

Equilibrio chimico

All'inizio di ogni reazione chimica, la quantità dei reagenti è elevata, mentre quella dei prodotti è nulla o appena trascurabile, ma mentre la reazione procede, le quantità dei reagenti diminuiscono e aumentano invece quelle dei prodotti di reazione.

Una reazione è **completa** se al termine di essa non si ha più presenza dei reagenti. In genere si hanno **reazioni incomplete**, che alla fine, insieme ai prodotti di reazione, contengono ancora piccole percentuali di reagenti. Questo accade perché si ha una **reazione reversibile** e pertanto le reazioni che avvengono sono due:

-quella **diretta**: reagenti → prodotti di reazione

-quella **inversa**: prodotti di reazione → reagenti iniziali

Il processo diretto e quello inverso avvengono contemporaneamente, fino a che si raggiunge uno **stato di equilibrio**, in corrispondenza del quale la quantità dei prodotti e dei reagenti rimane costante. Quando una reazione chimica raggiunge le condizioni di equilibrio, si tratta di un **equilibrio dinamico**, nel quale tante sono le molecole che si formano, quante quelle che si decompongono. I prodotti di reazione mano a mano che si formano, danno luogo alla reazione inversa fino a raggiungere una condizione di equilibrio in cui la reazione diretta e la reazione inversa raggiungono la stessa velocità, condizione che corrisponde a quella di minima energia del sistema, vale a dire $\Delta G=0$.

Il **rendimento** di una reazione corrisponde alla percentuale di reagenti che si è trasformata in prodotto ed è del 100% solo se la reazione è completa. Se una reazione è reversibile, il suo rendimento è sempre inferiore al 100% perché parte dei prodotti finali si trasformano, ma si può dire che, la reazione diretta, ha un buon rendimento quando nel prodotto finale i reagenti apparentemente rimasti inalterati sono presenti solo in minima parte. In questo caso si dice anche, che l'equilibrio è spostato a destra. Se invece la concentrazione molare dei reagenti rimasti inalterati nel tempo supera quella dei prodotti di reazione, il rendimento della reazione diretta è molto basso, inferiore al 50%. Si dice allora, che l'equilibrio è spostato a sinistra.

Per ogni reazione del tipo: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ si può calcolare una **costante di equilibrio**, che viene indicata con k_{eq} o con K_c (**legge dell'azione di massa**):

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

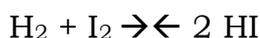
che rappresenta il rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e quelle dei reagenti rimasti inalterati, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico.

- Se la costante K_{eq} è molto grande, significa che è molto elevato il numeratore e piccolo il denominatore, vale a dire che è alta la concentrazione del prodotto finale e bassa quella dei reagenti rimasti inalterati. Pertanto l'equilibrio è spostato verso destra e la reazione ha un rendimento superiore al 50%;
- Se $k_{eq}=1$, numeratore e denominatore sono uguali, quindi il rendimento della reazione diretta uguaglia quello della reazione inversa ed è quindi pari al 50%;
- Se $k < 1$, il denominatore è maggiore del numeratore, quindi la reazione ha un rendimento inferiore al 50% ed è pertanto spostata verso sinistra, cioè prevale la reazione inversa.

Si può concludere che: quanto più è grande la costante di equilibrio, tanto maggiore è il rendimento della reazione:

- Per $k_{eq}=1$, la resa è del 50% ($\eta=50\%$);
- Per $k_{eq}>10^3$, la reazione viene considerata completa ($\eta=100\%$);
- Per $k_{eq}<10^{-3}$, la reazione è considerata non avvenuta ($\eta=0\%$)

ESERCIZIO: Calcola la costante di equilibrio per la sintesi di HI, sapendo che all'equilibrio $[H_2]=0.22$ $[I_2]=0.22$ $[HI]=1.56$



$$k_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

Per la reazione su scritta si ha

$$K = 1.56^2 / 0.22 \cdot 0.22 = 50.28$$

Il valore di k_{eq} non è costante in assoluto, ma dipende dalla temperatura alla quale la reazione viene condotta. Al variare della temperatura, l'equilibrio si

sposta a destra o a sinistra a seconda se viene favorita la reazione diretta oppure la reazione inversa. In genere: all'aumentare della temperatura:

-nelle reazioni esotermiche ($\Delta H < 0$), la costante di equilibrio k_{eq} diminuisce;

-nelle reazioni endotermiche ($\Delta > 0$), la costante di equilibrio k_{eq} aumenta.

Le reazioni nelle quali i componenti sono presenti in fasi differenti, costituiscono **equilibri eterogenei**; quelle nelle quali tutti i componenti si trovano nella stessa fase, costituiscono **equilibri omogenei**. Nei sistemi eterogenei in equilibrio, il valore della costante non dipende dalla quantità dei solidi o dei liquidi presenti, ma solo dalla concentrazione molare dei componenti in fase gassosa.

Per le reazioni che si svolgono in fase gassosa, si può utilizzare la **costante di equilibrio delle pressioni parziali dei gas k_p** :

$$K_p = \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b}$$

dove: $k_p = k_c (RT)^{\Delta n}$ dove Δn è la variazione del numero di moli durante la reazione.

In una reazione reversibile, la costante di equilibrio k_c è legata alla variazione di energia libera ΔG dalla relazione:

$$\Delta G = -RT \ln k_{eq}$$

dove: R è la costante dei gas = 8.31 J/(Kmol), T è la temperatura alla quale avviene la reazione.

Con questa relazione, note le concentrazioni all'equilibrio, è possibile sapere se una reazione è spontanea oppure no.

ESEMPIO: *un sistema formato da idrogeno, iodio e acido iodidrico giunge all'equilibrio a 490°C quando le concentrazioni delle tre specie valgono rispettivamente:*

$$[H_2] = 0.32 \text{ mol/dm}^3 \quad [I_2] = 1.32 \text{ mol/dm}^3 \quad [HI] = 4.36 \text{ mol/dm}^3$$

1. Calcola il valore della costante delle pressioni parziali k_p
2. Verifica se la reazione di sintesi dell'acido iodidrico a 490°C è spontanea oppure no.

1) Scriviamo la reazione e calcoliamo la costante di equilibrio: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$
 $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(4.36 \text{ mol/dm}^3)^2}{0.36 \text{ mol/dm}^3 \cdot 1.32 \text{ mol/dm}^3} = 45.0$

Nella reazione, da 2 moli di reagenti si ottengono 2 moli di prodotto, quindi $\Delta n = 0$:
 $k_p = k_c(RT)^{\Delta n} = k_c(RT)^0 = k_c \cdot 1 = k_c = 45.0$

2) Ora possiamo calcolare la variazione di energia libera ΔG per vedere se la reazione di sintesi è spontanea alla temperatura $T = 490 + 273 = 763 \text{ K}$:

$$\Delta G = -RT \ln k_{eq} = -RT \ln k_c = -8.31 \text{ J/(kmol)} \cdot 763 \text{ K} \cdot \ln 45.0 = -8.31 \cdot 763 \cdot 3.81 = -24157 \text{ J/mol} = -24.2 \text{ kJ/mol}$$

Essendo ΔG negativo, la reazione di sintesi a $490 \text{ }^\circ\text{C}$ è spontanea.

Un sistema all'equilibrio, perturbato da un'azione esterna, reagisce e tende ad annullare gli effetti della perturbazione raggiungendo un nuovo equilibrio (**principio di Le Chatelier**).

- Un aumento di temperatura tra due reazioni favorisce quella endotermica.
- Un aumento della pressione favorisce la formazione di sostanze che occupano minore volume.
- Aumentando la concentrazione dei reagenti l'equilibrio si sposta verso destra per formare un nuovo prodotto.
- Asportando i prodotti che si formano nella reazione, l'equilibrio si sposta verso destra per formare nuovo prodotto, al fine di sostituire quello che è stato asportato.

Una particolare situazione di equilibrio è quella che si raggiunge quando si prepara una soluzione satura per cui una parte del solido rimane indisciolta. Anche in questo caso, infatti le reazioni sono due:

-la **dissoluzione**, cioè il passaggio del solido in soluzione;

-la **precipitazione** del solido che si riforma, cioè la trasformazione inversa.

Le due reazioni procedono insieme fino a raggiungere la stessa velocità e quindi una condizione di equilibrio, detta **equilibrio di solubilità**: all'equilibrio, la velocità di dissoluzione è uguale alla velocità di precipitazione.

La costante denominata prodotto di solubilità k_{ps} vale:

$$k_{ps} = \frac{[\text{ione}^+]^a [\text{ione}^-]^b}{\text{solido}}$$

In forma ridotta, considerando costante il denominatore, si ha il prodotto ionico:

$$K' = [\text{ione}^+]^a [\text{ione}^-]^b$$

che rappresenta il valore massimo del prodotto delle concentrazioni ioniche che si possono avere in soluzione a quella temperatura.

The logo for StudentVille features a stylized yellow and white building icon above the text "StudentVille" in a light blue, sans-serif font.

StudentVille