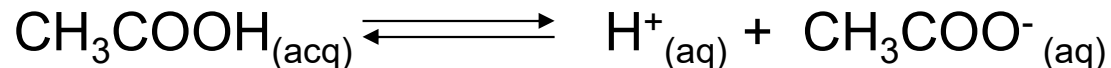


L'Equilibrio chimico

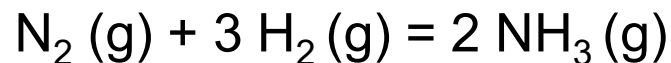
Finora abbiamo quasi sempre dato per scontato che una reazione chimica converta completamente i reagenti nei prodotti.

In realtà ciò non accade sempre e in moltissimi casi la conversione dei reagenti nei prodotti è incompleta. Ad esempio, gli elettroliti deboli, in soluzione acquosa, si dissociano in ioni, ma, a differenza degli elettroliti forti, la loro dissociazione è solo parziale. E' il caso dell'acido acetico che, in soluzione, si dissocia solamente per il 5% secondo:



L'incompletezza di moltissime reazioni chimiche si spiega con la loro reversibilità: cioè, non solo i reagenti si trasformano in prodotti, ma avviene anche il viceversa.

Consideriamo ad esempio la reazione che sta alla base del processo Haber, che rappresenta oggi il principale metodo di produzione dell'ammoniaca:



L'Equilibrio chimico

Se si parte da una miscela stechiometrica di N_2 e H_2 ad una certa temperatura, essi reagiranno per produrre ammoniaca. Tuttavia, appena l'ammoniaca si forma, reagisce a sua volta per ridare N_2 e H_2 . La reazione che porta alla formazione di ammoniaca si dice reazione **diretta**, mentre quella che dall'ammoniaca riporta ai reagenti si dice reazione **inversa**.

All'inizio, quando la concentrazione di N_2 e H_2 è alta e quella di ammoniaca è ancora bassa, la velocità della reazione diretta è maggiore di quella della reazione inversa.

Col trascorrere del tempo, tuttavia, la concentrazione dei reagenti diminuisce e quella del prodotto aumenta: le velocità della reazione diretta e di quella inversa seguono ovviamente lo stesso andamento.

L'Equilibrio chimico

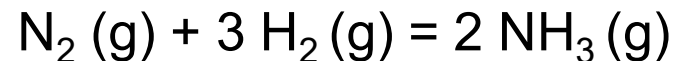
Si arriverà necessariamente al punto in cui la velocità della reazione diretta uguaglia quella della reazione inversa: in tale situazione, la quantità di reagenti consumata nell'unità di tempo dalla reazione diretta è uguale a quella prodotta dalla reazione inversa. Analoga considerazione vale per il prodotto. Il risultato è che **le concentrazioni di reagenti e prodotti restano invariate nel tempo e il sistema raggiunge uno stato di equilibrio**

Lo stato di equilibrio ora descritto è identico, nella sostanza, a quanto si era già visto per l'equilibrio liquido-vapore: si tratta cioè di un equilibrio dinamico, determinato non dall'arresto di un processo, bensì dall'uguaglianza delle velocità di due processi antagonisti: la reazione diretta e quella inversa.

All'equilibrio della reazione di Haber, la conversione di N_2 e H_2 in NH_3 e quella di NH_3 in N_2 e H_2 non si sono fermate, ma procedono entrambe **alla stessa velocità**.

L'Equilibrio chimico

La natura dinamica dell'equilibrio chimico può essere messa in evidenza da un semplice esperimento. Supponiamo di mettere a reagire 3 moli di H_2 e 1 mole di N_2 e di lasciare che il sistema raggiunga l'equilibrio ad una certa temperatura. In tali condizioni misuriamo il rapporto fra le concentrazioni di reagenti e prodotti. Facciamo poi un secondo esperimento, in cui partiamo da 2 moli di ammoniaca pura **alla medesima temperatura**: il reagente in questo esperimento era il prodotto nel precedente e, viceversa, i prodotti in questo esperimento erano i reagenti nell'esperimento precedente. In altre parole, la reazione diretta e quella inversa si sono scambiate:



La condizione per il raggiungimento dell'equilibrio rimane tuttavia la stessa, cioè: **velocità reazione diretta = velocità reazione inversa**

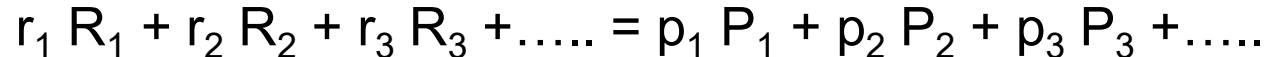
Quindi, non stupisce il fatto che, se misuriamo il rapporto fra le concentrazioni di reagenti e prodotti all'equilibrio nel secondo esperimento, ritroviamo esattamente lo stesso risultato già trovato nell'esperimento precedente.

Costante di equilibrio

Da quanto sopra, è evidente che **lo stato di equilibrio di un sistema chimico è indipendente dalla direzione attraverso cui viene raggiunto.**

Quando un sistema chimico si trova in condizioni di equilibrio, le concentrazioni di reagenti e prodotti soddisfano ad un vincolo matematico noto come **legge dell'azione di massa.**

Per una reazione generica:



in condizioni di equilibrio ad una **certa temperatura**, la legge dell'azione di massa assume la forma:

$$K = \frac{[P_1]^{p_1} \cdot [P_2]^{p_2} \cdot [P_3]^{p_3} \dots}{[R_1]^{r_1} \cdot [R_2]^{r_2} \cdot [R_3]^{r_3} \dots}$$

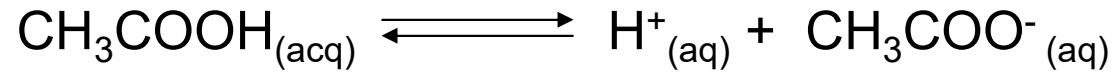
La costante che compare nella legge dell'azione di massa si chiama **costante di equilibrio** ed è **indipendente** dalle concentrazioni, mentre invece dipende dalla temperatura.

K_c e K_p

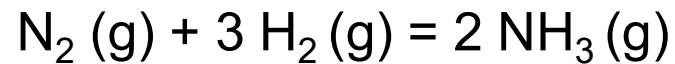
Ovviamente, il valore numerico della costante di equilibrio dipende dalle unità di misura in cui vengono espresse le concentrazioni delle varie specie chimiche. Molto spesso, se tutti i partecipanti ad una reazione si trovano in **soluzione acquosa**, la concentrazione viene espressa in **molarità** e la corrispondente costante di equilibrio viene di solito contrassegnata con l'indice C: K_C . Se invece tutti i partecipanti ad una reazione si trovano allo **stato gassoso**, è più conveniente esprimere la concentrazione come **pressione parziale**: la corrispondente costante di equilibrio viene in genere contraddistinta dall'indice p: K_p .

Nei casi in cui alcuni reagenti sono allo stato gassoso e altri in soluzione, si utilizza la pressione parziale per esprimere la concentrazione dei reagenti gassosi e la molarità per esprimere la concentrazione dei reagenti in soluzione

L'Equilibrio chimico: esempi



$$K_c = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} \qquad K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}}$$

Relazione tra K_p e K_c

La relazione che lega K_p e K_c si ricava facilmente utilizzando la legge dei gas ideali. In generale:

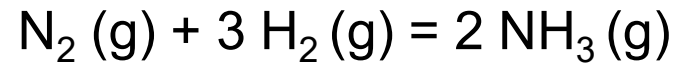
$$r_1 R_1 + r_2 R_2 + r_3 R_3 + \dots = p_1 P_1 + p_2 P_2 + p_3 P_3 + \dots$$

$$K_C = \frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}} = \frac{\prod_i \left(\frac{n_{P_i}}{V}\right)^{p_i}}{\prod_i \left(\frac{n_{R_i}}{V}\right)^{r_i}} = \frac{\prod_i \left(\frac{P_{P_i}}{RT}\right)^{p_i}}{\prod_i \left(\frac{P_{R_i}}{RT}\right)^{r_i}} = \frac{\prod_i (P_{P_i})^{p_i} \left(\frac{1}{RT}\right)^{p_i}}{\prod_i (P_{R_i})^{r_i} \left(\frac{1}{RT}\right)^{r_i}}$$

$$K_C = \frac{\left(\frac{1}{RT}\right)^{\sum_h p_h} \prod_i (P_{P_i})^{p_i}}{\left(\frac{1}{RT}\right)^{\sum_h r_h} \prod_i (P_{R_i})^{r_i}} = \left(\frac{1}{RT}\right)^{\sum_h p_h - \sum_h r_h} \cdot \frac{\prod_i (P_{P_i})^{p_i}}{\prod_i (P_{R_i})^{r_i}} = \frac{1}{(RT)^{\Delta n}} K_P$$

dove Δn rappresenta semplicemente la differenza fra la somma dei coefficienti stechiometrici dei prodotti e quella relativa ai reagenti.

L'Equilibrio chimico: esempi



$$\Delta n = 2 - (3 + 1) = -2$$

$$K_C = \frac{1}{(RT)^{-2}} K_P$$

L'Equilibrio chimico:

Il valore della costante di equilibrio per una reazione fornisce un'informazione importantissima: il grado di trasformazione dei reagenti in prodotti, ovvero ciò che usualmente si chiama **lo spostamento dell'equilibrio**. Un alto valore della costante di equilibrio:

$$K = \frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}}$$

significa un numeratore molto più grande del denominatore: in condizioni di equilibrio la concentrazione dei prodotti è molto maggiore di quella dei reagenti. In questo caso si dice che l'equilibrio è spostato a destra o in favore dei prodotti.

Viceversa, se la costante di equilibrio è piccola, significa che nella legge di azione di massa il numeratore è molto più piccolo del denominatore. Cioè, all'equilibrio, la concentrazione dei prodotti è molto minore di quella dei reagenti: in questo caso si dice che la reazione è spostata a sinistra o in favore dei reagenti.

L'Equilibrio chimico:

In alcune reazioni, uno o più partecipanti sono liquidi o solidi puri. **La concentrazione di un solido o un liquido puro** è costante e viene perciò incorporata nella costante di equilibrio e **non compare nella legge dell'azione di massa**.

Ad esempio, per la reazione $\text{CaCO}_3 (\text{s}) = \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

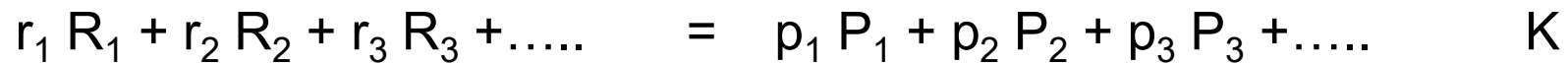
$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2} [\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]} \quad K_1 \cdot \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = K = P_{\text{CO}_2}$$

Il fatto che la concentrazione di un solido o un liquido sia costante si può vedere in modo semplice

$$C = \frac{n}{V} = \frac{n}{G \frac{1}{d}} = \frac{n}{nM \frac{1}{d}} = \frac{1}{M \frac{1}{d}}$$

Proprietà della costante di equilibrio:

La costante di equilibrio relativa ad una reazione in cui tutti i coefficienti stechiometrici sono stati moltiplicati per un fattore comune è data dalla costante di equilibrio relativa alla reazione di partenza elevata al fattore comune.



$$K_1 = \frac{\prod_i [P_i]^{np_i}}{\prod_i [R_i]^{nr_i}} = \frac{\prod_i ([P_i]^{p_i})^n}{\prod_i ([R_i]^{r_i})^n} = \left(\frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}} \right)^n = K^n$$

Proprietà della costante di equilibrio:

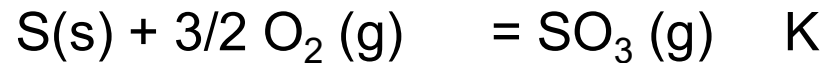
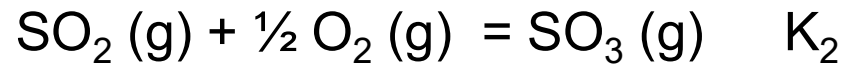
La costante di equilibrio della reazione inversa di una reazione data è l'inverso della costante di equilibrio della reazione data.



$$K^1 = \frac{\prod_i [R_i]^{r_i}}{\prod_i [P_i]^{p_i}} = \frac{1}{\frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}}} = \frac{1}{K}$$

Proprietà della costante di equilibrio:

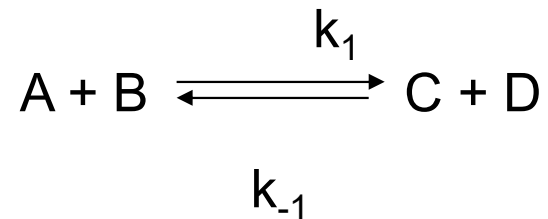
La costante di equilibrio per una reazione somma di più reazioni è data dal prodotto delle costanti di equilibrio delle reazioni componenti. Ad esempio:



$$K = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{O}_2}^{3/2}} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_2}} \cdot \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{O}_2}} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{O}_2}} \cdot \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = K_1 K_2$$

Proprietà della costante di equilibrio:

Per reazioni **elementari** (cioè costituite da un unico stadio) è possibile ricavare in modo semplice la legge dell'azione di massa dalla condizione dell'uguaglianza delle velocità della reazione diretta e inversa all'equilibrio. Consideriamo la reazione bimolecolare monostadio:



All'equilibrio deve valere:

$$v_1 = v_{-1}$$

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C][D]$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

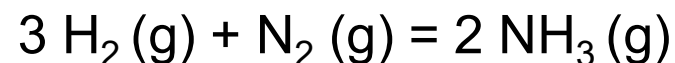
Proprietà della costante di equilibrio:

E' molto importante distinguere l'aspetto cinetico dall'aspetto termodinamico (di equilibrio) di una reazione. Da quanto sopra si vede che una costante di equilibrio può essere molto grande (cioè la reazione è molto spostata a favore dei reagenti), ma il raggiungimento della condizione di equilibrio può essere estremamente lento. In effetti, alcune reazioni termodinamicamente molto favorite (cioè con costanti di equilibrio estremamente elevate), in pratica non avvengono a causa della loro lentezza.

Il quoziente di reazione.

Il rapporto di concentrazioni prescritto dalla legge dell'azione di massa è uguale alla costante di equilibrio solo quando le concentrazioni usate sono quelle di equilibrio. Se le concentrazioni non sono quelle all'equilibrio, il rapporto suddetto viene chiamato **quoziente di reazione** e viene indicato con la lettera Q.

Ad esempio, per la reazione:



il quoziente di reazione è dato da:

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}}$$

dove, a differenza della legge dell'azione di massa, le pressioni parziali corrispondono ad uno stato **qualsiasi** del sistema, in generale di non equilibrio.

E' chiaro che, in condizioni di equilibrio, deve valere: $Q = K$

Il quoziente di reazione.

Il quoziente di reazione è utile per conoscere in quale direzione si muoverà un sistema chimico in condizioni di non equilibrio per raggiungere uno stato di equilibrio. Date le concentrazioni iniziali dei componenti (reagenti e/o prodotti) si può calcolare il quoziente di reazione. A questo punto, si possono avere tre casi:

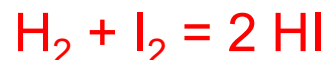
$Q < K$ Il rapporto delle concentrazioni è minore del valore richiesto dalla legge dell'azione di massa. Il sistema non è all'equilibrio e lo raggiungerà consumando reagenti (il denominatore diminuisce) e formando prodotti (il numeratore cresce) fino a che $Q = K$.

$Q = K$ Il sistema si trova già in condizioni di equilibrio: le concentrazioni dei componenti non cambiano nel tempo.

$Q > K$ Il rapporto delle concentrazioni è maggiore del valore richiesto dalla legge dell'azione di massa. Il sistema non è all'equilibrio e lo raggiungerà consumando prodotti (il numeratore diminuisce) e formando reagenti (il denominatore cresce) fino a che $Q = K$.

Il quoziente di reazione: esempio

La costante di equilibrio in termini di concentrazione molare per la reazione:



vale 50.5 a temperatura T. Si mescolano $2 \cdot 10^{-2}$ moli di HI, $1 \cdot 10^{-2}$ moli di H_2 e $3 \cdot 10^{-2}$ moli di I_2 in un recipiente del volume di 2 L alla temperatura T.

Come evolverà la reazione?

Il quoziente di reazione calcolato con le concentrazioni iniziali vale:

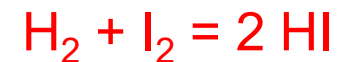
$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{\left[\frac{n_{\text{HI}}}{V} \right]^2}{\left[\frac{n_{\text{H}_2}}{V} \right] \cdot \left[\frac{n_{\text{I}_2}}{V} \right]} = 1.33 < K_C$$

Siccome $Q < K_C$, il sistema evolverà nella direzione che porta ad un aumento di Q: $[\text{H}_2]$ e $[\text{I}_2]$ devono diminuire e $[\text{HI}]$ deve aumentare. Quindi la reazione procederà verso destra fino a che sarà raggiunto l'equilibrio ($Q < K_C$).

Equilibrio chimico: influenza delle condizioni esterne

Gli equilibri chimici possono essere perturbati variando la concentrazione di uno o più partecipanti, oppure variando le condizioni di pressione o temperatura. Gli effetti prodotti da queste perturbazioni su un equilibrio possono essere facilmente previsti sulla base del principio di Le Chatelier.

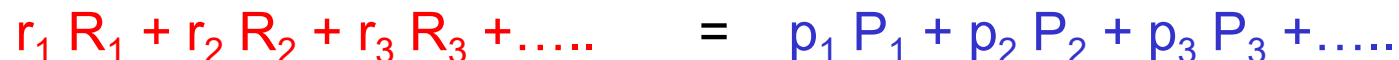
Influenza della concentrazione. Se un sistema chimico si trova all'equilibrio e la concentrazione di un componente del sistema viene improvvisamente variata, il sistema non si trova più all'equilibrio. In base al principio di **Le Chatelier**, esso raggiungerà un nuovo stato di equilibrio lungo un percorso che tende ad annullare la perturbazione. Ad esempio, consideriamo la seguente reazione:



all'equilibrio e supponiamo di **ridurre improvvisamente la concentrazione (pressione parziale) di HI**. Per quanto detto, immediatamente dopo la perturbazione, il sistema non si trova più all'equilibrio. Esso raggiungerà un nuovo stato di equilibrio **producendo altro HI**, cioè cercando di annullare la diminuzione della concentrazione di HI. Analogamente, se la concentrazione di HI viene improvvisamente aumentata, il sistema reagirà consumando HI e **l'equilibrio si sposterà verso sinistra**.

Equilibrio chimico: influenza delle condizioni esterne

Alle stesse conclusioni si giunge ragionando sul quoziente di reazione. Consideriamo la reazione generica:



in condizioni di equilibrio. Se improvvisamente viene aumentata la concentrazione di un reagente, il sistema non si trova più all'equilibrio. Il quoziente di reazione calcolato subito dopo la perturbazione:

$$Q = \frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}}$$

risulta minore della costante di equilibrio. Affinché Q ridiventi uguale a K , bisogna che il denominatore diminuisca e il numeratore aumenti e ciò è possibile solo se una parte dei reagenti si trasforma nei prodotti: l'equilibrio si sposta verso destra.

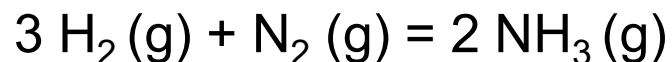
In modo analogo, si discutono tutti gli altri possibili casi.

Equilibrio chimico: influenza delle condizioni esterne

aumento della concentrazione di un reagente	$Q < K$	l'equilibrio si sposta verso i prodotti
diminuzione della concentrazione di un reagente	$Q > K$	l'equilibrio si sposta verso i reagenti
aumento della concentrazione di un prodotto	$Q > K$	l'equilibrio si sposta verso i reagenti
diminuzione della concentrazione di un prodotto	$Q < K$	l'equilibrio si sposta verso i prodotti

Equilibrio chimico: influenza della pressione

La pressione influenza apprezzabilmente solo quegli equilibri che coinvolgono uno o più componenti gassosi. Consideriamo la reazione di Haber:



Supponiamo che questo sistema si trovi all'equilibrio in un cilindro con pistone. Cosa accade se improvvisamente abbassiamo il pistone aumentando la pressione? Il principio di Le Chatelier ci dice che il sistema reagirà cercando di annullare tale perturbazione. Siccome la pressione totale del sistema è proporzionale alla concentrazione totale di molecole:

$$P = n_t RT / V$$

un modo per annullare l'effetto dell'aumento di pressione è quello di diminuire la concentrazione totale di molecole, ovvero il numero totale di molecole. Questo può essere realizzato se l'equilibrio si sposta verso la formazione di ammoniaca: in tal modo, ogni 2 mol di ammoniaca formate, scompaiono 3 mol di H_2 e 1 mol di N_2 , cioè si ha la scomparsa netta di 2 mol di molecole. In generale, per gli equilibri coinvolgenti composti gassosi, un aumento di pressione sposterà l'equilibrio verso la direzione che produce una diminuzione netta del numero di molecole in fase gassosa e viceversa.

Equilibrio chimico: influenza della pressione

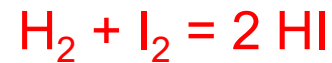
Alla stessa conclusione si giunge analizzando l'espressione della costante di equilibrio scritta in termini di pressioni parziali:

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}} = \frac{(P \cdot x_{NH_3})^2}{(P \cdot x_{H_2})^3 (P \cdot x_{N_2})} = \frac{1}{P^2} \frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}}$$

Se la pressione aumenta, $1/P$ diminuisce e quindi il rapporto delle frazioni molari deve aumentare, se K_p deve restare costante. Ma un aumento del rapporto delle frazioni molari implica che la reazione si sposti verso i prodotti. In modo analogo si vede che se P diminuisce, la reazione deve spostarsi verso i reagenti.

Equilibrio chimico: influenza della pressione

Se il numero di molecole di specie gassose partecipanti ad un equilibrio è lo stesso sia al primo che al secondo membro, allora la pressione totale non ha nessuna influenza sull'equilibrio. Ad esempio:

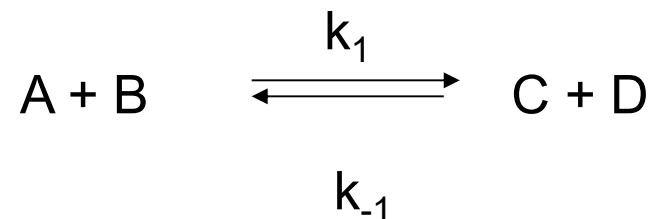


$$K_P = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = \frac{(P \cdot x_{\text{HI}})^2}{(P \cdot x_{\text{H}_2})(P \cdot x_{\text{I}_2})} = \frac{x_{\text{HI}}^2}{x_{\text{H}_2} x_{\text{I}_2}}$$

Equilibrio chimico: influenza della temperatura

Variazioni di concentrazione o di pressione spostano un equilibrio in un senso o nell'altro, ma non alterano il valore della costante di equilibrio. Una variazione di temperatura, invece, produce un cambiamento del valore della costante di equilibrio.

La dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura può essere razionalizzata in modo qualitativo per il caso particolare di una reazione elementare bimolecolare:



Si è visto che, per questo caso particolare, la costante di equilibrio è in relazione con le costanti cinetiche della reazione diretta e di quella inversa:

$$v_1 = v_{-1}$$
$$k_1[A][B] = k_{-1}[C][D]$$
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Equilibrio chimico: influenza della temperatura

Una variazione di temperatura provoca un cambiamento delle due costanti cinetiche (che dipendono dalla temperatura tramite l'equazione di Arrhenius): siccome le costanti cinetiche cambiano in modo **diverso**, anche il loro rapporto (e quindi la costante di equilibrio) cambia con la temperatura.

La variazione della costante di equilibrio con la temperatura può essere predetta sulla base del principio di Le Chatelier: se una reazione è endotermica, un aumento di temperatura (cioè un'immissione di calore nel sistema) deve favorire la formazione dei prodotti, cioè deve provocare un aumento della costante di equilibrio.

In modo analogo si comprende che, per una reazione esotermica, un aumento di temperatura provoca una diminuzione della costante di equilibrio.