

ZANICHELLI

Simonetta Klein

Il racconto della chimica

ZANICHELLI

Capitolo 16

L'equilibrio nelle reazioni chimiche

ZANICHELLI

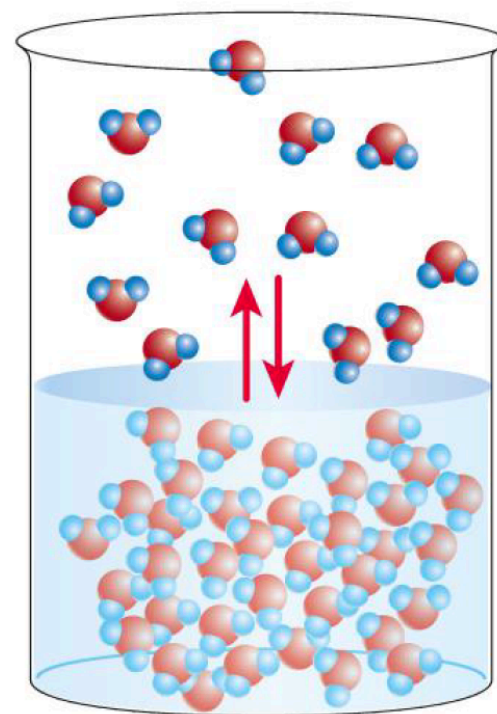
Sommario

1. Le regole dell'equilibrio chimico
2. L'equilibrio nelle soluzioni e la precipitazione

Le regole dell'equilibrio chimico

Un sistema si trova in **equilibrio dinamico** se, a livello molecolare, avvengono in uguale misura due processi che sono l'uno l'inverso dell'altro, ma macroscopicamente non si osserva alcun fenomeno.

È quello che accade sulla superficie di un liquido sovrastato da vapore saturo.



Le regole dell'equilibrio chimico

Anche le reazioni chimiche possono raggiungere tale stato chiamato **equilibrio chimico**.

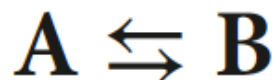
All'equilibrio chimico avviene contemporaneamente la **reazione diretta** ($A \rightarrow B$) e la **reazione inversa** ($B \rightarrow A$) alla stessa velocità.

Cioè i reagenti si trasformano nei prodotti alla stessa velocità con cui i prodotti si trasformano in reagenti.

Le regole dell'equilibrio chimico

Una volta raggiunto l'equilibrio, le quantità dei reagenti e dei prodotti restano costanti nel tempo a meno che non cambino le condizioni del sistema (come temperatura, pressione, presenza di altre sostanze disciolte e loro concentrazione).

L'equilibrio chimico è evidenziato nelle equazioni dalla **doppia freccia**.



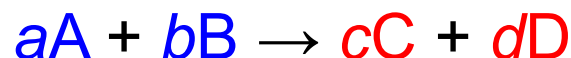
Le regole dell'equilibrio chimico

L'equilibrio chimico si stabilisce per le **reazioni reversibili** quando sono rispettate alcune condizioni:

- il **sistema** deve essere **chiuso**
- l'equilibrio può essere raggiunto sia mediante la reazione diretta che quella inversa
- le proprietà fisiche del sistema restano costanti
- a livello microscopico entrambe le reazioni avvengono contemporaneamente, a livello macroscopico le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti non variano.

Le regole dell'equilibrio chimico

In una generica reazione tra A e B che si trasformano in C e D con a , b , c , d coefficienti stechiometrici, la **reazione diretta** è:

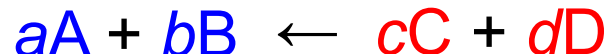


Appena prima che A e B inizino a reagire hanno concentrazione massima. Pertanto la velocità di reazione sarà massima.

Dall'istante in cui A e B iniziano a reagire, le rispettive concentrazioni diminuiscono nel tempo e altrettanto accade alla velocità di reazione.

Le regole dell'equilibrio chimico

Nella **reazione inversa**:

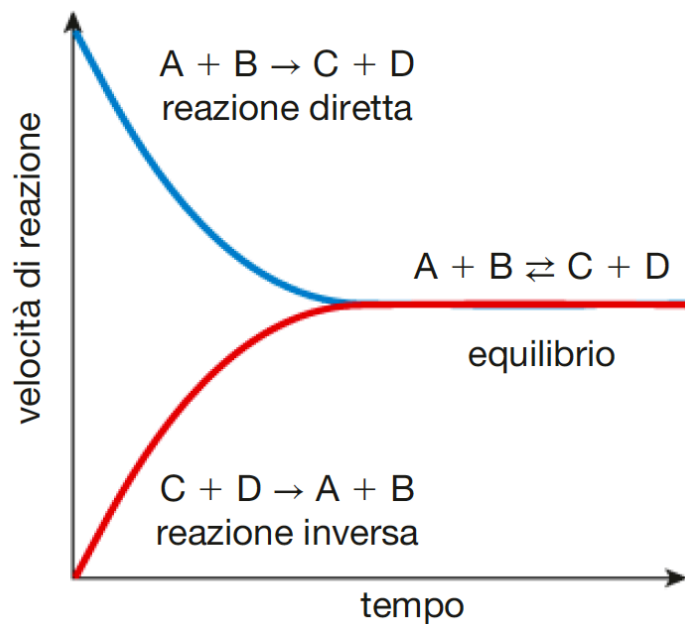


C e D sono assenti finché non inizia il processo diretto. Appena cominciano a formarsi C e D, inizia anche la reazione inversa, che procede con velocità crescente man mano che C e D si accumulano.

Dopo un certo tempo, le velocità della reazione diretta e inversa diventano uguali. Le concentrazioni di reagenti e prodotti restano costanti a meno che non varino le condizioni di reazione.

Le regole dell'equilibrio chimico

Il sistema è in equilibrio chimico



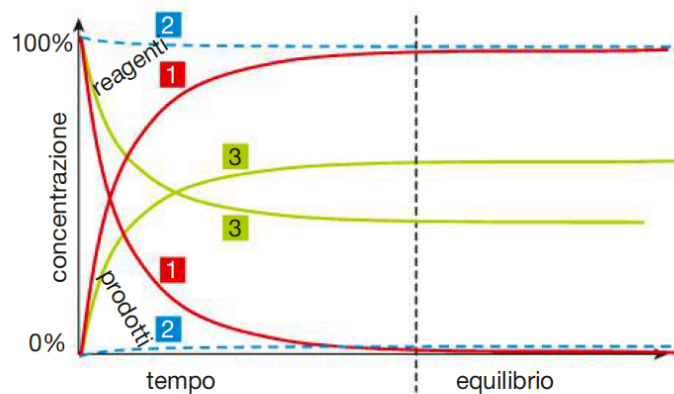
Le regole dell'equilibrio chimico

Le quantità di reagenti e prodotti in un sistema in equilibrio chimico variano da reazione a reazione.

All'equilibrio:

- i reagenti possono essere esauriti, ma i prodotti essere presenti in quantità massima
- i reagenti possono essere ancora presenti inalterati, mentre i prodotti essere assenti
- vi possono essere quantità apprezzabili di reagenti e prodotti insieme, con prevalenza degli uni o degli altri.

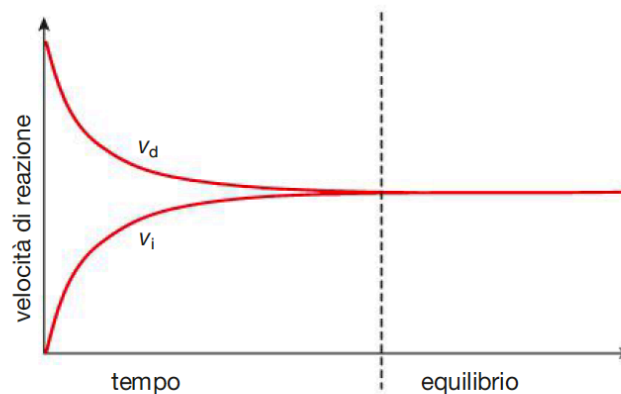
Le regole dell'equilibrio chimico



Caso 1 - La reazione avviene con resa del 100%; i reagenti si esauriscono

Caso 2 - La reazione non avviene

Caso 3 - La reazione avviene ma i reagenti non si esauriscono



In ogni caso all'equilibrio le quantità di reagenti e prodotti restano costanti nel tempo se non variano le condizioni esterne.

In ogni caso all'equilibrio la reazione diretta ha velocità uguale alla reazione inversa.

Le regole dell'equilibrio chimico

La concentrazione finale di reagenti e prodotti dipende da quanto è più o meno facile la reazione diretta rispetto a quella inversa.

Dipende da quanto sono probabili i rispettivi **urti efficaci**.

Le regole dell'equilibrio chimico

In una generica reazione all'equilibrio:



La velocità (v) di una reazione dipende dalla costante di velocità (k) e dalle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti indicate tra []. Quindi:

$$v_{\text{diretta}} = k_{\text{diretta}} [A]^a \cdot [B]^b$$

$$v_{\text{inversa}} = k_{\text{inversa}} [C]^c \cdot [D]^d$$

Per le reazioni che avvengono in un solo stadio a , b , c , d sono i coefficienti stechiometrici.

Le regole dell'equilibrio chimico

All'equilibrio, quando le velocità delle reazioni diretta e inversa sono uguali:

$$v_d = v_i$$

$$k_d [A]^a \cdot [B]^b = k_i [C]^c \cdot [D]^d$$

$$k_d/k_i = ([C]^c \cdot [D]^d) / ([A]^a \cdot [B]^b)$$

Il rapporto k_d/k_i è costante, quindi si può scrivere la **legge generale dell'equilibrio chimico** o **legge di azione di massa**:

$$K_{eq} = ([C]^c \cdot [D]^d) / ([A]^a \cdot [B]^b)$$

Le regole dell'equilibrio chimico

K_{eq} è la **costante di equilibrio** e il suo valore per una data reazione dipende solo dalla temperatura.

Perciò all'equilibrio il rapporto fra le concentrazioni dei prodotti e le concentrazioni dei reagenti, elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici è costante a temperatura costante.

Le regole dell'equilibrio chimico

All'equilibrio si possono presentare due casi opposti:

$$\text{Caso 1: } K_{\text{eq}} \gg 1 \qquad [C]^c \cdot [D]^d \gg [A]^a \cdot [B]^b$$

K_{eq} è molto alta, quindi è favorita la formazione dei prodotti: all'equilibrio prevale la quantità dei prodotti su quella dei reagenti.

Si dice che l'equilibrio è spostato verso destra e si scrive:



Le regole dell'equilibrio chimico

All'equilibrio si possono presentare due casi opposti:

$$\text{Caso 2: } K_{\text{eq}} \ll 1 \qquad [C]^c \cdot [D]^d \ll [A]^a \cdot [B]^b$$

K_{eq} è molto bassa, quindi è favorita la formazione dei reagenti: all'equilibrio prevale la quantità dei reagenti su quella dei prodotti.

Si dice che l'equilibrio è spostato verso sinistra e si scrive:



Le regole dell'equilibrio chimico

La risposta di un sistema in equilibrio a variazioni esterne è descritta dalla legge dell'equilibrio mobile, più conosciuta come **Principio di Le Châtelier**.

Un sistema in equilibrio risponde a ogni perturbazione esterna modificandosi per minimizzarne gli effetti, ripristinando, se possibile, un nuovo equilibrio.

I catalizzatori intervengono prima che si stabilisca l'equilibrio, quindi non lo influenzano e non sono considerati fattori perturbativi.

Le regole dell'equilibrio chimico

In un generico equilibrio:



Le concentrazioni delle specie in equilibrio possono variare per:

- aggiunta di uno dei reagenti
- aggiunta di uno dei prodotti
- diminuzione di un reagente
- diminuzione di un prodotto

Le regole dell'equilibrio chimico

Aggiunta di reagenti

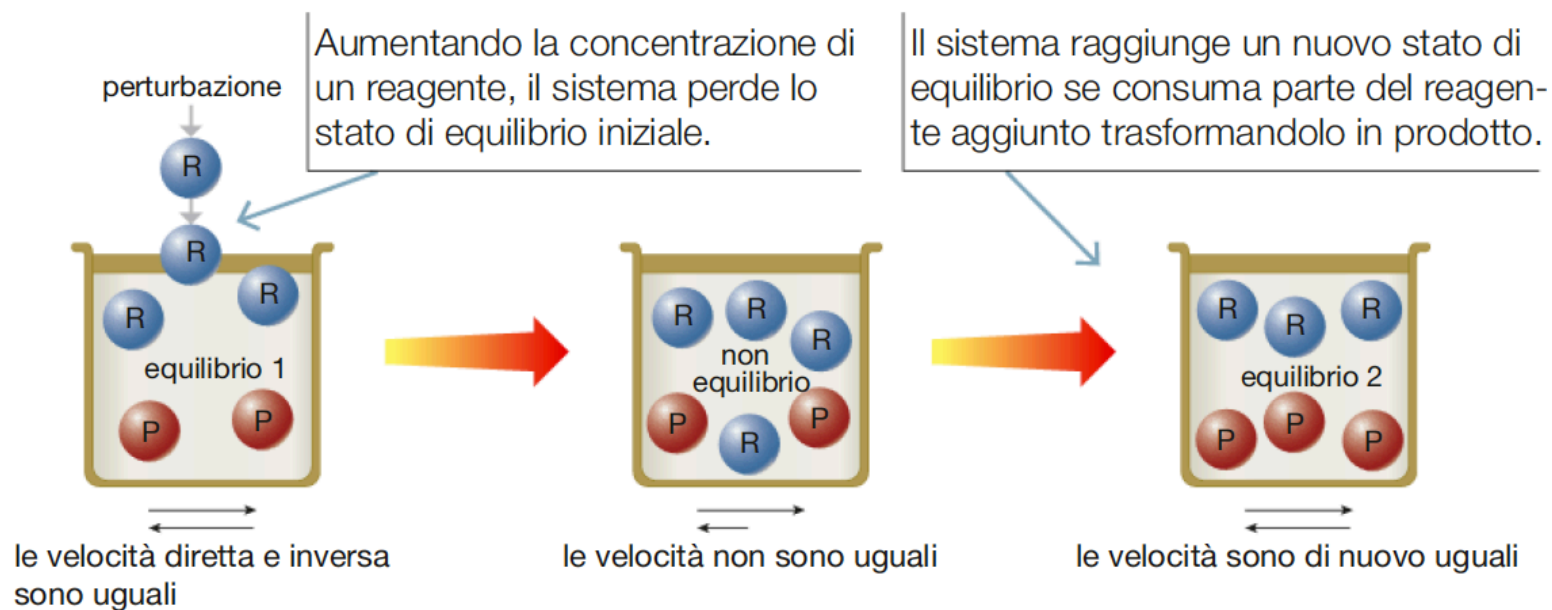
Aggiungendo il reagente A, il sistema reagisce minimizzando gli effetti della perturbazione.

L'equilibrio si sposta a destra aumentando la quantità dei prodotti e consumando i reagenti.

Quando, con i nuovi valori di concentrazione, il rapporto espresso dalla legge d'azione di massa sarà tornato ad avere un valore pari a K_{eq} , sarà ripristinato un nuovo equilibrio.

Le regole dell'equilibrio chimico

Aggiunta di reagenti



Le regole dell'equilibrio chimico

Aggiunta di prodotti

Se aumenta la concentrazione di un prodotto, come D, l'equilibrio risponde alla perturbazione spostandosi verso sinistra: si consumano i prodotti, mentre i reagenti aumentano.

Le regole dell'equilibrio chimico

Diminuzione di uno dei reagenti

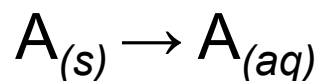
Quando uno dei reagenti viene allontanato sarà favorita la reazione inversa che ripristina A e B e fa diminuire C e D. L'equilibrio si sposta verso sinistra.

Diminuzione di uno dei prodotti

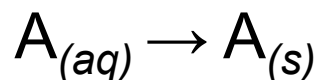
Quando uno dei prodotti viene allontanato, l'equilibrio si sposta verso destra per ripristinare i prodotti e diminuire le concentrazioni dei reagenti.

L'equilibrio nelle soluzioni e la precipitazione

Quando una sostanza solida si scioglie in acqua, avviene la **reazione di solubilizzazione** o **dissoluzione**:



La reazione inversa è la **precipitazione**:

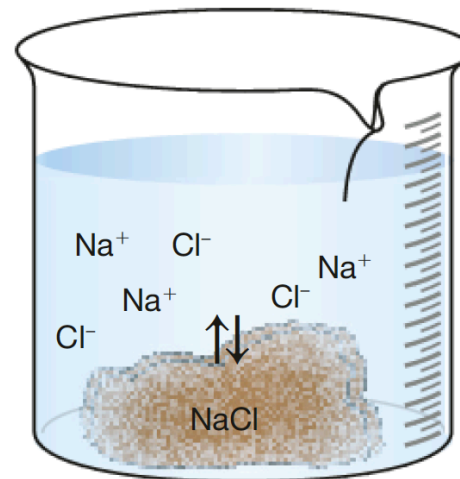


La dissoluzione prevale sulla precipitazione fin quando la soluzione non diventa **satura**.

L'equilibrio nelle soluzioni e la precipitazione

Quando la soluzione è satura, sulla superficie del solido a contatto con la soluzione si instaura un equilibrio fra dissoluzione e precipitazione: si è instaurato un **equilibrio di solubilità**.

La quantità di solido non influenza l'equilibrio, purché la soluzione sia satura e la temperatura costante.



L'equilibrio nelle soluzioni e la precipitazione

Per un generico sale AB:



l'equilibrio non risente della quantità di solido AB, quindi la costante diventa:

$$K_{ps} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$$

In una soluzione di sali in acqua, la costante di equilibrio è data dal prodotto delle concentrazioni degli ioni disciolti. È detta **prodotto di solubilità**.

L'equilibrio nelle soluzioni e la precipitazione

L'equilibrio viene perturbato solo aggiungendo o togliendo gli ioni A^{y+} e B^{x-} .

Le sostanze il cui K_{ps} è minore di 10^{-5} sono considerate **insolubili**.

Una soluzione è soprassatura quando il soluto ha concentrazione maggiore della propria solubilità. Queste soluzioni non sono in equilibrio, perciò una minima perturbazione porta alla rapida precipitazione del soluto in eccesso e al ripristino dell'equilibrio di solubilità.

L'equilibrio nelle soluzioni e la precipitazione

Prodotto di solubilità (K_{ps}) di alcuni sali poco solubili a 25 °C.

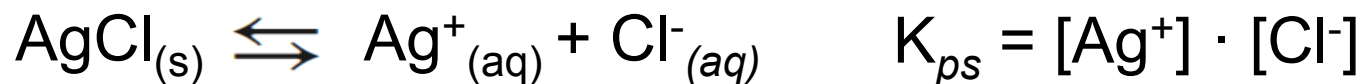
Nome e formula	K_{ps}
Cloruro d'argento, AgCl	$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}$
Fluoruro di calcio, CaF₂	$[Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = 4,0 \cdot 10^{-11}$
Solfato di calcio, CaSO₄	$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-5}$
Idrossido di alluminio, Al(OH)₃	$[Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 1,0 \cdot 10^{-33}$
Ioduro rameoso, CuI	$[Cu^+] \cdot [I^-] = 5,1 \cdot 10^{-12}$
Cloruro rameoso, CuCl	$[Cu^+] \cdot [Cl^-] = 1,72 \cdot 10^{-7} \quad 1,0 \cdot 10^{-6}$
Idrossido rameico, Cu(OH)₂	$[Cu^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-19}$
Fosfato di calcio, Ca₃(PO₄)₂	$[Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = 1,0 \cdot 10^{-25}$
Idrossido ferroso, Fe(OH)₂	$[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
Idrossido ferrico, Fe(OH)₃	$[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38}$
Solfuro ferroso, FeS	$[Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-18}$
Fluoruro ferroso, FeF₂	$[Fe^{2+}] \cdot [F^-]^2 = 2,36 \cdot 10^{-6}$
Perclorato di potassio, KClO₄	$[K^+] \cdot [ClO_4^-]^2 = 1,05 \cdot 10^{-2}$

L'equilibrio nelle soluzioni e la precipitazione

L'equilibrio di solubilità può essere perturbato aggiungendo alla soluzione satura un sale di uno ione che partecipa all'equilibrio.

La solubilità di un composto diminuisce se alla soluzione si aggiunge un altro composto avente con il primo uno **ione comune**. L'equilibrio risulta spostato a sinistra.

L'equilibrio nelle soluzioni e la precipitazione



Aggiungendo NaCl, gli ioni Cl^- reagiscono con ioni Ag^+ portando alla precipitazione di $\text{AgCl}_{(s)}$, sottraendo ioni Ag^+ alla soluzione. Il prodotto fra le concentrazioni ioniche torna a essere pari a K_{ps} per quella temperatura.

Continuando ad aggiungere NaCl si arriverà a eliminare completamente gli ioni Ag^+ dalla soluzione: ciò accadrà quando $[\text{Cl}^-]$ sarà pari al valore di K_{ps} .

L'equilibrio nelle soluzioni e la precipitazione

Tipo di sali	Ioni coinvolti e proprietà
Sali solubili	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ formano sali solubili con tutti gli anioni.
	Lo ione nitrato NO ₃ ⁻ forma sali solubili con tutti i cationi.
	Gli alogeni, Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , formano in generale sali solubili. Fanno eccezione gli alogenuri di Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Ag ⁺ e Cu ⁺ . Pertanto, ZnCl ₂ è solubile, mentre AgCl non lo è.
	Lo ione solfato SO ₄ ²⁻ forma in generale sali solubili. Fra le eccezioni ricordiamo BaSO ₄ , SrSO ₄ , e PbSO ₄ , che sono insolubili, e Ag ₂ SO ₄ , CaSO ₄ , e Hg ₂ SO ₄ , che sono debolmente solubili.
	Lo ione acetato CH ₃ COO ⁻ forma sali solubili con tutti i cationi a eccezione di Ag ⁺ , perciò l'acetato d'argento CH ₃ COOAg è insolubile.
Sali insolubili	I solfuri (S²⁻) sono insolubili con quasi tutti i cationi; sono invece solubili Na ₂ S, K ₂ S, (NH ₄) ₂ S e anche MgS, CaS, SrS, BaS.
	Gli ossidi (O²⁻) sono insolubili con quasi tutti i cationi; fanno eccezione Na ₂ O, K ₂ O, SrO, BaO, che sono solubili, e anche CaO, debolmente solubile.
	Gli idrossidi (OH⁻) sono insolubili con quasi tutti i cationi; fanno eccezione NaOH, KOH, Sr(OH) ₂ , e Ba(OH) ₂ , che sono solubili, e Ca(OH) ₂ , debolmente solubile.
	I cromati (CrO₄²⁻) sono insolubili con quasi tutti i cationi; sono invece solubili Na ₂ CrO ₄ , K ₂ CrO ₄ , (NH ₄) ₂ CrO ₄ , e MgCrO ₄ .
	I fosfati (PO₄³⁻) e i carbonati (CO₃²⁻) sono insolubili con quasi tutti i cationi; sono solubili i fosfati e carbonati di Na ⁺ , K ⁺ e NH ₄ ⁺ .