

ZANICHELLI

Giuseppe Valitutti

Marco Falasca

Patrizia Amadio

Lineamenti di chimica

ZANICHELLI

Capitolo 15

Cinetica ed equilibrio

ZANICHELLI

Sommario

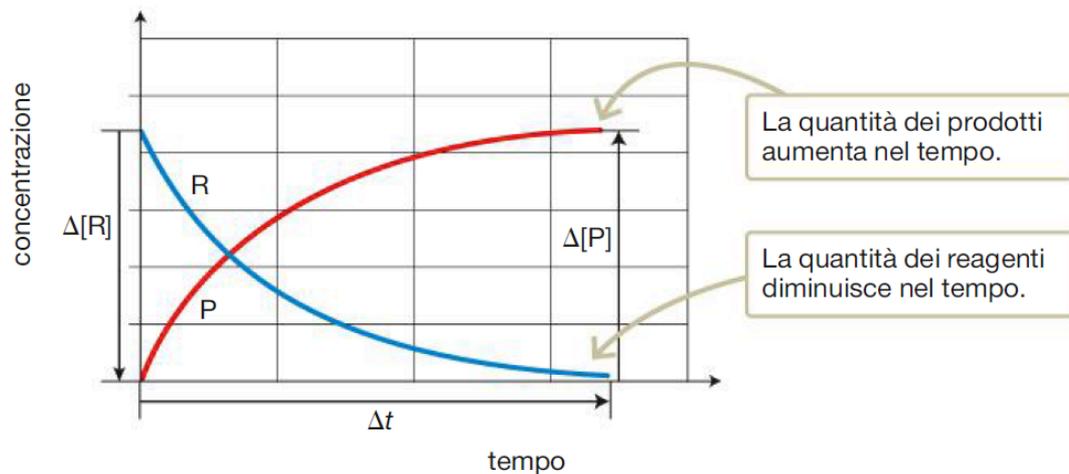
1. Che cos'è la velocità di reazione
2. Livello macroscopico: i fattori che influiscono sulla velocità di reazione
3. L'energia di attivazione
4. L'equilibrio chimico
5. La costante di equilibrio
6. Il principio di Le Châtelier
7. L'equilibrio di solubilità

Che cos'è la velocità di reazione

La **cinetica chimica** studia tutti gli aspetti relativi alla velocità delle trasformazioni chimiche.

La **velocità di reazione** (v) è la variazione della concentrazione molare dei reagenti, $\Delta[R]$, o dei prodotti, $\Delta[P]$, nell'intervallo di tempo Δt . La sua unità di misura è $\text{mol/L} \cdot \text{s}$.

$$v = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$



Che cos'è la velocità di reazione

La velocità di reazione è una **grandezza intensiva**, poiché non dipende dalla dimensione del sistema, ma dalla concentrazione molare di reagenti e prodotti.

Decresce nel tempo: man mano che la concentrazione del reagente diminuisce, cala la velocità con cui si trasforma in prodotto.



Livello macroscopico: i fattori che influiscono sulla velocità di reazione

I fattori che fanno aumentare la velocità di reazione sono:

- **natura** dei reagenti
- maggior **concentrazione** dei reagenti
- aumento della **temperatura**
- estensione della **superficie di contatto** fra i reagenti
- presenza di **catalizzatori**.

Livello macroscopico: i fattori che influiscono sulla velocità di reazione

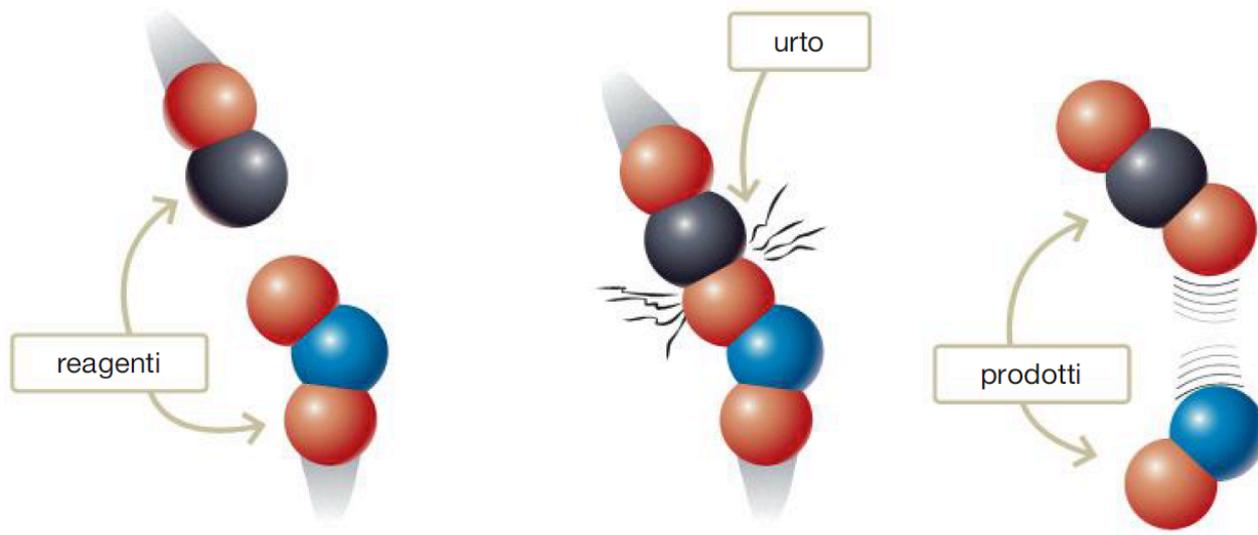
I **catalizzatori**, a differenza dell'aumento della temperatura, sono altamente specifici, cioè accelerano solo la reazione prescelta.

I catalizzatori più specifici sono gli **enzimi**, proteine che catalizzano le reazioni biologiche nelle cellule degli esseri viventi.

La loro presenza rende possibili queste reazioni anche alle basse temperature del nostro organismo.

L'energia di attivazione

Teoria degli urti: agitate dal moto termico, le molecole dei reagenti si urtano senza sosta.

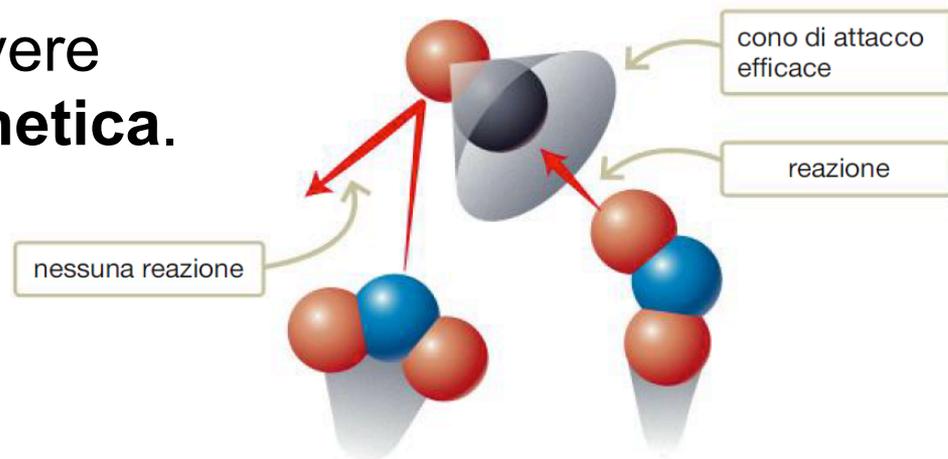


Per aumentare il possiamo aumentare la concentrazione dei reagenti e/o la temperatura del sistema.

L'energia di attivazione

Tuttavia, perché la reazione avvenga (**urti efficaci**):

1. deve verificarsi un certo **numero di urti** fra le molecole dei reagenti
2. le collisioni devono avvenire con un'**orientazione** appropriata
3. le particelle devono avere sufficiente **energia cinetica**.



L'energia di attivazione

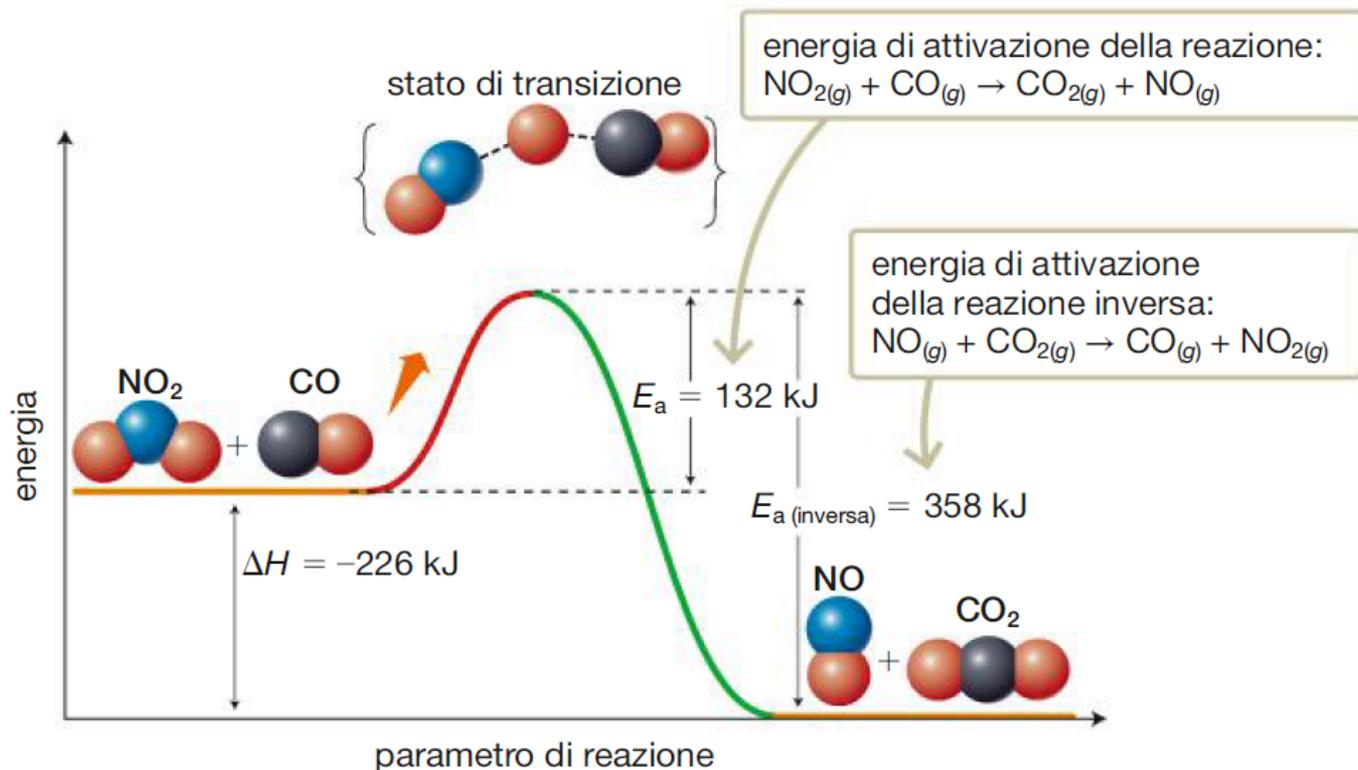
Se l'energia cinetica non è sufficiente, anche un urto nella direzione corretta può concludersi con un semplice «rimbalzo» delle molecole (*urto elastico*).

L'**energia di attivazione** (E_a) è l'energia minima che occorre per iniziare una reazione, rompendo alcuni legami dei reagenti.

Aumentando la temperatura si ha un aumento dell'energia cinetica media delle particelle.

L'energia di attivazione

Andamento dell'energia durante la reazione (profilo energetico).



L'energia di attivazione

Lo **stato di transizione** è la fase intermedia della reazione.

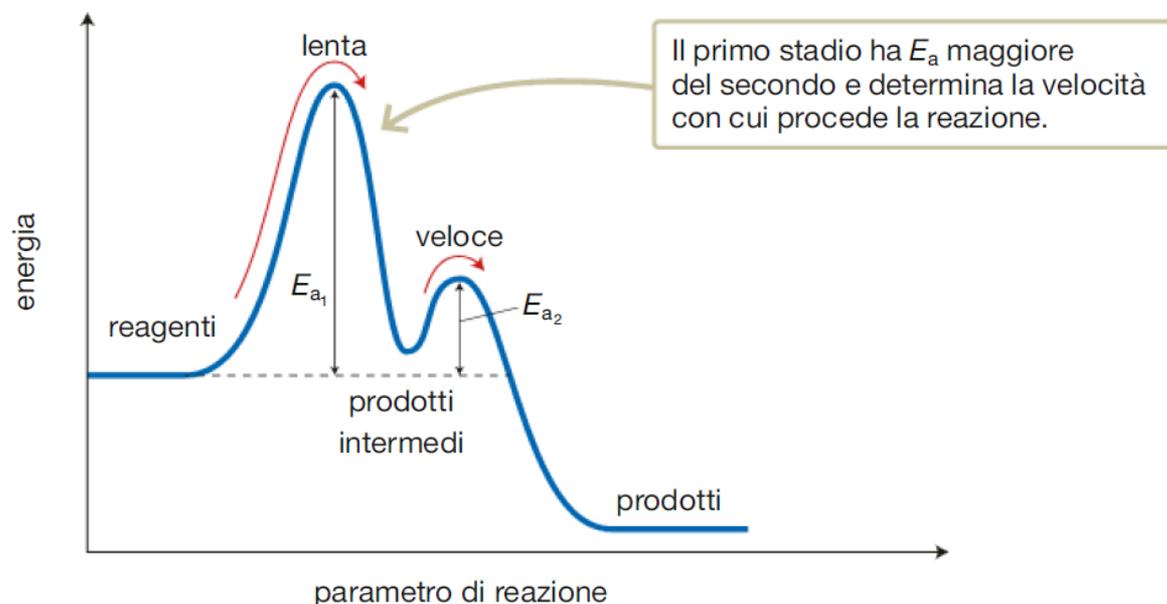
Il composto intermedio, chiamato **complesso attivato**, ha un contenuto energetico superiore sia a quello dei reagenti sia a quello dei prodotti ed è molto instabile.

L'**energia di attivazione** è la differenza tra l'energia dei reagenti e quella del complesso attivato.

La differenza tra l'energia dei reagenti e quella dei prodotti corrisponde alla **variazione di entalpia ΔH** : positiva se la reazione è esotermica e negativa se è endotermica.

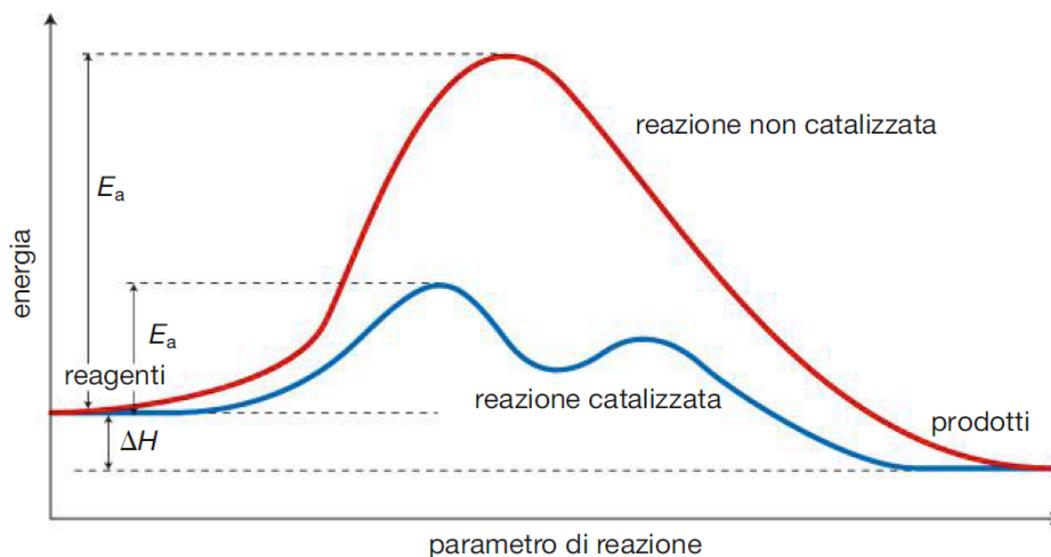
L'energia di attivazione

In una reazione a più stadi, quello con energia di attivazione maggiore è detto **stadio limitante**, perché è quello che determina, nel complesso, la velocità della reazione.



L'energia di attivazione

Il **catalizzatore** è una sostanza che accelera la trasformazione chimica abbassando la sua l'energia di attivazione.

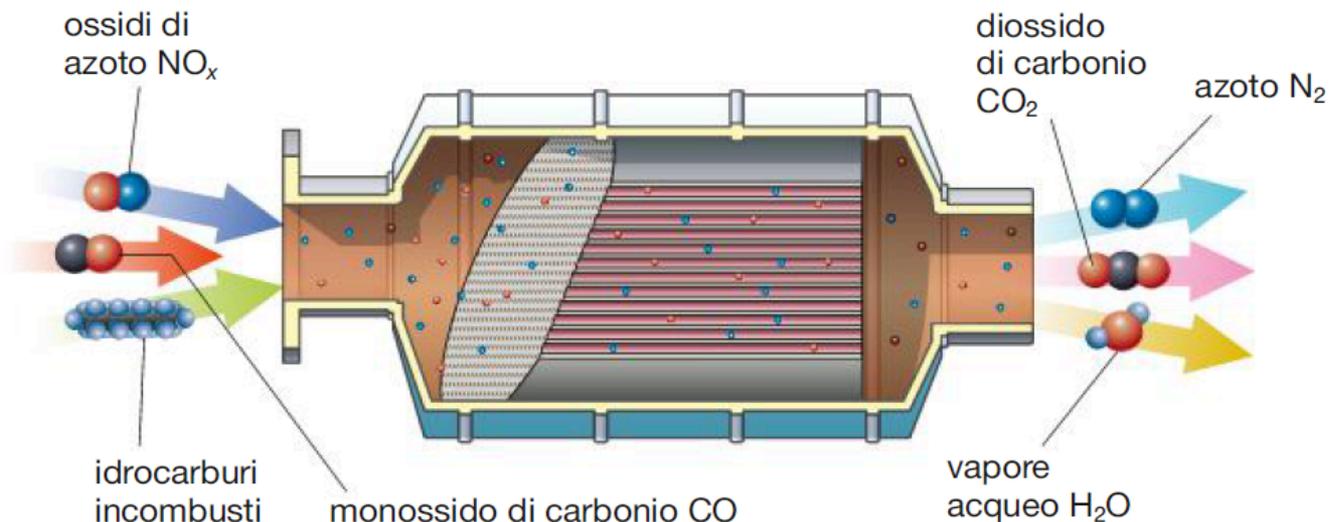


Il valore del ΔH di reazione non cambia e il catalizzatore, pur prendendo parte alla reazione, non si consuma.

L'energia di attivazione

Catalizzatori omogenei: operano nello stesso stato fisico dei reagenti.

Catalizzatori eterogenei: operano in uno stato diverso da quello dei reagenti e dei prodotti (un esempio è la marmitta catalitica).



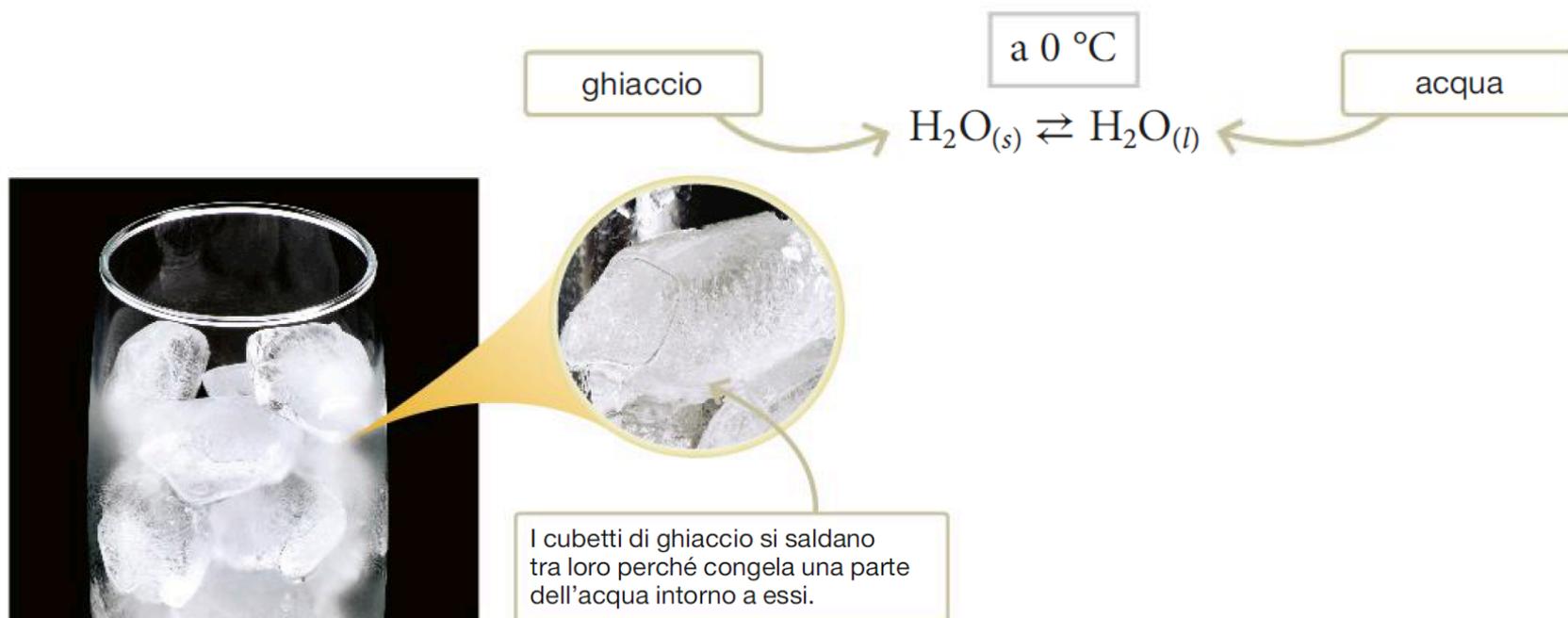
L'equilibrio chimico

Un sistema è in **equilibrio reversibile e dinamico** quando due trasformazioni opposte avanzano a uguale velocità: la concentrazione di reagenti e prodotti non cambia nel tempo, a pressione e temperatura costanti.

Le situazioni di equilibrio reversibile e dinamico non sono frequenti in natura, poiché richiedono *sistemi chiusi*.

L'equilibrio chimico

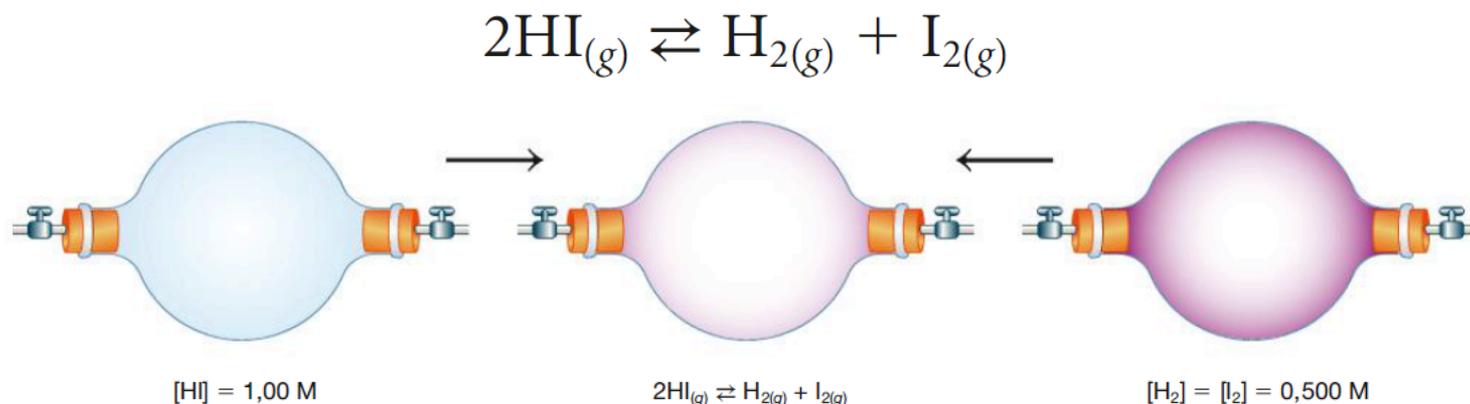
Per esempio, in un bicchiere contenente acqua e ghiaccio, i processi opposti di fusione e solidificazione avvengono contemporaneamente → **equilibrio di fase**.



L'equilibrio chimico

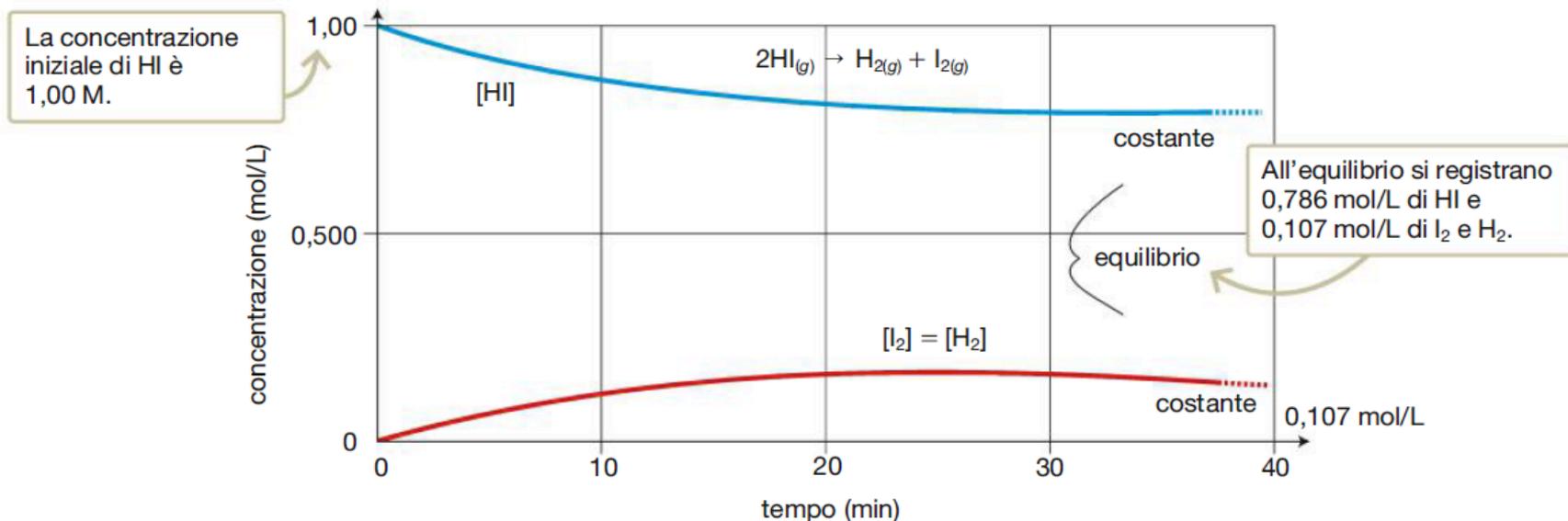
L'equilibrio dinamico può instaurarsi anche in una trasformazione chimica: si parla, in questo caso, di **equilibrio chimico**.

A temperatura e pressione costanti, in generale nelle reazioni chimiche non si ha mai la completa conversione dei reagenti in prodotti.



L'equilibrio chimico

Dopo un po' di tempo, la velocità della reazione di formazione di HI diventerà uguale alla velocità di decomposizione. Le concentrazioni di HI, I₂ e H₂, a questo punto, rimarranno costanti a meno di un intervento esterno.



La costante di equilibrio

All'equilibrio esiste una relazione che lega le concentrazioni dei prodotti e quelle dei reagenti.

Considerando l'acido iodidrico, la relazione è la seguente:

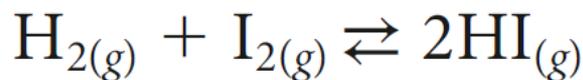


Le parentesi quadre esprimono le concentrazioni in mol/L.

Questo rapporto rimane costante *indipendentemente dalle concentrazioni iniziali di reagenti e prodotti.*

La costante di equilibrio

Concentrazioni iniziali e all'equilibrio, misurate in cinque diverse prove, per la reazione condotta a 700 K.

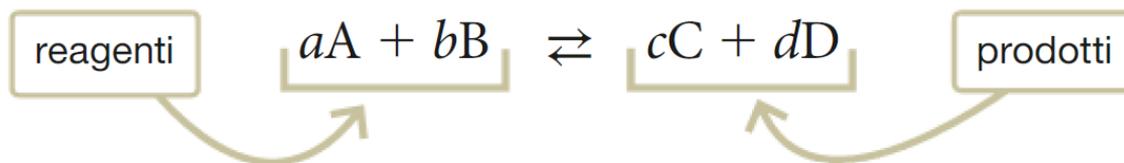


Prova	Concentrazioni iniziali (mol/L)			Concentrazioni all'equilibrio (mol/L)			$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$
	[H ₂]	[I ₂]	[HI]	[H ₂]	[I ₂]	[HI]	
1	0	0	1,00	0,107	0,107	0,786	54,0
2	0,500	0,500	0	0,107	0,107	0,786	54,0
3	0,500	0,500	0,500	0,160	0,160	1,18	54,4
4	0,500	0,500	1,00	0,214	0,214	1,57	53,8
5	0,200	0,200	2,00	0,257	0,257	1,89	54,1

La costante di equilibrio

Legge dell'azione di massa: in un sistema chimico all'equilibrio, il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni molari dei prodotti e il prodotto delle concentrazioni molari dei reagenti, elevate ciascuna al proprio coefficiente stechiometrico, è costante.

Il valore ottenuto è la **costante di equilibrio**, K_{eq} .



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

La costante di equilibrio

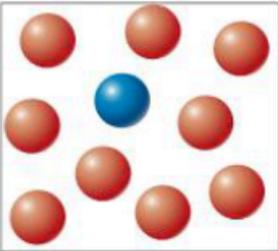
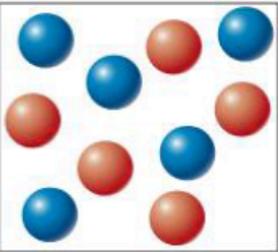
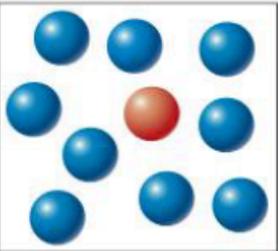
A seconda della reazione, il valore di K_{eq} può essere grande ($K_{\text{eq}} \gg 1$), piccolo ($K_{\text{eq}} \ll 1$) o intermedio ($K_{\text{eq}} \approx 1$).

K_{eq} molto grande: la reazione procede quasi fino al completamento e l'equilibrio è spostato a destra.

$K_{\text{eq}} \approx 1$: all'equilibrio le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti sono praticamente uguali.

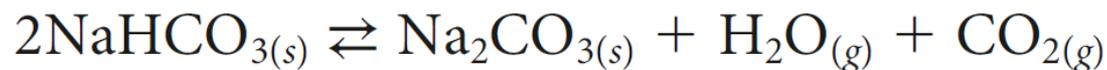
K_{eq} molto piccola: la reazione inversa è favorita e l'equilibrio è spostato a sinistra, le concentrazioni dei reagenti sono maggiori di quelle dei prodotti.

La costante di equilibrio

Esempio	$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_{eq}$	Situazione all'equilibrio: reagenti (<i>in blu</i>) e prodotti (<i>in rosso</i>)	Posizione dell'equilibrio
$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$ $K_{eq} = 4 \cdot 10^{31}$ $K_{eq} = \frac{[HCl]^2}{[H_2] \cdot [Cl_2]}$	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.
$SO_{2(g)} + NO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)} + NO_{(g)}$ $K_{eq} = 3$ $K_{eq} = \frac{[SO_3] \cdot [NO]}{[SO_2] \cdot [NO_2]}$	$K_{eq} \approx 1$: 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 del 50% circa.
$Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2Cl_{(g)}$ $K_{eq} = 1,2 \cdot 10^{-7}$ $K_{eq} = \frac{[Cl]^2}{[Cl_2]}$	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. Si formano quantità minime di prodotto.

La costante di equilibrio

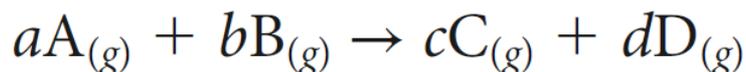
Nel caso di una **reazione eterogenea**, non è necessario riportare le concentrazioni di solidi e liquidi puri, poiché sono costanti.



$$K_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}_2]$$

La costante di equilibrio

Nelle **reazioni omogenee in fase gassosa** possiamo esprimere K_{eq} anche in termini di pressioni parziali dei gas, elevate al rispettivo coefficiente stechiometrico. In questo caso la costante è indicata con K_p .



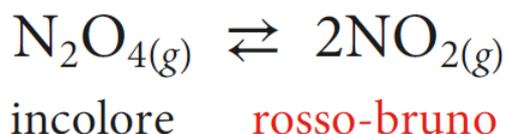
$$K_p = \frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b}$$

La costante di equilibrio

Il valore di K_{eq} **varia con la temperatura.**

Reazioni endotermiche $\rightarrow K_{eq}$ *aumenta* all'aumentare di T.

Reazioni esotermiche $\rightarrow K_{eq}$ *diminuisce* all'aumentare di T.



$K_{eq} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$K_{eq} = 0,59 \cdot 10^{-3}$	$t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$
	$K_{eq} = 4,5 \cdot 10^{-3}$	$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
	$K_{eq} = 260 \cdot 10^{-3}$	$t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

Ad alte temperature,
nella miscela prevale
 NO_2 (rosso-bruno).



A basse temperature,
nella miscela prevale
 N_2O_4 (incolore).



Il principio di Le Châtelier

Se in un sistema all'equilibrio si modificano temperatura, pressione o le quantità di reagenti e prodotti, interviene il **principio di Le Châtelier** (1884):

un sistema all'equilibrio, perturbato da un'azione esterna, **reagisce in modo da ridurne o annullarne l'effetto**, ristabilendo l'equilibrio.

Il principio di Le Châtelier

- Effetto della *variazione della concentrazione*:

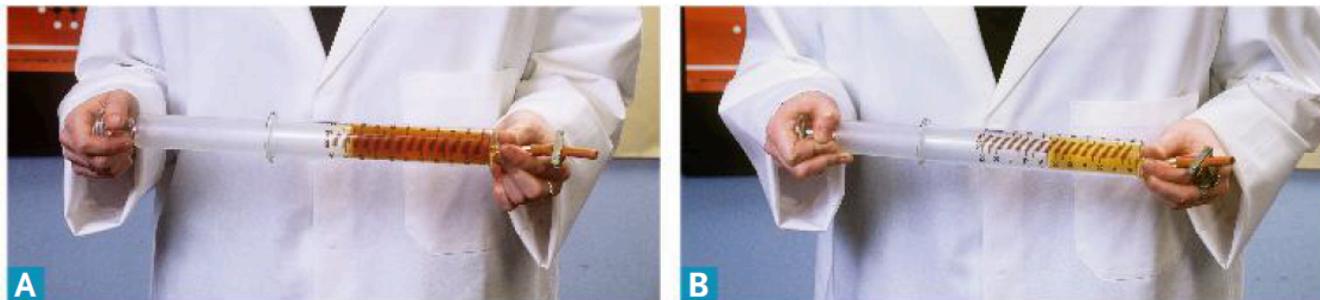
aggiungendo un reagente a un sistema all'equilibrio, **l'equilibrio si sposta** nella direzione che consente la scomparsa di una parte del reagente aggiunto e la **formazione del prodotto**. Viceversa, se si aggiungiamo un prodotto al sistema all'equilibrio, si provoca una reazione opposta.

K_{eq} resta invariata.

Il principio di Le Châtelier

- Effetto della *variazione della pressione o del volume*:

l'aumento di pressione di un sistema gassoso all'equilibrio comporta lo **spostamento dell'equilibrio** nella direzione in cui è **presente il numero minore di molecole**; viceversa, se aumentiamo il volume a disposizione (diminuzione della pressione), favoriamo lo spostamento dell'equilibrio nella direzione in cui è presente il numero maggiore di molecole.



Il principio di Le Châtelier

- Effetto della *variazione della temperatura*:

se si **riscalda** un sistema all'equilibrio, si favorisce la reazione **endotermica**; se invece si **raffredda**, si favorisce la reazione **esotermica**.

- Influenza del *catalizzatore*:

il **catalizzatore non ha alcuna influenza** sulla posizione dell'**equilibrio**, poiché non compare nell'equazione di reazione. Agisce solo sulla velocità di raggiungimento di tale equilibrio.

L'equilibrio di solubilità

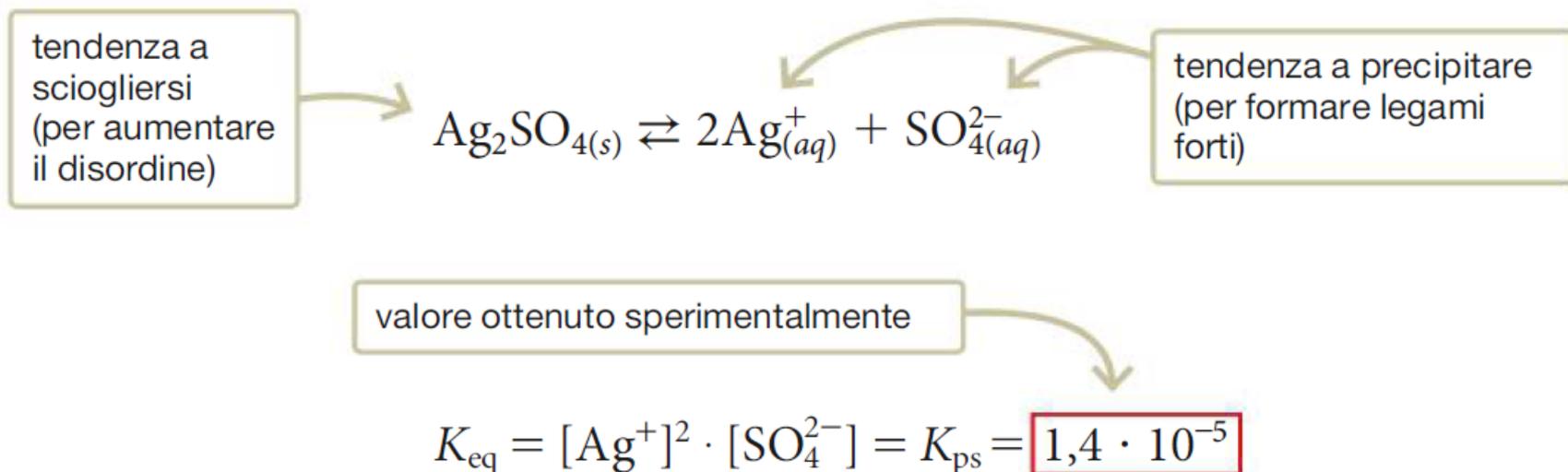
Quando i reagenti o i prodotti di una reazione sono in fasi diverse, si instaura un **equilibrio di solubilità**.

La maggiore o minore solubilità di un solido è il risultato della tendenza all'aumento del disordine, che favorisce il formarsi della soluzione, e la tendenza a formare legami forti, che favorisce l'esistenza del solido indisciolto.



L'equilibrio di solubilità

Poiché nel caso di una **reazione eterogenea** non è necessario riportare le concentrazioni di solidi e liquidi puri, resta pertanto solo la relazione tra le specie a concentrazione variabile. Tale relazione è chiamata **prodotto di solubilità (K_{ps})**.



L'equilibrio di solubilità

Il valore della K_{ps} è **tanto più piccolo quanto meno è solubile una sostanza.**

Se il prodotto delle concentrazioni degli ioni, ognuno elevato al proprio indice, supera il valore del prodotto di solubilità, il composto ionico precipita, altrimenti rimane in soluzione.

- **prodotto ionico $> K_{ps}$** → si forma un precipitato
- **prodotto ionico $= K_{ps}$** → soluzione satura
- **prodotto ionico $< K_{ps}$** → non si forma un precipitato

L'equilibrio di solubilità

- Il valore di K_{ps} varia con la **temperatura**.

Reazioni endotermiche $\rightarrow K_{ps}$ *aumenta* all'aumentare di T

Reazioni esotermiche $\rightarrow K_{ps}$ *diminuisce* all'aumentare di T .

- Il valore di K_{ps} varia per **effetto dello ione comune**.

Sciogliendo in acqua due sali con uno *ione in comune*, entrambi risulteranno meno solubili di ognuno preso separatamente (K_{ps} diminuisce).

L'aggiunta di una soluzione di NaCl a una soluzione satura di $PbCl_2$ determina la precipitazione di $PbCl_{2(s)}$.

