

**ZANICHELLI**

Valitutti, Falasca, Tifi, Gentile

# Chimica

## concetti e modelli.blu

**ZANICHELLI**

## Capitolo 21

# L'equilibrio chimico

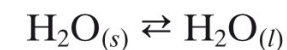
**ZANICHELLI**

# Sommario

1. L'equilibrio dinamico
2. L'equilibrio chimico: anche i prodotti reagiscono
3. La costante di equilibrio
4. Il quoziente di reazione
5. La costante di equilibrio e la temperatura
6. La termodinamica dell'equilibrio
7. Il principio di Le Châtelier
8. Equilibri eterogenei ed equilibrio di solubilità

# L'equilibrio dinamico (I)

Quando le reazioni risultano incomplete e, soprattutto, sembrano non andare né avanti né indietro, si è in presenza di una **trasformazione reversibile in equilibrio dinamico**.



# L'equilibrio dinamico (II)

Un sistema è in equilibrio quando non variano più le sue proprietà macroscopiche osservabili.

L'equilibrio è dinamico perché, a livello macroscopico, è il risultato di due processi opposti che avanzano a uguale velocità.

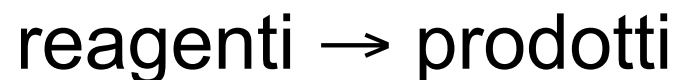
All'interno di una pentola a pressione si sviluppa un equilibrio dinamico



**ZANICHELLI**

# L'equilibrio chimico: anche i prodotti reagiscono (I)

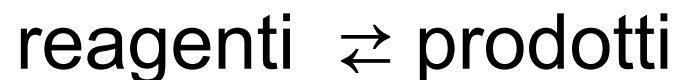
L'equilibrio chimico si raggiunge quando la velocità della reazione diretta



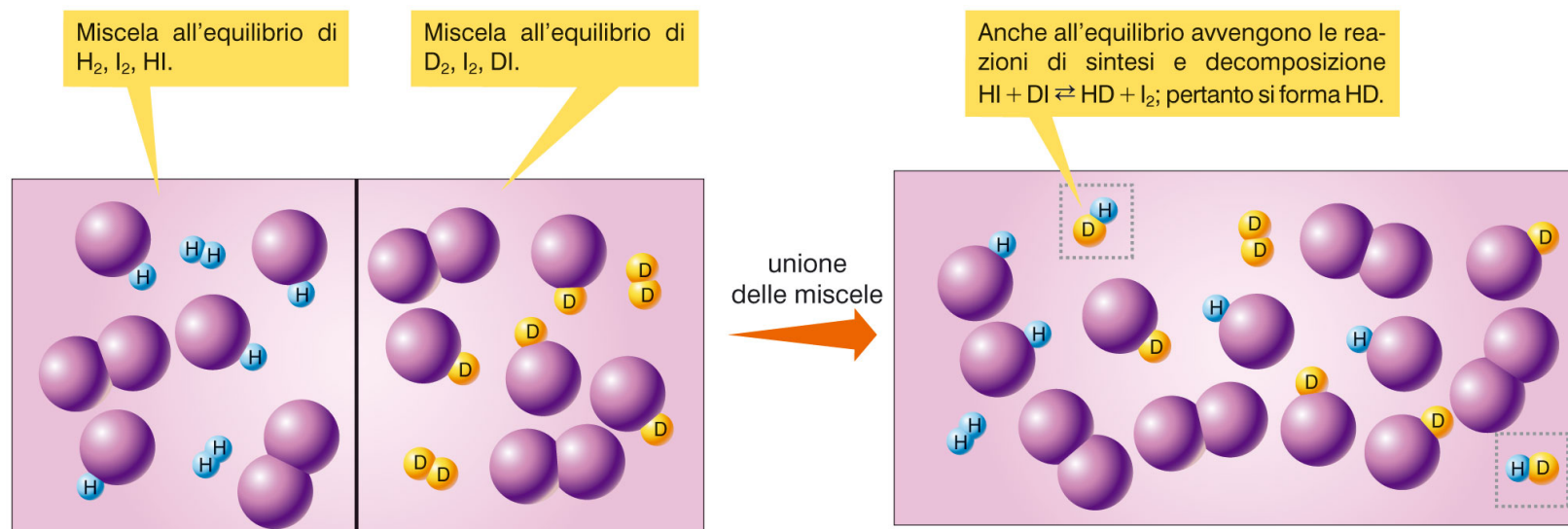
è uguale alla velocità della reazione inversa



L'equilibrio chimico si scrive:



# L'equilibrio chimico: anche i prodotti reagiscono (II)

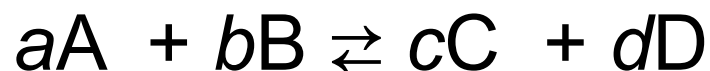


A temperatura e pressione costanti, un sistema chimico chiuso è all'equilibrio se la concentrazione (o la pressione, se si tratta di gas) dei reagenti e dei prodotti è costante nel tempo.



# La costante di equilibrio (I)

Data la generica reazione



Il valore di questo rapporto prende il nome di **costante di equilibrio** ( $K_{\text{eq}}$ ) ed è espressa dalla relazione:

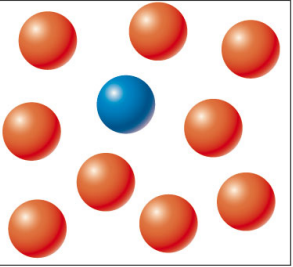
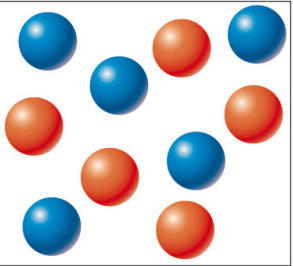
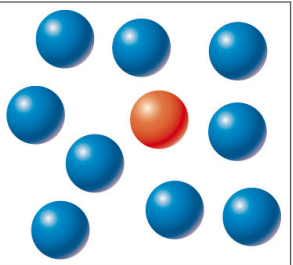
$$K_{\text{eq}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Se  $K_{\text{eq}} > 1$  la reazione è spostata verso i prodotti.

Se  $K_{\text{eq}} = 1$  la reazione è all'equilibrio.

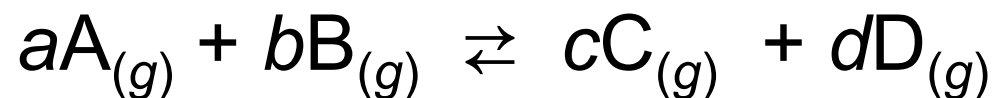
Se  $K_{\text{eq}} < 1$  la reazione è spostata verso i reagenti.

# La costante di equilibrio (II)

Esempio	$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_{eq}$	Situazione all'equilibrio: reagenti (in blu) e prodotti (in rosso)	Posizione dell'equilibrio
$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$ $K_{eq} = 4 \cdot 10^{31}$	$K_{eq}$ molto grande: la concentrazione del prodotto HCl (al numeratore) è molto grande e quella dei reagenti $H_2$ e $Cl_2$ (al denominatore) è molto piccola.		Equilibrio molto spostato a destra. Reazione pressoché completa.
$SO_{2(g)} + NO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)} + NO_{(g)}$ $K_{eq} = 3$	$K_{eq} \cong 1$ : la concentrazione dei prodotti, $SO_3$ e $NO$ (al numeratore) è molto simile a quella dei reagenti $SO_2$ e $NO_2$ (al denominatore).		Reazione con una resa in prodotti del 50% circa.
$Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2Cl_{(g)}$ $K_{eq} = 1,2 \cdot 10^{-7}$	$K_{eq}$ molto piccola: la concentrazione del prodotto $Cl$ (al numeratore) è molto piccola e quella del reagente $Cl_2$ (al denominatore) è molto grande.		Equilibrio molto spostato a sinistra. La reazione praticamente non avviene.

# La costante di equilibrio (III)

Nelle reazioni omogenee in fase gassosa, la costante di equilibrio viene espressa in funzione delle pressioni parziali e si indica con  $K_p$ .



$$K_p = \frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b}$$

# La costante di equilibrio (IV)

Per una stessa reazione:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

dove  $\Delta n$  è la differenza tra la somma dei coefficienti stechiometrici di prodotti e reagenti.

# Il quoziente di reazione

Quando una reazione non ha ancora raggiunto l'equilibrio, possiamo capirne l'andamento confrontando il **quoziente di reazione**  $Q_c$  e la  $K_c$ .

Prova	Concentrazioni iniziali (mol/L)			$Q_c = \frac{[H_2]_i \cdot [I_2]_i}{[HI]_i^2}$	Confronto $Q_c$ e $K_c$ ( $K_c = 54$ )	Prevale la reazione ...
	[HI] <sub>i</sub>	[H <sub>2</sub> ] <sub>i</sub>	[I <sub>2</sub> ] <sub>i</sub>			
3	0,50	0,50	0,50	1	$Q_c < K_c$	diretta →
4	1,0	0,50	0,50	0,25	$Q_c < K_c$	diretta →
5	0,10	2,0	1,0	200	$Q_c > K_c$	← inversa

$Q_c$  è il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni molari dei prodotti e il prodotto delle concentrazioni molari dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico.

# La costante di equilibrio e la temperatura

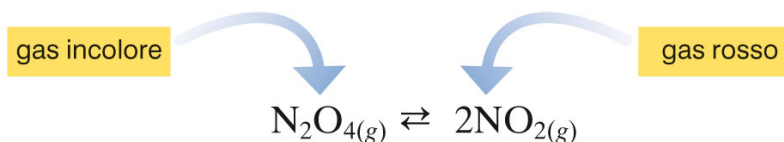
Nelle **reazioni esotermiche** la costante di equilibrio diminuisce all'aumentare della temperatura.

Nelle **reazioni endotermiche** la costante di equilibrio aumenta all'aumentare della temperatura.

A basse temperature, nella miscela prevale  $\text{N}_2\text{O}_4$  (incolore).



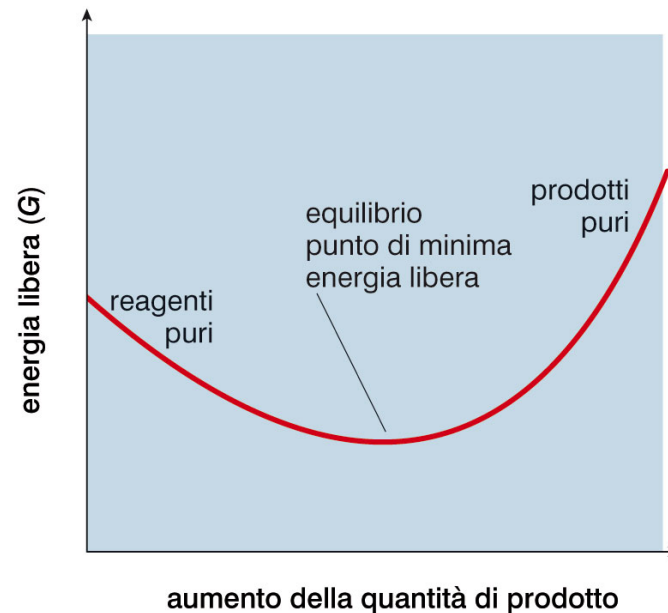
Ad alte temperature, nella miscela prevale  $\text{NO}_2$  (rosso).



**ZANICHELLI**

# La termodinamica dell'equilibrio

A temperatura e pressione costanti, in un sistema chiuso, l'equilibrio chimico corrisponde alla situazione di minima energia libera, cioè  $\Delta G = 0$ .



# Il principio di Le Châtelier (I)

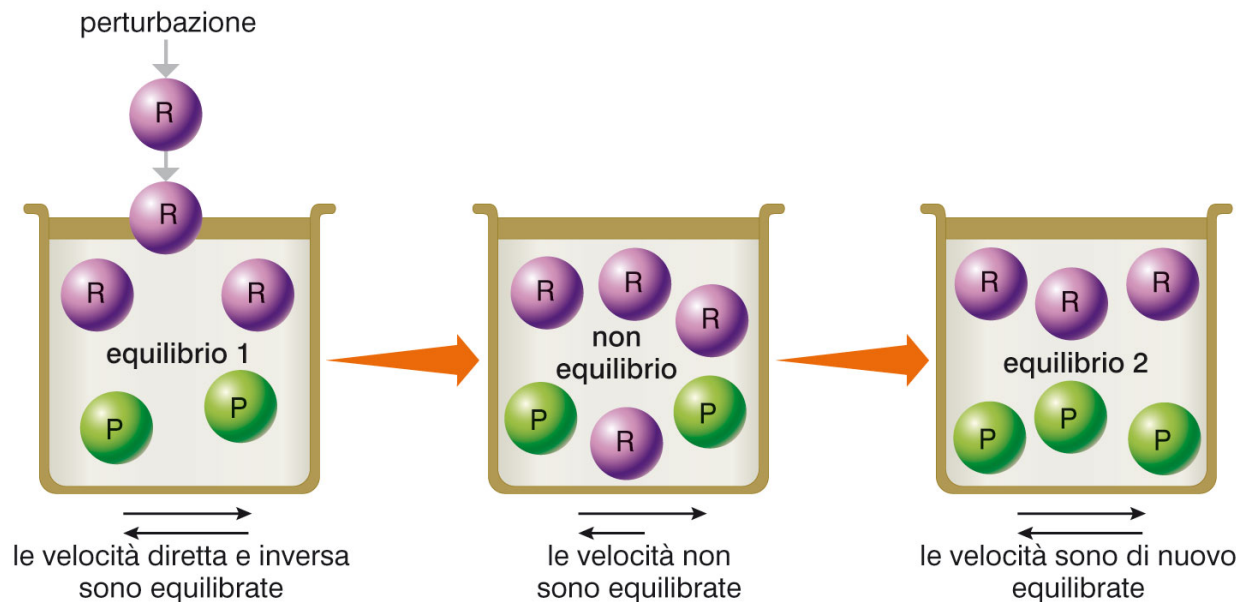
Lo stato di equilibrio si altera se si vanno a modificare le condizioni di temperatura, pressione, concentrazione di reagenti e prodotti.

Si deve a Le Châtelier il **principio dell'equilibrio mobile**: un sistema all'equilibrio, perturbato da un'azione esterna, reagisce in modo da ridurre l'effetto e raggiunge, se possibile, un nuovo stato di equilibrio.



# Il principio di Le Châtelier (II)

**Aggiungendo un reagente** a un sistema all'equilibrio, questo si sposta nella direzione che consente il consumo dell'aggiunta di reagente a favore della formazione del prodotto. Viceversa si ha la reazione opposta se si aggiunge un prodotto.

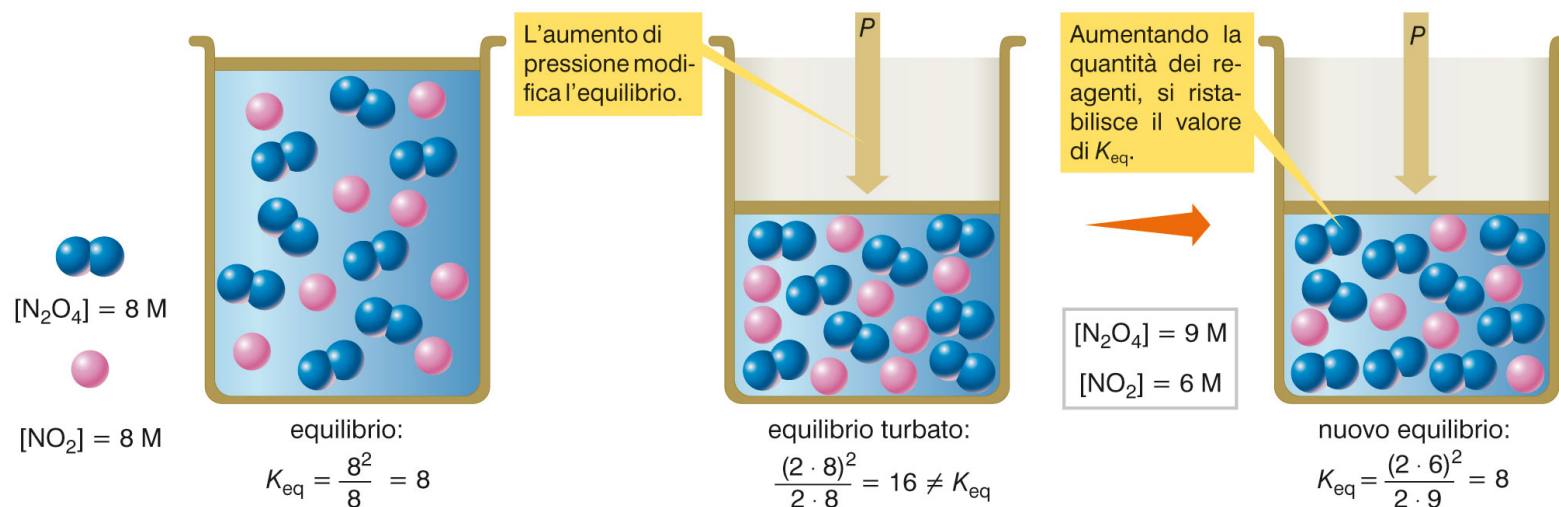


**ZANICHELLI**

# Il principio di Le Châtelier (III)

Gli equilibri in fase gassosa risentono delle variazioni di pressione e volume.

L'**aumento di pressione** di un sistema gassoso all'equilibrio comporta lo spostamento dell'equilibrio nella direzione in cui è presente il minor numero di moli.



# Il principio di Le Châtelier (IV)

La **variazione della temperatura** influisce sull'equilibrio come segue:

- le reazioni endotermiche sono favorite dall'aumento della temperatura;
- le reazioni esotermiche sono favorite dalla diminuzione della temperatura.

# Il principio di Le Châtelier (V)

La **presenza di un catalizzatore** influenza solo la velocità con cui si raggiunge l'equilibrio, ma non ha nessun effetto sulla posizione dell'equilibrio perché non il catalizzatore non partecipa alla reazione.

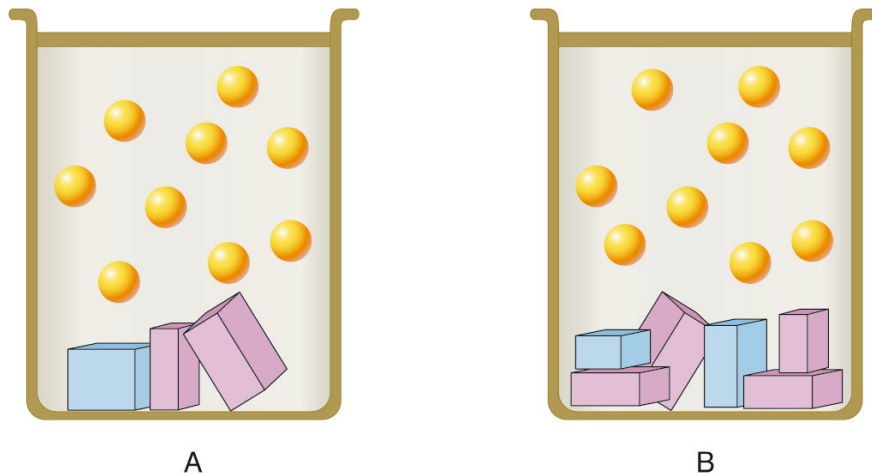
# Equilibri eterogenei ed equilibrio di solubilità (I)

Le reazioni si dicono **eterogenee** quando i componenti si trovano in fasi diverse.

Si ha una reazione eterogenea per esempio quando si libera un gas a partire da un solido, oppure quando si un soluto solido si scioglie in soluzione.

# Equilibri eterogenei ed equilibrio di solubilità (II)

Nei sistemi eterogenei in cui si instaura un **equilibrio di solubilità** il valore della costante di equilibrio è indipendente dalla quantità dei solidi.



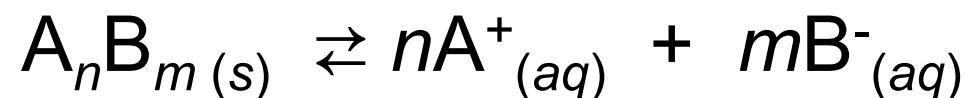
# Equilibri eterogenei ed equilibrio di solubilità (III)

La dissociazione in ioni di un solido è una reazione chimica specificata da una propria particolare costante di equilibrio detta **prodotto di solubilità** ( $K_{ps}$ ).



# Equilibri eterogenei ed equilibrio di solubilità (IV)

Il **prodotto di solubilità** ( $K_{ps}$ ) di una sostanza è uguale al prodotto delle concentrazioni molari dei prodotti (gli ioni in soluzione), ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico.



$$K_{ps} = [A^+]^n \cdot [B^-]^m$$



# Equilibri eterogenei ed equilibrio di solubilità (V)

$K_{ps}$  è tanto più piccolo quanto meno solubile è una sostanza.

In soluzione si ha formazione di un precipitato quando il prodotto delle concentrazioni ioniche relative a una sostanza è maggiore del suo  $K_{ps}$ .

# Equilibri eterogenei ed equilibrio di solubilità (VI)

Quando il solido ha raggiunto la massima solubilità consentita dalla sua natura, dalla temperatura e dal tipo di solvente, non può sciogliersi ulteriormente e rimane come **corpo di fondo**.

In questo caso si dice che la soluzione è **satura**.

# Equilibri eterogenei ed equilibrio di solubilità (VII)

Come negli equilibri, la variazione della temperatura influenza il prodotto di solubilità nel seguente modo:

- se la solubilizzazione è endotermica sarà favorita la formazione della soluzione;
- se la solubilizzazione è esotermica la solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura.

# Equilibri eterogenei ed equilibrio di solubilità (VIII)

L'aggiunta di uno ione comune a una soluzione satura di un composto ionico all'equilibrio, ne abbassa la solubilità (**effetto dello ione comune**).

