . In alcuni casi, come per l'Esempio 15.9, è sufficiente calcolare la radice quadrata di entrambi i membri dell'equazione per ricavare facilmente x . In altri casi invece, come nell'Esempio 15.10, l'equazione di secondo grado deve essere risolta nel modo classico per ricavare x . Si ricordi quindi la formula di risoluzione delle equazioni di secondo grado:

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

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

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

$$= \frac{(2x)^2}{(0.200 - x)(0.200 - x)}$$

$$0.10 = \frac{(2x)^2}{(0.200 - x)^2}$$

$$\sqrt{0.10} = \frac{2x}{0.200 - x}$$

$$\sqrt{0.10} (0.200 - x) = 2x$$

$$\sqrt{0.10} (0.200) - \sqrt{0.10} x = 2x$$

$$0.063 = 2x + \sqrt{0.10} x$$

$$0.063 = 2.3x$$

$$x = 0.027$$

6. Si sostituisca x nell'equazione delle concentrazioni all'equilibrio dei reagenti dei prodotti (punto 4) e si calcolino le concentrazioni. Nel caso in cui si debba svolgere l'equazione di secondo grado si scelga tra i due valori di x ricavati quello che fornisce valori fisicamente accettabili per le concentrazioni di reagenti e prodotti. Ad esempio si scarti un valore di x che dà luogo a valori negativi di concentrazione.

$$\begin{aligned}[\text{N}_2] &= 0.200 - 0.027 \\ &= 0.173 \text{ M} \\ [\text{O}_2] &= 0.200 - 0.027 \\ &= 0.173 \text{ M} \\ [\text{NO}] &= 2(0.027) \\ &= 0.054 \text{ M}\end{aligned}$$

7. Si controlli il risultato inserendo nell'espressione della costante d'equilibrio le concentrazioni trovate. Se il procedimento dell'esercizio è corretto, si calcolerà un valore di K identico a quello fornito inizialmente dall'esercizio. Si noti che arrotondamenti di calcolo possono causare differenze nella cifra meno significativa tra la K fornita e quella calcolata.

$$\begin{aligned}K_c &= \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \\ &= \frac{0.054^2}{(0.173)(0.173)} = 0.097\end{aligned}$$

Dato che il valore calcolato per K_c corrisponde a quello dato (a meno di una piccola differenza), la risposta è corretta.

Esercizi riassuntivi

Calcolare le concentrazioni all'equilibrio conoscendo le concentrazioni iniziali di una reazione con una costante d'equilibrio molto piccola

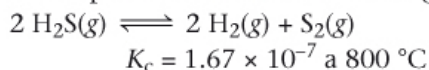
Per risolvere questo tipo di problemi, seguire la procedura indicata di seguito.

1. Usando la reazione bilanciata come guida, preparare una tabella ICE che riporti le concentrazioni iniziali dei reagenti e dei prodotti (in questi esempi, bisogna per prima cosa calcolare la concentrazione di H_2S considerando le moli presenti nel volume del recipiente).

Esempio 15.12

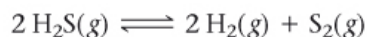
Calcolo delle concentrazioni all'equilibrio conoscendo le concentrazioni iniziali di una reazione con una costante d'equilibrio molto piccola

Si consideri la reazione di decomposizione del solfuro di idrogeno:



Un pallone di reazione del volume di 0.500 L, a 800 °C, inizialmente contiene 0.0125 mol di H_2S . Calcolare le concentrazioni all'equilibrio di H_2 e S_2 .

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{0.0125 \text{ mol}}{0.500 \text{ L}} = 0.0250 \text{ M}$$

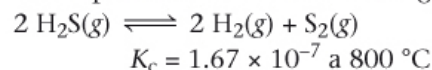


	$[\text{H}_2\text{S}]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{S}_2]$
Inizio	0.0250	0.00	0.00
Camb.			
Equil.			

Esempio 15.13

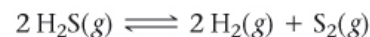
Calcolo delle concentrazioni all'equilibrio conoscendo le concentrazioni iniziali di una reazione con una costante d'equilibrio molto piccola

Si consideri la reazione di decomposizione del solfuro di idrogeno:



Un pallone di reazione del volume di 0.500 L, a 800 °C, inizialmente contiene 1.25×10^{-4} mol di H_2S . Calcolare le concentrazioni all'equilibrio di H_2 e S_2 .

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{1.25 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0.500 \text{ L}}$$
$$= 2.50 \times 10^{-4} \text{ M}$$



	$[\text{H}_2\text{S}]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{S}_2]$
Inizio	2.50×10^{-4}	0.00	0.00
Camb.			
Equil.			

Esercizi riassuntivi

<p>2. Usare le concentrazioni iniziali per calcolare il quoziente di reazione (Q). Confrontare Q con K per prevedere la direzione in cui la reazione procederà.</p>	<p>Dato che $Q = 0$ la reazione procederà verso destra (formazione dei prodotti).</p>	<p>Dato che $Q = 0$ la reazione procederà verso destra (formazione dei prodotti).</p>																																
<p>3. Indicare il cambiamento della concentrazione di uno dei reagenti e dei prodotti con la variabile x. Definire le variazioni delle concentrazioni degli altri reagenti e prodotti rispetto a x.</p>	<p style="text-align: center;">$2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>[H₂S]</th> <th>[H₂]</th> <th>[S₂]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inizio</td> <td>0.0250</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Camb.</td> <td>-2x</td> <td>+2x</td> <td>+x</td> </tr> <tr> <td>Equil.</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		[H ₂ S]	[H ₂]	[S ₂]	Inizio	0.0250	0.00	0.00	Camb.	-2x	+2x	+x	Equil.				<p style="text-align: center;">$2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>[H₂S]</th> <th>[H₂]</th> <th>[S₂]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inizio</td> <td>2.50×10^{-4}</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Camb.</td> <td>-2x</td> <td>+2x</td> <td>+x</td> </tr> <tr> <td>Equil.</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		[H ₂ S]	[H ₂]	[S ₂]	Inizio	2.50×10^{-4}	0.00	0.00	Camb.	-2x	+2x	+x	Equil.			
	[H ₂ S]	[H ₂]	[S ₂]																															
Inizio	0.0250	0.00	0.00																															
Camb.	-2x	+2x	+x																															
Equil.																																		
	[H ₂ S]	[H ₂]	[S ₂]																															
Inizio	2.50×10^{-4}	0.00	0.00																															
Camb.	-2x	+2x	+x																															
Equil.																																		
<p>4. Sommare le concentrazioni di ogni colonna per ciascun reagente e prodotto per determinare le concentrazioni all'equilibrio in funzione delle concentrazioni iniziali e dell'incognita x.</p>	<p style="text-align: center;">$2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>[H₂S]</th> <th>[H₂]</th> <th>[S₂]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inizio</td> <td>0.0250</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Camb.</td> <td>-2x</td> <td>+2x</td> <td>+x</td> </tr> <tr> <td>Equil.</td> <td>$0.0250 - 2x$</td> <td>$2x$</td> <td>x</td> </tr> </tbody> </table>		[H ₂ S]	[H ₂]	[S ₂]	Inizio	0.0250	0.00	0.00	Camb.	-2x	+2x	+x	Equil.	$0.0250 - 2x$	$2x$	x	<p style="text-align: center;">$2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>[H₂S]</th> <th>[H₂]</th> <th>[S₂]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inizio</td> <td>2.50×10^{-4}</td> <td>0.00</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>Camb.</td> <td>-2x</td> <td>+2x</td> <td>+x</td> </tr> <tr> <td>Equil.</td> <td>$2.50 \times 10^{-4} - 2x$</td> <td>$2x$</td> <td>x</td> </tr> </tbody> </table>		[H ₂ S]	[H ₂]	[S ₂]	Inizio	2.50×10^{-4}	0.00	0.00	Camb.	-2x	+2x	+x	Equil.	$2.50 \times 10^{-4} - 2x$	$2x$	x
	[H ₂ S]	[H ₂]	[S ₂]																															
Inizio	0.0250	0.00	0.00																															
Camb.	-2x	+2x	+x																															
Equil.	$0.0250 - 2x$	$2x$	x																															
	[H ₂ S]	[H ₂]	[S ₂]																															
Inizio	2.50×10^{-4}	0.00	0.00																															
Camb.	-2x	+2x	+x																															
Equil.	$2.50 \times 10^{-4} - 2x$	$2x$	x																															



Esercizi riassuntivi

5. Sostituire l'espressioni delle concentrazioni all'equilibrio (punto 4) nell'espressione della costante d'equilibrio. Usare il valore noto della costante d'equilibrio per calcolare la variabile x . In questo caso, l'equazione risultante è di terzo grado e, nonostante le equazioni di terzo grado siano risolvibili, il procedimento matematico non è tra i più semplici. Considerando il piccolo valore della costante d'equilibrio, è possibile affermare che la reazione non procede verso i prodotti in misura significativa e quindi il valore di x è molto piccolo e può essere trascurato quando si trovi coinvolto in una sottrazione o in una addizione con un altro numero, a patto che quest'ultimo non sia dello stesso ordine di grandezza di x .

Controllare la validità dell'approssimazione effettuata, confrontando il valore calcolato di x con il numero al quale x doveva essere sommato o sottratto. Il rapporto dei due numeri deve essere minore di 0.05 (o del 5%) affinché l'approssimazione sia valida. Se l'approssimazione non è valida, si proceda come riportato al punto 5a.

$$K_c = \frac{[H_2]^2[S_2]}{[H_2S]^2}$$

$$= \frac{(2x)^2x}{(0.0250 - 2x)^2}$$

$$1.67 \times 10^{-7} = \frac{4x^3}{(0.0250 - 2x)^2}$$

$$1.67 \times 10^{-7} = \frac{4x^3}{(0.0250 - 2x)^2}$$

x è piccola

$$1.67 \times 10^{-7} = \frac{4x^3}{6.25 \times 10^{-4}}$$

$$6.25 \times 10^{-4}(1.67 \times 10^{-7}) = 4x^3$$

$$x^3 = \frac{6.25 \times 10^{-4}(1.67 \times 10^{-7})}{4}$$

$$x = 2.97 \times 10^{-4}$$

Validità dell'approssimazione:

$$\frac{2.97 \times 10^{-4}}{0.0250} \times 100 = 1.19\%$$

L'approssimazione è valida. Si proceda come riportato al punto 6.

$$K_c = \frac{[H_2]^2[S_2]}{[H_2S]^2}$$

$$= \frac{(2x)^2x}{(2.50 \times 10^{-4} - 2x)^2}$$

$$1.67 \times 10^{-7} = \frac{4x^3}{(2.50 \times 10^{-4} - 2x)^2}$$

$$1.67 \times 10^{-7} = \frac{4x^3}{(2.50 \times 10^{-4} - 2x)^2}$$

x è piccola

$$1.67 \times 10^{-7} = \frac{4x^3}{6.25 \times 10^{-8}}$$

$$6.25 \times 10^{-8}(1.67 \times 10^{-7}) = 4x^3$$

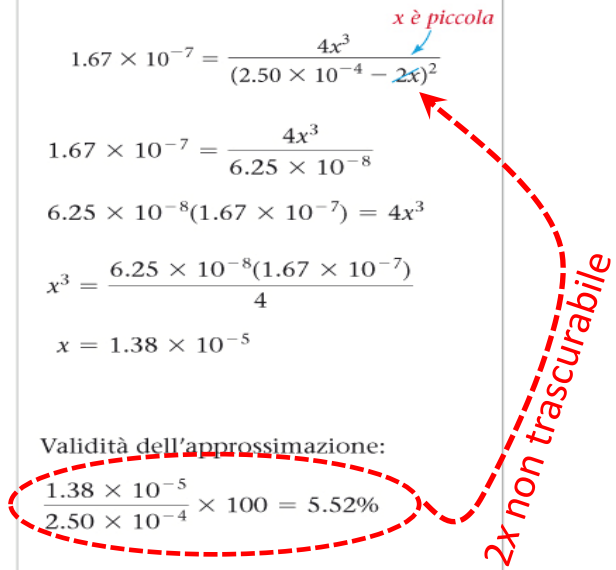
$$x^3 = \frac{6.25 \times 10^{-8}(1.67 \times 10^{-7})}{4}$$

$$x = 1.38 \times 10^{-5}$$

Validità dell'approssimazione:

$$\frac{1.38 \times 10^{-5}}{2.50 \times 10^{-4}} \times 100 = 5.52\%$$

L'approssimazione non è valida perché il rapporto tra il valore di x e la concentrazione iniziale è maggiore del 5%. Si deve procedere come riportato al punto 5a.



Continua alla pagina seguente

Esercizi riassuntivi

Continua

5a. Se l'approssimazione non è valida, si deve o risolvere l'equazione esattamente (a mano o mediante un programma di calcolo) o utilizzare il metodo delle approssimazioni successive. In questo caso, verrà usato il metodo delle approssimazioni successive.

Si sostituisca il valore ottenuto per x al punto 5 nell'equazione di terzo grado solamente nel punto in cui la variabile x era stata trascurata, e quindi si risolva l'equazione. Si continui questa procedura fino a quando il valore di x ottenuto, risolvendo l'equazione, sia uguale a quello che si era introdotto nell'equazione stessa.

$$1.67 \times 10^{-7} = \frac{4x^3}{(2.50 \times 10^{-4} - 2x)^2}$$
$$x = 1.38 \times 10^{-5}$$

$$1.67 \times 10^{-7} = \frac{4x^3}{(2.50 \times 10^{-4} - 2.76 \times 10^{-5})^2}$$
$$x = 1.27 \times 10^{-5}$$

Sostituendo questo valore di x nell'equazione di terzo grado e risolvendola, si ottiene $x = 1.28 \times 10^{-5}$, che è molto vicino al valore 1.27×10^{-5} calcolato precedentemente. Quindi questa è una buona approssimazione del valore di x .

Esercizi riassuntivi

<p>6. Introdurre il valore x nelle espressioni delle concentrazioni all'equilibrio dei reagenti e dei prodotti (punto 4) e calcolare le relative concentrazioni.</p>	$[\text{H}_2\text{S}] = 0.0250 - 2(2.97 \times 10^{-4})$ $= 0.0244 \text{ M}$ $[\text{H}_2] = 2(2.97 \times 10^{-4})$ $= 5.94 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{S}_2] = 2.97 \times 10^{-4} \text{ M}$	$[\text{H}_2\text{S}] = 2.50 \times 10^{-4} - 2(1.28 \times 10^{-5})$ $= 2.24 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{H}_2] = 2(1.28 \times 10^{-5})$ $= 2.56 \times 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{S}_2] = 1.28 \times 10^{-5} \text{ M}$
<p>7. Controllare il risultato sostituendo il valore trovato per x nell'espressione della costante d'equilibrio. Il valore di K così calcolato deve differire dal valore fornito al massimo per un 5% che corrisponde agli arrotondamenti di calcolo effettuati.</p>	$K_c = \frac{(5.94 \times 10^{-4})^2(2.97 \times 10^{-4})}{(0.0244)^2}$ $= 1.76 \times 10^{-7}$ <p>Il valore calcolato di K è sufficientemente vicino a quello dato considerando gli arrotondamenti di calcolo effettuati. Quindi la risposta è corretta.</p>	$K_c = \frac{(2.56 \times 10^{-5})^2(1.28 \times 10^{-5})}{(2.24 \times 10^{-4})^2}$ $= 1.67 \times 10^{-7}$ <p>Il valore calcolato di K è uguale a quello dato. Il valore di x calcolato è quindi corretto.</p>

Legge di azione di Massa

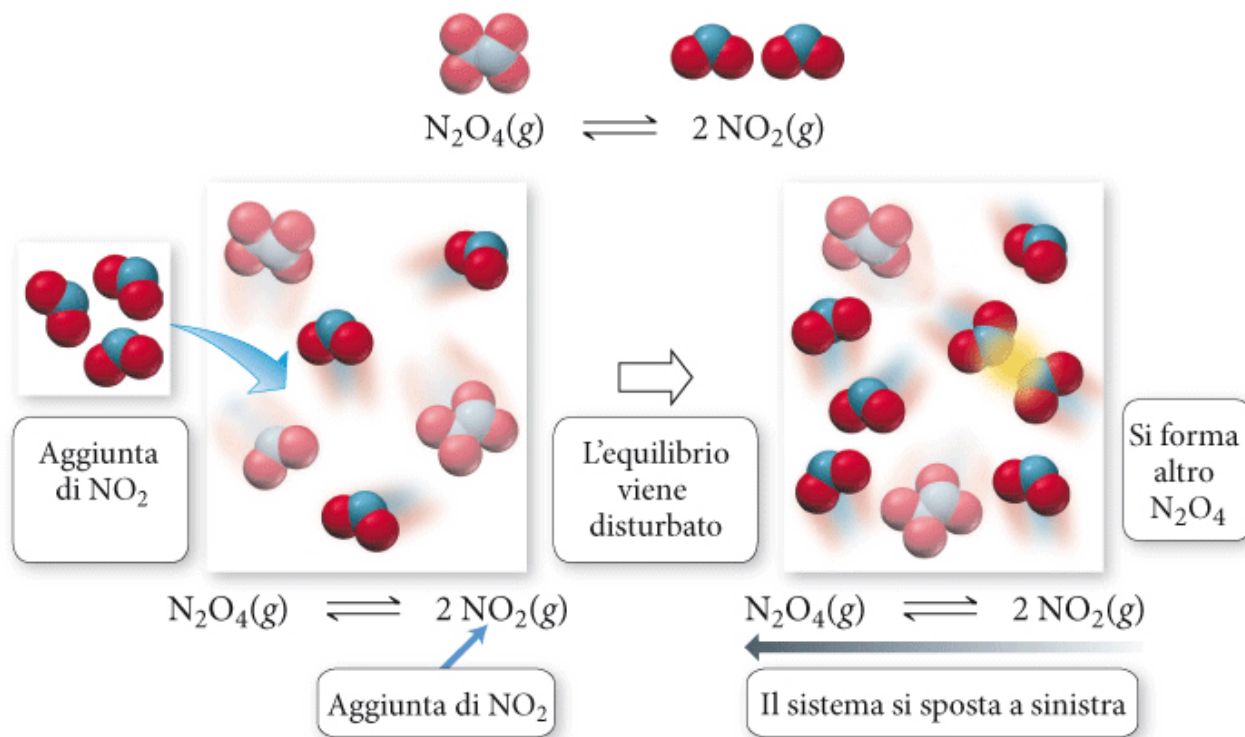
«Ogni sistema in equilibrio chimico, soggetto ad influenza esterna che tenda a cambiare la sua temperatura o la sua *condensazione* – pressione, concentrazione, nel suo complesso o nelle sue parti, sottostarà a modificazioni interne che, se prodotte da sole, porterebbero ad un cambio di temperatura o sua condensazione di segno opposto a quelle prodotte dalle cause esterne» [Le Chatelier, 1884]

...o più semplicemente: ogni perturbazione verrà assorbita dal sistema ristabilendo l'equilibrio



Legge di azione di Massa

Principio di Le Châtelier: effetto della variazione di concentrazione

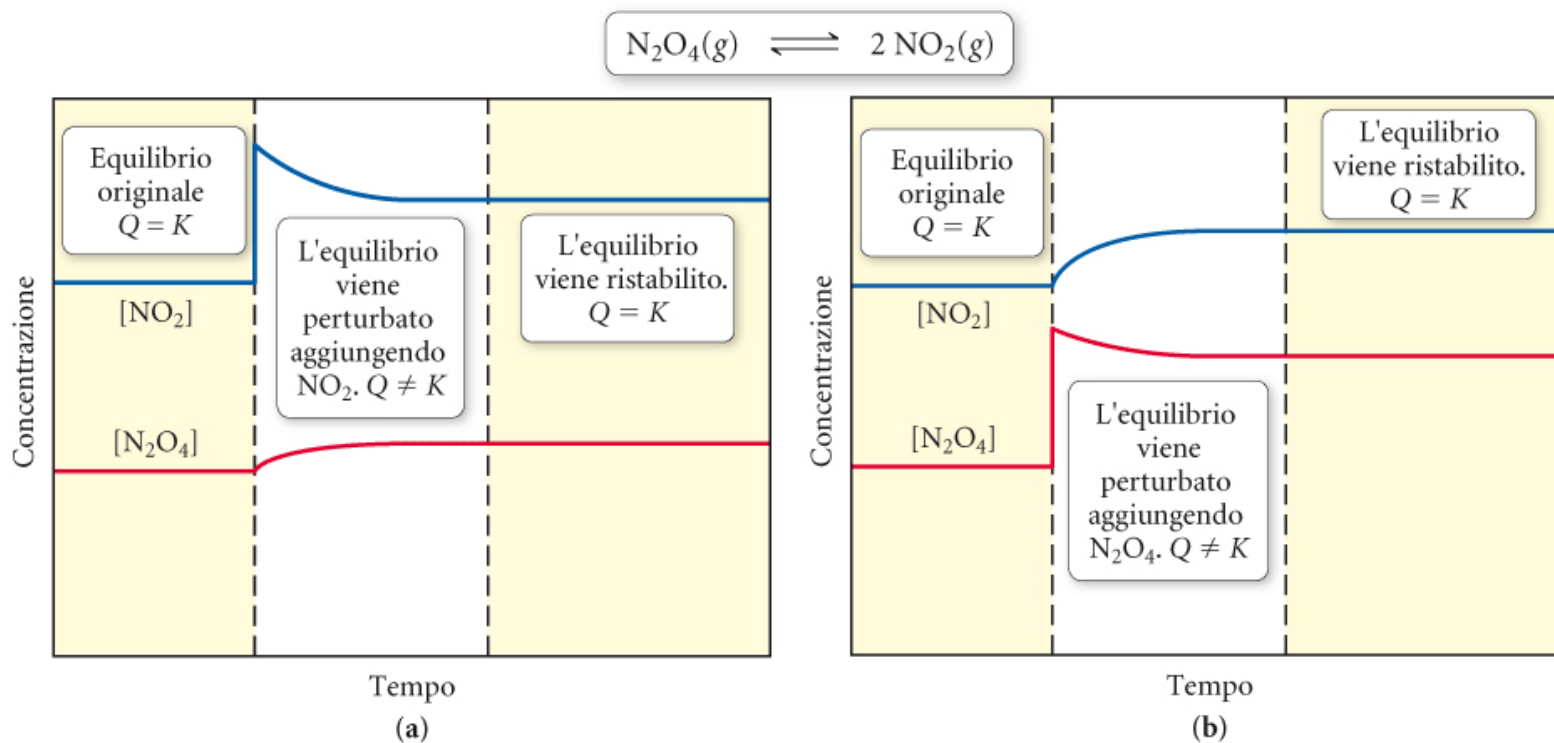


$$Q_0 = k = \frac{[NO_2]_{eq}^2}{[N_2O_4]_{eq}}$$

$$Q_\varepsilon = \frac{([NO_2]_{eq} + \varepsilon)^2}{[N_2O_4]_{eq}} > k$$

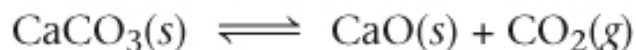
Legge di azione di Massa

Una rappresentazione grafica del principio di Le Châtelier



Legge di azione di Massa

Si consideri la seguente reazione all'equilibrio.

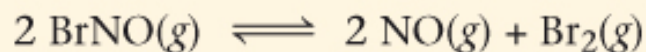


Illustrare l'effetto di un'aggiunta di CO_2 o di CaCO_3 alla miscela di reazione.

RISULTATO

L'aggiunta di CO_2 causa uno spostamento della reazione verso sinistra. Invece, l'aggiunta di CaCO_3 *non* provoca un aumento della sua concentrazione perché il carbonato di calcio è un solido e quindi ha una concentrazione costante, indipendente dalla quantità presente. Quindi, l'aggiunta di CaCO_3 non ha effetto sulla posizione dell'equilibrio. (Si ricordi che, come spiegato nel paragrafo 15.5, i solidi non devono essere inclusi nell'espressione della costante d'equilibrio).

ESERCIZIO DI PROVA 15.14 Si consideri la seguente espressione all'equilibrio:

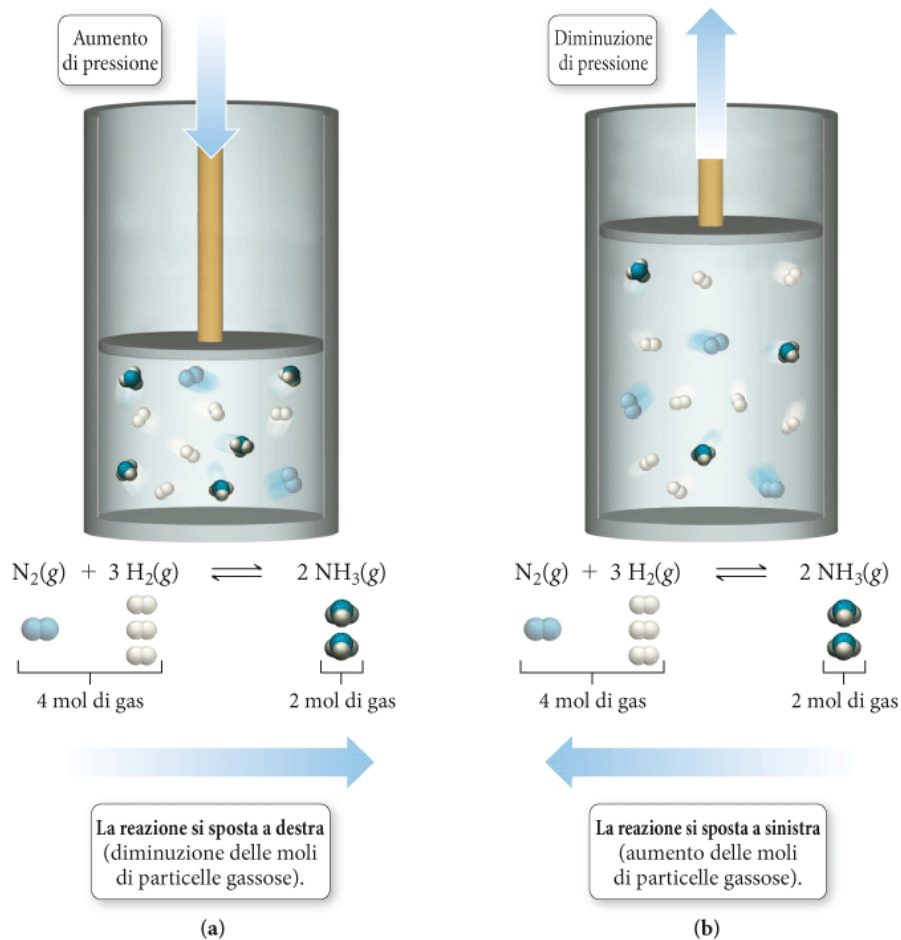


Illustrare l'effetto di un'aggiunta di Br_2 o di BrNO alla miscela di reazione.

Principio di Le Châtelier: casi meno *banali*

Effetto del volume

Principio di Le Châtelier: effetto della variazione di pressione



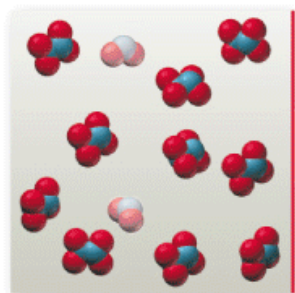
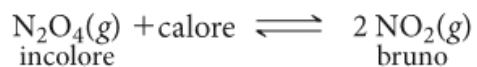
$$Q_0 = k = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

$$Q_{V/2} = \frac{(2P_{NH_3})^2}{2P_{N_2} (2P_{H_2})^3} = \frac{4P_{NH_3}^2}{2P_{N_2} 8P_{H_2}^3} = \frac{1}{4} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{1}{4} k$$

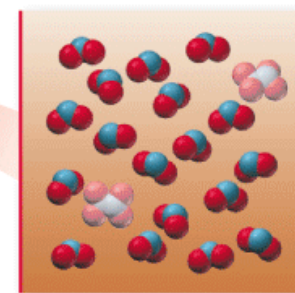
Principio di Le Châtelier: casi meno *banali*

Effetto della temperatura

Principio di Le Châtelier: effetto della variazione di temperatura



Diminuzione della temperatura:
formazione di N_2O_4



Aumento della temperatura:
formazione di NO_2

Principio di Le Châtelier: casi meno *banali*

Effetto della temperatura

