

CAPITOLO 14 - EQUILIBRIO CHIMICO

La maggior parte delle reazioni è, in una certa misura, reversibile. Quando le velocità del processo diretto e del processo inverso sono uguali e le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti rimangono uguali si è raggiunto l'**equilibrio chimico**.

L'equilibrio chimico è un processo dinamico ed è dunque uno stato nel quale non si osservano variazioni osservabili nel tempo.

È diverso dall'**equilibrio fisico** in quanto quest'ultimo denota lo stato in cui si ha l'equilibrio tra due fasi della stessa sostanza e tutte le variazioni che si verificano sono processi fisici. Per ogni reazione reversibile c'è una relazione matematica specifica tra le concentrazioni all'equilibrio di prodotti e reagenti che dà un valore costante. Presa per esempio la reazione reversibile $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ nella quale a , b , c e d sono i coefficienti stechiometrici delle specie reagenti A, B, C e D; la **costante di equilibrio** per questa reazione ad una determinata temperatura vale:

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

dove le quantità tra parentesi quadre sono le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti. Tale equazione è la forma matematica della **legge di azione di massa** che correla le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti secondo una grandezza detta **costante di equilibrio (K)**. Il valore della costante di equilibrio indica se sono favoriti i prodotti o i reagenti: se $K \gg 1$ allora l'equilibrio è spostato a **destra** e favorisce i prodotti, se invece $K \ll 1$ l'equilibrio è spostato a **sinistra** e favorisce i reagenti. La costante di equilibrio è **adimensionale**.

Equilibrio omogeneo

Il termine equilibrio omogeneo si applica a reazioni nelle quali tutte le specie presenti sono nella stessa fase. Un esempio è la reazione $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ la cui costante di equilibrio è data da $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$ (il deponente c indica che le concentrazioni sono espresse in moli/litro). Considerando prodotti e reagenti gassosi si può scrivere la costante di equilibrio in funzione delle pressioni delle sostanze in

gioco ovvero $K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$ nella quale sono considerate le pressioni parziali all'equilibrio. In generale si ha $K_c \neq K_p$ perché le pressioni parziali non sono uguali alle concentrazioni dei reagenti espresse in moli per litro. Tuttavia è possibile trovare una relazione tra queste due quantità espressa come $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ dove Δn corrisponde alla differenza tra le moli di prodotti gassosi e le moli di reagenti gassosi $[(c+d)-(a+b)]$.

Equilibrio eterogeneo

Una reazione reversibile che coinvolge reagenti e prodotti che sono in fasi diverse porta ad un **equilibrio eterogeneo**. La "concentrazione" di un solido, così come la densità, è una proprietà intensiva non dipende da quanta sostanza è presente: per questa ragione le **concentrazioni delle sostanze solide** (così come quelle dei liquidi puri) **sono costanti** e possono essere dunque inglobate nella costante di equilibrio. Considerando per esempio la reazione $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ si ha che

$$\frac{[CaCO_3]}{[CaO]} K'_c = K_c = [CO_2]$$

nella quale K_c è espressa in funzione della sola concentrazione di CO_2 . Allo stesso modo $K_p = P_{CO_2}$.

Le espressioni della costante di equilibrio

- Se una reazione può essere espressa come **somma** di due o più reazioni, la costante di equilibrio della reazione globale è data dal **prodotto delle costanti di equilibrio** delle singole reazioni
- Quando si scrive una reazione nella **direzione opposta** la costante di equilibrio diventa il **reciproco** della costante di equilibrio originale
- Le concentrazioni delle specie reagenti nella fase condensata sono espresse in **M** mentre nella fase gassosa possono essere espresse in **M** o **atm**
- Le concentrazioni di solidi puri, liquidi puri e solventi non appaiono nelle costanti di equilibrio
- La costante di equilibrio è **adimensionale**

- Citando il valore di una costante di equilibrio bisogna specificare l'**equazione bilanciata** a cui si riferisce e la **temperatura**

Previsione della direzione di una reazione

La costante di equilibrio serve per predire la direzione nella quale una miscela di reazioni procederà per raggiungere l'equilibrio.

Il quoziente di reazione (Q_c) si calcola sostituendo le concentrazioni iniziali dei reagenti e dei prodotti nella espressione della costante di equilibrio. Per determinare la direzione della reazione si confrontano i valori di Q_c e K_c :

- $Q_c < K_c$ per raggiungere l'equilibrio i reagenti devono essere convertiti in prodotti, il sistema procede dunque da sinistra a destra per raggiungere l'equilibrio
- $Q_c = K_c$ le concentrazioni iniziali sono le concentrazioni all'equilibrio, il sistema è dunque all'equilibrio
- $Q_c > K_c$ per raggiungere l'equilibrio i prodotti devono essere convertiti in reagenti, il sistema procede da destra a sinistra per raggiungere l'equilibrio

Calcolo delle concentrazioni all'equilibrio

Conoscendo la costante di equilibrio e le concentrazioni iniziali di una reazione è possibile calcolare le concentrazioni all'equilibrio. Per fare ciò è necessario seguire tre passaggi:

1. Dopo aver calcolato il quoziente di reazione e averlo confrontato con la costante di equilibrio si esprimono le concentrazioni di tutte le specie all'equilibrio in funzione della concentrazione iniziale e di una singola quantità incognita x che rappresenta le variazioni di concentrazione (una variazione positiva rappresenta un aumento mentre una negativa rappresenta una diminuzione)
2. Si scrive l'espressione della costante di equilibrio in funzione delle concentrazioni all'equilibrio. Conoscendo il valore della K_c si ricava x .
3. Avendo ricavato x , si calcolano le concentrazioni all'equilibrio di tutte le specie. Si segue dunque uno schema "**ICE**" considerando ovvero le concentrazioni iniziali, il cambiamento di concentrazione e le concentrazioni all'equilibrio.

Fattori che influenzano l'equilibrio

Il **principio di Châtelier** permette di prevedere in che direzione una reazione procederà a seguito di una variazione di concentrazione, pressione, volume o temperatura. Tale principio afferma che se viene apportata una perturbazione esterna ad un sistema all'equilibrio, il sistema cerca di *ristabilire l'equilibrio riorganizzandosi in modo che la perturbazione venga minimizzata*.

Se si hanno delle **variazioni di concentrazione** l'equilibrio si sposta in base a cosa varia di concentrazione:

Aumento concentrazione prodotti = equilibrio a sx
Diminuzione concentrazione prodotti = equilibrio a dx
Aumento concentrazione reagenti = equilibrio a dx
Diminuzione concentrazione reagenti = equilibrio a sx

Se si hanno **variazioni di volume e di pressione** che dunque influenzano le concentrazioni dei gas:

Aumento pressione = equilibrio dove ci sono meno moli di gas
Diminuzione pressione = equilibrio dove ci sono più moli di gas
Aumento volume = equilibrio dove ci sono più moli di gas
Diminuzione volume = equilibrio dove ci sono meno moli di gas

Se si hanno **variazioni di temperatura** a venire alterata è la costante di equilibrio. Un aumento di temperatura favorisce una reazione endotermica (K aumenta) mentre una diminuzione di temperatura favorisce una reazione esotermica (K diminuisce).

Aggiungendo un **catalizzatore** alla reazione la costante K e la posizione del sistema all'equilibrio non cambiano ma si raggiunge prima l'equilibrio: il catalizzatore, infatti abbassa l'energia di attivazione sia per la reazione diretta che per quella inversa.