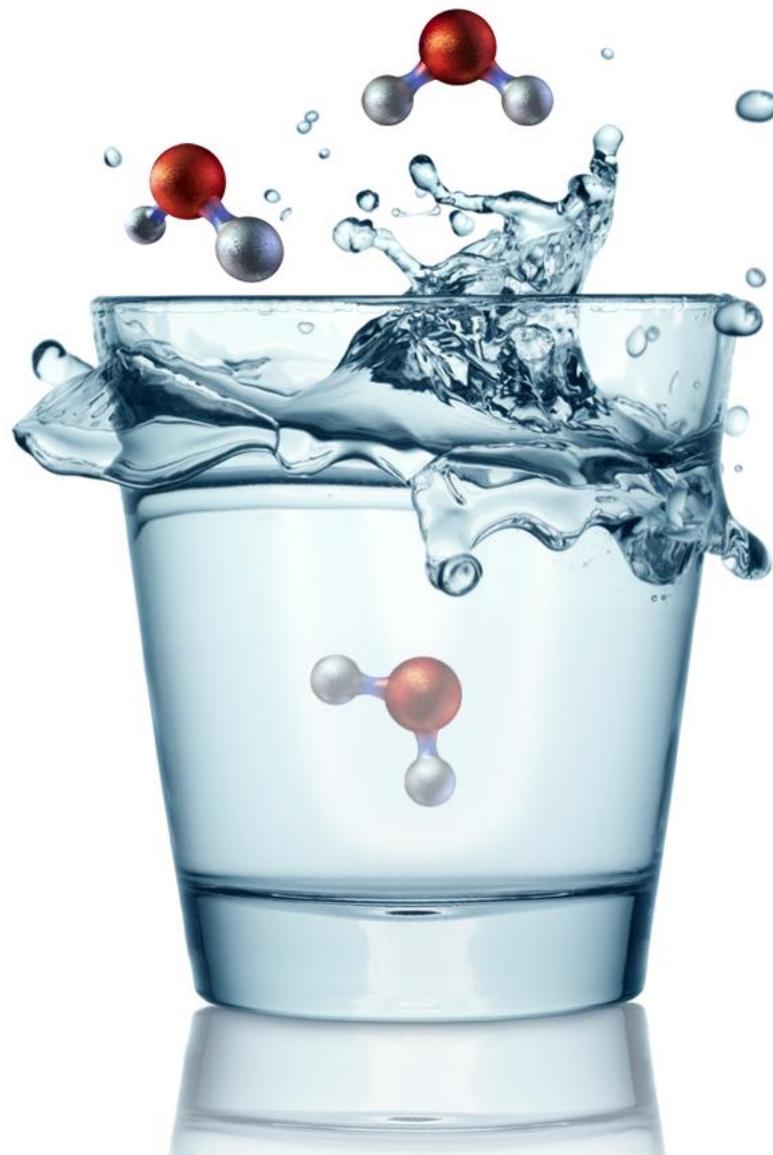


Mario Rippa – **La Chimica di Rippa**

Dalla **Struttura**
degli **atomi** e
delle **molecole** alla
chimica della **vita**

Secondo biennio



Italo Bovolenta editore

Capitolo 17 L'equilibrio chimico

- 17.1 Reversibilità delle reazioni chimiche
- 17.2 L'equilibrio chimico
- 17.3 Dinamicità dell'equilibrio chimico
- 17.4 La legge di azione di massa
- 17.5 La costante di equilibrio
- 17.6 Reazioni di equilibrio in fase gassosa
- 17.7 Quoziente di reazione
- 17.8 Equilibri eterogenei
- 17.9 Il principio dell'equilibrio mobile

Capitolo 17 L'equilibrio chimico

- 17.10 Effetto della pressione sull'equilibrio chimico
- 17.11 Effetto della temperatura sull'equilibrio chimico
- 17.12 Il prodotto di solubilità e l'effetto dello ione in comune
- 17.13 Solubilità e precipitazione

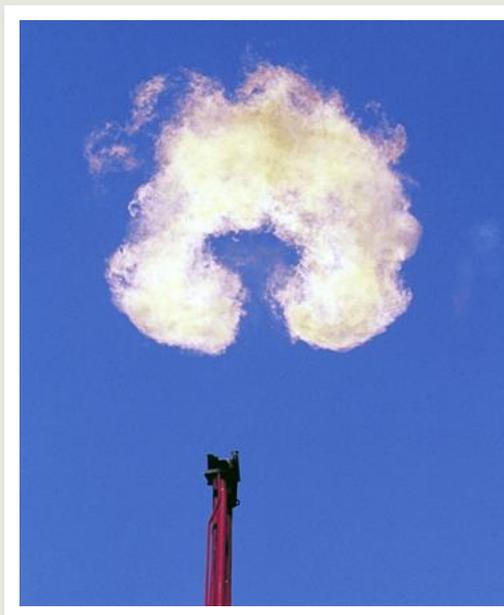
17.1 Reversibilità delle reazioni chimiche

Alcune reazioni terminano
quando si sono consumati i reagenti.

Esempi di reazioni in cui i reagenti si trasformano completamente nei prodotti:



Reazione del sodio
con l'ossigeno



Reazione di combustione
del gas naturale



Reazione esplosiva
della polvere da sparo

17.1 Reversibilità delle reazioni chimiche

In altre reazioni
i reagenti non si consumano completamente.

Nella generica reazione:



i composti C e D, man mano che si formano,
reagiscono tra loro per riformare i composti A e B,
secondo la reazione:



possiamo scrivere:

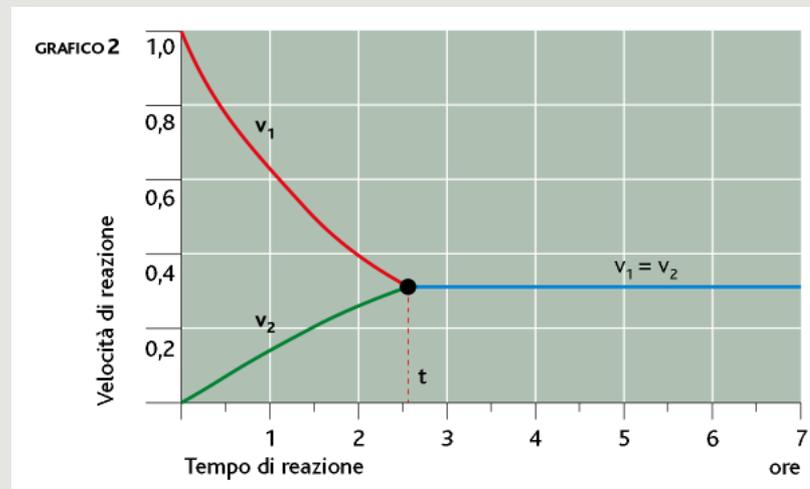
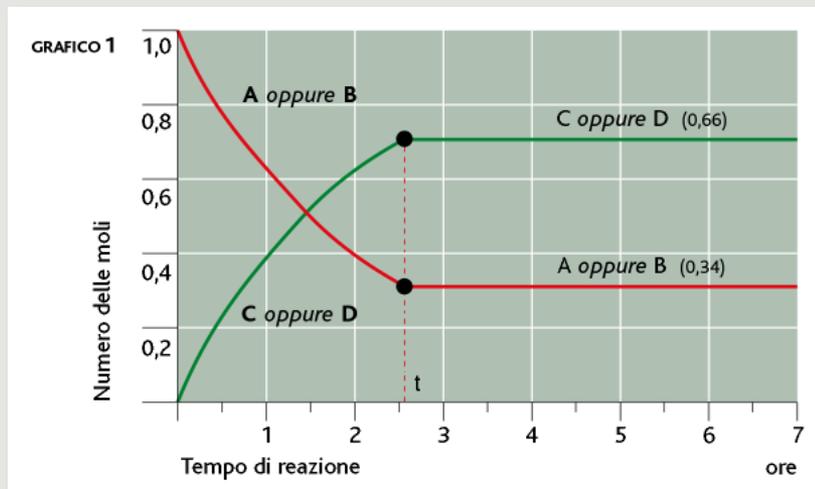


17.1 Reversibilità delle reazioni chimiche

Per il fatto di prevedere la continua trasformazione dei reagenti nei prodotti e viceversa, queste reazioni sono dette *reversibili*.

***Nelle reazioni reversibili
avvengono contemporaneamente
la reazione diretta, da sinistra verso destra,
e la reazione inversa, da destra verso sinistra.***

17.2 L' equilibrio chimico



Mano a mano che una reazione procede la concentrazione dei reagenti (A e B) diminuisce, mentre la concentrazione dei prodotti (C e D) aumenta.

La velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione di reagenti, per cui la velocità della reazione diretta diminuisce nel tempo, mentre la velocità della reazione inversa aumenta.

Da un certo momento in poi, le velocità delle due reazioni sono uguali e quindi le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti diventano costanti.

17.2 L' equilibrio chimico

La condizione in cui le velocità delle due reazioni rimangono uguali, così da rendere il sistema chimico apparentemente statico, è detta **equilibrio chimico**.

Un sistema chimico è all'equilibrio quando la velocità della reazione diretta è uguale alla velocità della reazione inversa. Nelle condizioni di equilibrio le concentrazioni di tutte le specie chimiche restano costanti nel tempo.

17.2 L'equilibrio chimico

$A + B \rightleftharpoons C + D$ Reazione diretta: velocità = v_1 ; costante di velocità = $k_1 = 1,00$ Reazione inversa: velocità = v_2 ; costante di velocità = $k_2 = 0,25$							
Tempo	[A]	[B]	[C]	[D]	$v_1 = 1,00 [A][B]$	$v_2 = 0,25 [C][D]$	v_1 e v_2
0	3,00	3,00	0	0	9,00	0	$v_1 > v_2$
1	2,50	2,50	0,500	0,500	6,25	0,0625	$v_1 > v_2$
2	2,00	2,00	1,00	1,00	4,00	0,250	$v_1 > v_2$
3	1,5	1,50	1,50	1,50	2,25	0,563	$v_1 > v_2$
4	1,0	1,00	2,00	2,00	1,00	1,00	$v_1 = v_2$
0	0	0	3,00	3,00	0	2,25	$v_1 < v_2$
1	0,500	0,500	2,50	2,50	0,250	1,56	$v_1 < v_2$
2	1,00	1,00	2,00	2,00	1,00	1,00	$v_1 = v_2$

17.3 Dinamicità dell' equilibrio chimico

In un sistema chimico all'equilibrio
le caratteristiche macroscopiche sono stabili.

Non si osservano variazioni perché la velocità della reazione
diretta è uguale alla velocità della reazione inversa:
l'equilibrio è dinamico.



Il raggiungimento dello stato di equilibrio può richiedere
tempi più o meno lunghi, ma è inevitabile.

17.4 La legge di azione di massa

Secondo la **legge di azione di massa**
o di **Guldberg e Waage**:

*In una reazione chimica all'equilibrio,
il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni
delle sostanze prodotte e il prodotto
delle concentrazioni delle sostanze reagenti,
ciascuna elevata a un esponente
uguale al corrispondente
coefficiente stechiometrico, è costante.*

17.4 La legge di azione di massa

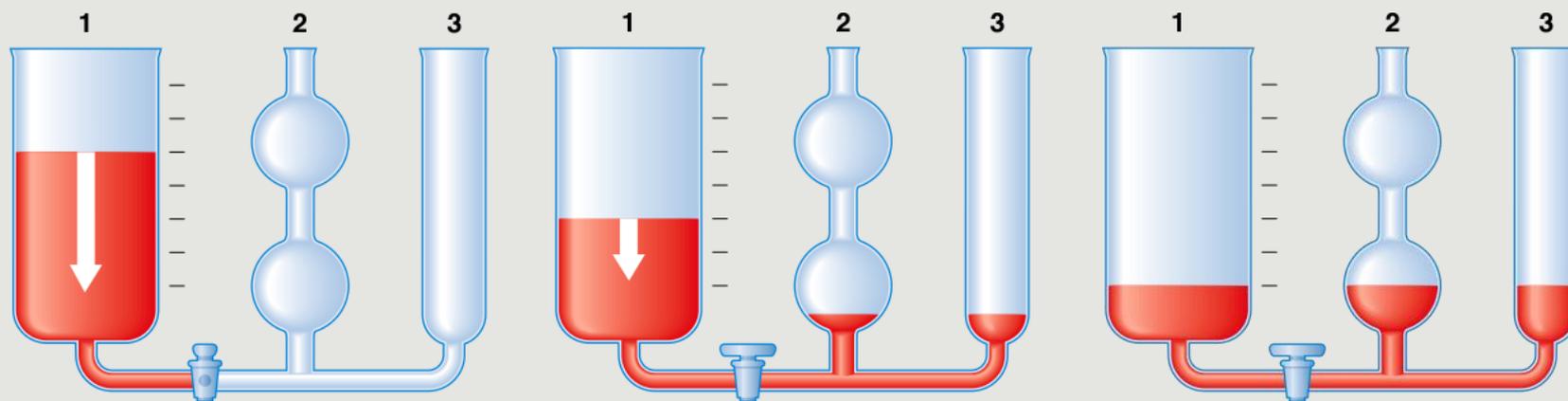
Questo rapporto prende il nome di **costante di equilibrio K**.

Data la generica reazione $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
l'espressione della costante di equilibrio è:

$$K = \frac{[C]^C [D]^D}{[A]^A [B]^B}$$

La costante di equilibrio K ha un valore specifico per ogni reazione chimica e dipende dalla temperatura.

17.4 La legge di azione di massa

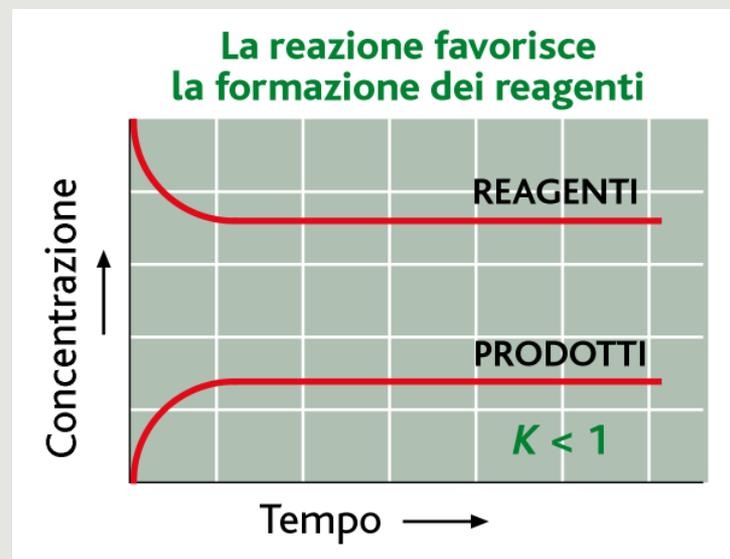
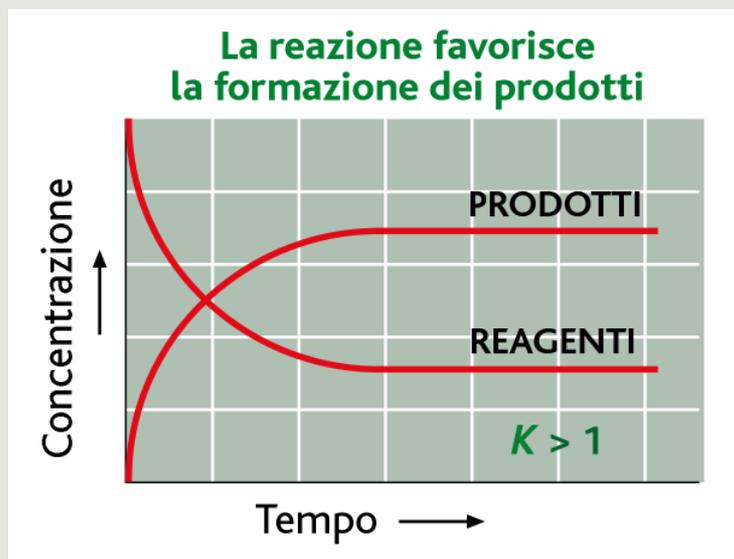


Il concetto di equilibrio chimico
può essere paragonato ai vasi comunicanti.

17.5 La costante di equilibrio

Le reazioni in cui è favorita la formazione dei prodotti hanno $K > 1$.

Le reazioni in cui è favorita la formazione dei reagenti hanno $K < 1$.



17.5 La costante di equilibrio

Se la costante di equilibrio ha valori elevati, buona parte dei reagenti si trasforma in prodotti; se invece la costante ha valori bassi, solo una piccola parte dei reagenti si trasforma in prodotti.

Nelle reazioni a completamento o reazioni irreversibili il valore della costante di equilibrio è altissimo.

In una reazione a completamento l'equilibrio chimico è tutto spostato verso la formazione dei prodotti e la reazione termina quando i reagenti si sono trasformati completamente nei prodotti.

17.5 La costante di equilibrio



La combustione di un fiammifero è un esempio di reazione che procede fino a completamento.

17.5 La costante di equilibrio

I valori di K variano notevolmente con il variare della temperatura.

Un aumento della temperatura provoca un aumento del valore della costante di equilibrio nel caso di reazioni endotermiche ($\Delta H > 0$), mentre provoca una diminuzione del valore della costante di equilibrio nel caso di reazioni esotermiche ($\Delta H < 0$).

17.6 Reazioni di equilibrio in fase gassosa

Nella legge di azione di massa applicata a composti gassosi, le quantità dei reagenti e dei prodotti possono essere espresse come pressioni parziali.

La costante di equilibrio per la reazione



indicata con il simbolo K_p , è:

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

17.7 Quoziente di reazione

Ogni miscela di reagenti e prodotti che non sia all'equilibrio è caratterizzata da un rapporto, chiamato **quoziente di reazione Q**, la cui espressione è esattamente eguale alla costante di equilibrio.

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

Il quoziente di reazione esprime il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e quello delle concentrazioni dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, quando la reazione non si trova in condizioni di equilibrio.

17.7 Quoziente di reazione

$$\text{Se } Q < K$$

*il sistema non è all'equilibrio,
per cui parte dei reagenti si trasformerà nei prodotti.*

$$\text{Se } Q > K$$

*il sistema non è all'equilibrio,
per cui parte dei prodotti si trasformerà nei reagenti.*

$$\text{Se } Q = K$$

il sistema è all'equilibrio.

17.8 Equilibri eterogenei

Alcune reazioni chimiche in equilibrio riguardano sostanze che si trovano in fasi diverse.

Gli equilibri che presentano diverse fasi sono chiamati **equilibri eterogenei**.

Negli equilibri eterogenei l'espressione della costante di equilibrio non tiene conto delle concentrazioni dei solidi e dei liquidi puri presenti, in quanto le loro concentrazioni sono costanti.

Nella reazione di decomposizione del carbonato di calcio:

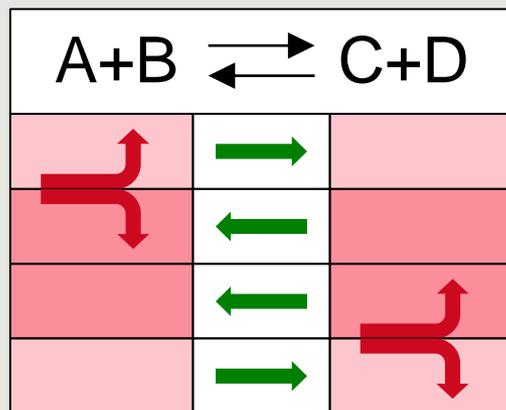


$$K = [\text{CO}_2]$$

17.9 Il principio dell'equilibrio mobile

Il principio dell'equilibrio mobile
o **principio di Le Chatelier** afferma che:

un sistema chimico all'equilibrio reagisce alle variazioni apportate ai suoi componenti in modo da ridurre gli effetti.



L'aggiunta di un reagente sposta a destra l'equilibrio della reazione

La sottrazione di un reagente sposta a sinistra l'equilibrio della reazione

L'aggiunta di un prodotto sposta a sinistra l'equilibrio della reazione

La sottrazione di un prodotto sposta a destra l'equilibrio della reazione

17.10 Effetto della pressione sull'equilibrio chimico

In alcune reazioni una variazione della pressione provoca lo spostamento dell'equilibrio.

Una variazione della pressione sposta l'equilibrio delle reazioni chimiche, nel caso in cui il numero delle molecole di reagenti allo stato aeriforme sia diverso da quello dei prodotti.

Un aumento della pressione sposta l'equilibrio nella direzione in cui si producono meno molecole gassose.

17.11 Effetto della temperatura sull'equilibrio chimico

La variazione di temperatura influenza lo stato di equilibrio in modo diverso a seconda che la reazione sia esotermica o endotermica.

Le reazioni esotermiche sono favorite da una diminuzione di temperatura, mentre le reazioni endotermiche sono favorite da un aumento di temperatura.

17.11 Effetto della temperatura sull'equilibrio chimico

L'equilibrio chimico può essere spostato variando le concentrazioni dei reagenti o dei prodotti:

variando la pressione esercitata sul sistema, se il numero delle molecole allo stato gassoso dei reagenti è diverso da quello dei prodotti;

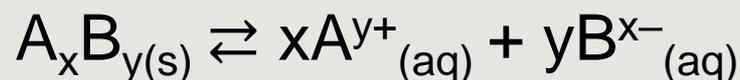
variando la temperatura, se la reazione è esotermica o endotermica.

17.12 Il prodotto di solubilità e l'effetto dello ione in comune

Un caso particolare di equilibrio eterogeneo è quello della dissociazione ionica dei sali poco solubili.

Nelle reazioni di dissociazione ionica la costante di equilibrio prende il nome di **costante del prodotto di solubilità K_{ps}** .

Per un generico sale A_xB_y che in soluzione si dissocia secondo l'equazione di dissociazione ionica:



l'espressione della costante di equilibrio K_{ps} è:

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

17.12 Il prodotto di solubilità e l'effetto dello ione in comune

*In una soluzione satura a temperatura costante
il prodotto delle concentrazioni
degli ioni presenti in soluzione,
ciascuna elevata
al proprio coefficiente stechiometrico
come compare nella reazione di dissociazione,
è costante ed è uguale
al prodotto di solubilità del composto.*

Un sale poco solubile ha un basso valore di K_{ps} .

17.12 Il prodotto di solubilità e l'effetto dello ione in comune

Per il principio di Le Chatelier l'aggiunta di uno ione in comune ad una soluzione satura di un sale poco solubile ne provoca la precipitazione.



L'aggiunta di una soluzione contenente ioni cloruro ad una soluzione satura di cloruro di argento fa diminuire ulteriormente la solubilità del sale e determina ancora precipitazione.

17.12 Il prodotto di solubilità e l'effetto dello ione in comune

*L'aggiunta di uno ione in comune
a una soluzione satura
contenente un sale poco solubile
fa diminuire la solubilità del sale
e ne determina la precipitazione.*

17.12 Il prodotto di solubilità e l'effetto dello ione in comune

Il quoziente di reazione permette di prevedere la formazione di un precipitato.

Se $Q = K_{ps}$ la soluzione è satura e gli ioni in soluzione sono in equilibrio con il precipitato solido.

Se $Q < K_{ps}$ il sistema non è all'equilibrio, la soluzione non è satura e il precipitato non si forma.

Se $Q > K_{ps}$ il sistema non è all'equilibrio, le concentrazioni degli ioni sono troppo alte, la soluzione è sovrassatura e il sale precipita fino a che diventa $Q = K_{ps}$.