

**ZANICHELLI**

James E. Brady  
Neil D. Jespersen  
Alison Hyslop  
Maria Cristina Pignocchino

# Chimica.blu

seconda edizione

**ZANICHELLI**

Capitolo 20

# Equilibrio chimico: concetti generali

**ZANICHELLI**

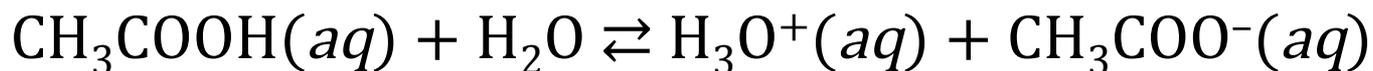
# Sommario

1. L'equilibrio dinamico nelle reazioni reversibili
2. La legge dell'equilibrio
3. Il valore di  $K$  e il grado di avanzamento della reazione
4. Il principio di Le Châtelier
5. I calcoli delle concentrazioni all'equilibrio

# L'equilibrio dinamico nelle reazioni reversibili

Le reazioni che procedono in direzioni opposte si dicono **reversibili** e possono raggiungere, in condizioni opportune, una situazione di **equilibrio dinamico**.

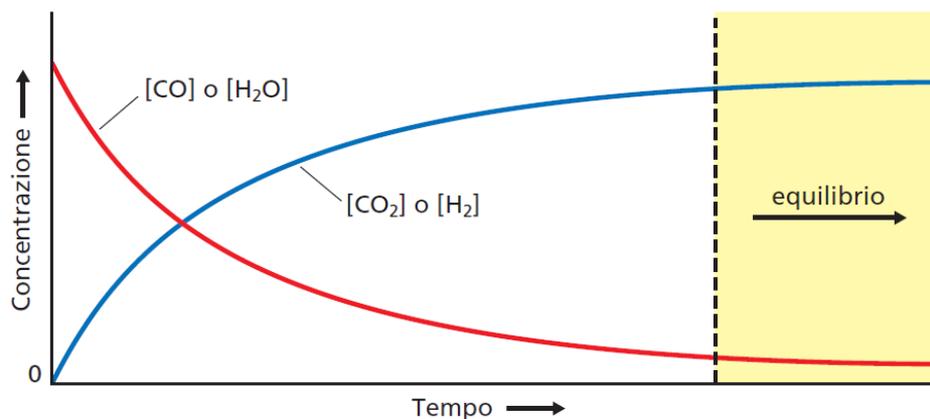
La velocità con cui si formano i prodotti di una reazione è uguale alla velocità con cui si riformano i reagenti: le concentrazioni rimangono costanti nel tempo.



# L'equilibrio dinamico nelle reazioni reversibili

La concentrazione influenza la velocità delle reazioni:

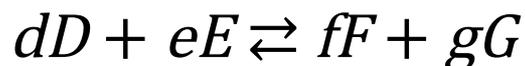
1. all'inizio le concentrazioni dei prodotti sono nulle;
2. crescono le concentrazioni dei prodotti e la velocità della reazione inversa aumenta;
3. le concentrazioni raggiungono un livello per il quale le velocità delle reazioni diretta e inversa sono uguali.



# La legge dell'equilibrio

**Legge dell'equilibrio:** nei sistemi all'equilibrio è costante il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni molari dei prodotti di reazione, ciascuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico, e il prodotto delle concentrazioni molari dei reagenti, ciascuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico.

Per una reazione generica:



**l'espressione dell'azione di massa è:**

$$\frac{[F]^f [G]^g}{[D]^d [E]^e}$$

# La legge dell'equilibrio

Esempio: nella reazione di formazione dello ioduro di idrogeno a partire da idrogeno e iodio, quando  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  e  $\text{HI}$  sono in equilibrio dinamico a  $440\text{ }^\circ\text{C}$ , si ottiene un valore costante per tutti i quattro gli esperimenti (49,5).

Esperimento	Concentrazioni iniziali (mol L <sup>-1</sup> )			Concentrazioni all'equilibrio (mol L <sup>-1</sup> )			$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$
	[H <sub>2</sub> ]	[I <sub>2</sub> ]	[HI]	[H <sub>2</sub> ]	[I <sub>2</sub> ]	[HI]	
I	1,00	1,00	0,00	0,0222	0,0222	0,156	$\frac{(0,156)^2}{(0,0222)(0,0222)} = 49,4$
II	0,00	0,100	3,50	0,0350	0,0450	0,280	$\frac{(0,280)^2}{(0,0350)(0,0450)} = 49,8$
III	0,150	0,00	1,27	0,0150	0,0135	0,100	$\frac{(0,100)^2}{(0,0150)(0,0135)} = 49,4$
IV	0,00	0,00	4,00	0,0442	0,0442	0,311	$\frac{(0,311)^2}{(0,0442)(0,0442)} = 49,5$
							valore medio = 49,5

# La legge dell'equilibrio

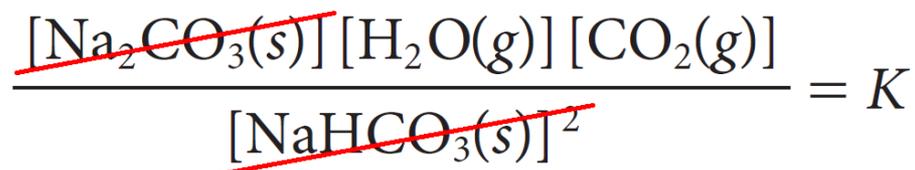
Il valore dell'espressione dell'azione di massa prende il nome di:

- **costante di equilibrio ( $K_c$ )** → se viene ricavata utilizzando le concentrazioni di reagenti e prodotti all'equilibrio;
- **quoziante di reazione ( $Q$ )** → se viene ricavata utilizzando le concentrazioni di reagenti e prodotti prima che la reazione raggiunga l'equilibrio.

Il valore della costante di equilibrio di qualunque reazione è adimensionale e varia in funzione della temperatura.

# La legge dell'equilibrio

L'espressione della legge dell'equilibrio di una **reazione eterogenea** (in cui non tutti i reagenti e i prodotti sono nella stessa fase) non considera le concentrazioni dei solidi e dei liquidi puri.

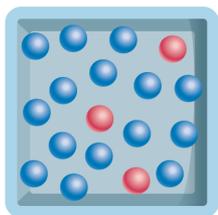


Quando una reazione coinvolge sostanze allo stato gassoso possiamo scrivere l'espressione dell'azione di massa anche in termini di *pressioni parziali*.

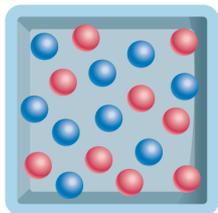
$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = K_c \quad \text{oppure} \quad \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}P_{\text{H}_2}^3} = K_p$$

# Il valore di $K$ e il grado di avanzamento della reazione

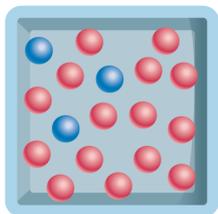
Il valore della costante di equilibrio indica il **grado di avanzamento della reazione** all'equilibrio:



- **$K$  molto grande**  $\rightarrow$  la reazione va quasi a completamento;



- **$K \approx 1$**   $\rightarrow$  reagenti e prodotti sono presenti in quantità simili;



- **$K$  molto piccola**  $\rightarrow$  la reazione in pratica non avviene.

# Il principio di Le Châtelier

**Principio di Le Châtelier:** se un equilibrio viene perturbato dall'esterno, il sistema risponde in modo da opporsi alla perturbazione, cercando di ristabilire un nuovo equilibrio.

Fattori che possono «perturbare» un equilibrio chimico:

- aggiunta o sottrazione di un reagente o un prodotto;
- variazione di volume nelle reazioni gassose;
- variazione della temperatura

# Il principio di Le Châtelier

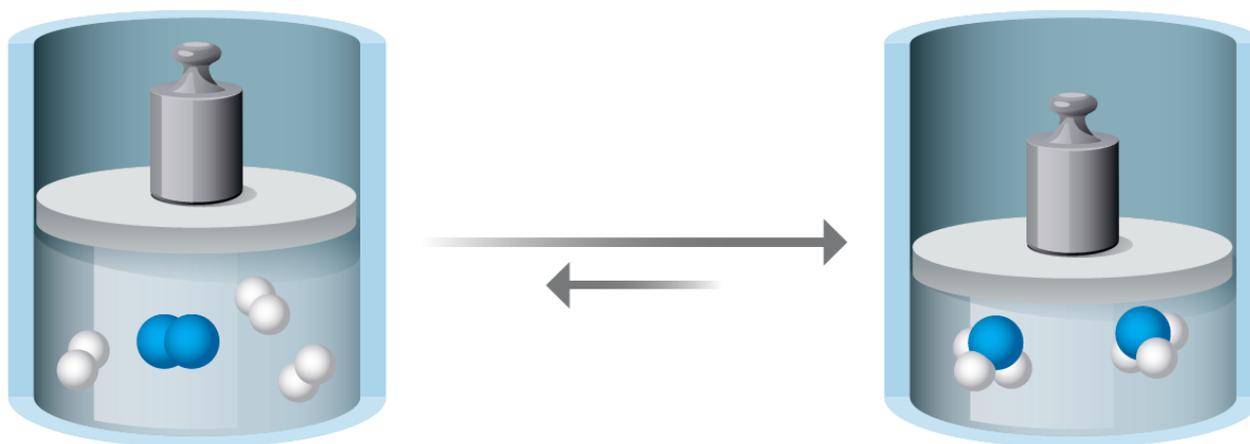
Se, in un sistema all'equilibrio, un reagente o un prodotto viene aggiunto o sottratto cambia il valore della sua concentrazione.

In queste nuove condizioni il sistema tende a ristabilire l'equilibrio che è stato perturbato procedendo verso destra o verso sinistra nella reazione in modo da rendere  $Q$  di nuovo uguale a  $K$ .



# Il principio di Le Châtelier

Una riduzione del volume di una miscela di reazione gassosa a seguito di un aumento di pressione spinge sempre il sistema a ridurre, se possibile, il numero di molecole di gas.



# Il principio di Le Châtelier

Un **aumento di temperatura** spinge la reazione nella direzione che produce una **variazione endotermica** (*assorbimento di calore*).

*Reazione esotermica* → il sistema si sposta verso sinistra.

*Reazione endotermica* → il sistema si sposta verso destra.

Esempio di reazione		Temperatura	Equilibrio
$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$	$\Delta H < 0$	aumento	←
		diminuzione	→
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$	$\Delta H > 0$	aumento	→
		diminuzione	←

# Il principio di Le Châtelier

La **temperatura** è l'unico fattore che può modificare la costante di equilibrio  $K$  di una reazione.

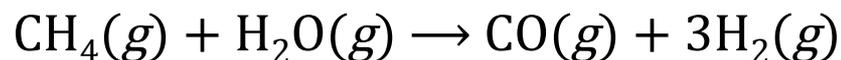
*Reazione esotermica* → l'aumento della temperatura determina una **riduzione della costante di equilibrio**.

*Reazione endotermica* → l'aumento della temperatura determina un **aumento della costante di equilibrio**.

# LA CHIMICA CON METODO

## ► Come si scrive la legge dell'equilibrio?

La maggior parte dell'idrogeno prodotto a livello industriale deriva dal metano ( $\text{CH}_4$ ) naturale, secondo la reazione:



Qual è la legge dell'equilibrio di questa reazione?

## ► Come si applica il principio di Le Châtelier?

La reazione  $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$  è endotermica ( $\Delta H^\circ = +66,4 \text{ kJ}$ ). Descrivi in che modo la quantità di  $\text{NO}_2$  all'equilibrio viene influenzata da:

- aggiunta di  $\text{N}_2\text{O}_4$ ;
- aumento del volume del recipiente di reazione;
- aumento della temperatura;
- aggiunta di un catalizzatore al sistema.

Quale di queste perturbazioni determina una variazione di  $K_c$ ?

# I calcoli delle concentrazioni all'equilibrio

Possiamo dividere i problemi riguardanti l'equilibrio in due grandi categorie:

1. il calcolo delle costanti di equilibrio da concentrazioni o pressioni parziali note all'equilibrio;
2. il calcolo di una o più concentrazioni o pressioni parziali all'equilibrio noti i valori di  $K_c$  o  $K_p$ .

# LA CHIMICA CON METODO

- ▶ **Come si ricava il valore di  $K_c$  conoscendo le concentrazioni iniziali?**

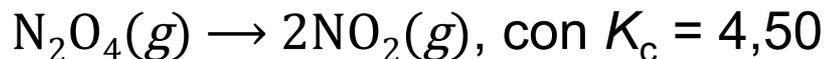
A una data temperatura, una miscela di  $H_2$  e  $I_2$  viene preparata ponendo 0,200 mol di  $H_2$  e 0,200 mol di  $I_2$  in un recipiente da 2,00 L. Dopo un certo tempo viene raggiunto l'equilibrio:



Si determina che, all'equilibrio, la concentrazione di  $I_2$  si è ridotta a 0,020 mol/L. Qual è il valore di  $K_c$  a questa temperatura?

- ▶ **Come si usa  $K_c$  per calcolare le concentrazioni all'equilibrio?**

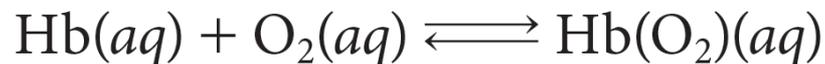
A una data temperatura, consideriamo la reazione:



Se poniamo 0,300 mol di  $N_2O_4$  in un recipiente da 2,00 L, a questa temperatura, quali sono le concentrazioni all'equilibrio dei due gas?

## La chimica in Agenda

Tra le funzioni del sangue c'è il trasporto dei gas della respirazione. L'ossigeno è trasportato dall'emoglobina che si trova dentro i globuli rossi. L'emoglobina lega a sé in modo reversibile l'ossigeno, diventando ossiemoglobina:

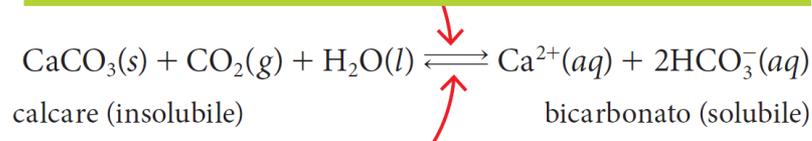


Alcuni gas presentano un'affinità con l'emoglobina maggiore rispetto a quella dell'ossigeno; tra questi il monossido di carbonio, che ha un'affinità di circa 200 volte maggiore rispetto a quella dell'ossigeno. Il CO si lega in modo praticamente irreversibile alle normali condizioni ambientali. Ancora oggi, dove si usano sistemi di riscaldamento poco sicuri che rilasciano i prodotti di combustione all'interno delle abitazioni, l'avvelenamento da CO è probabilmente la causa più comune di morte per avvelenamento.

## Il fenomeno carsico

Il carbonato di calcio, o calcare, è praticamente insolubile in acqua. Tuttavia, in condizioni di naturale acidità delle acque o in caso di piogge acide dovute all'inquinamento, anche le rocce calcaree possono essere lentamente alterate ed erose. Per questa ragione, i territori caratterizzati da rocce calcaree presentano spesso grotte, canali sotterranei, doline e inghiottitoi formatisi per l'azione erosiva delle acque acidule. Questo fenomeno è detto **carsismo** o **fenomeno carsico**.

La **dissoluzione** del calcare avviene quando si trova a contatto con acqua acidulata per il suo contenuto di  $\text{CO}_2$ .



La **precipitazione** del calcare avviene quando l'acqua improvvisamente si impoverisce di  $\text{CO}_2$ .

