



Università degli Studi di Napoli "Federico II"

Le reazioni chimiche: l'equilibrio

*Fabio Borbone, Antonio Carella, Marco Chino,
Roberto Esposito, Oreste Tarallo*



PLS Chimica
Dipartimento di Scienze Chimiche
a.a. 2020/2021



Prerequisiti

- Conoscere il concetto di reazione chimica bilanciata
- Conoscere il concetto di velocità di reazione
- Saper scrivere e leggere la formula di un composto





Obiettivi

- Conoscere il concetto di equilibrio dinamico
- Conoscere il concetto di equilibrio chimico
- Conoscere i parametri che hanno effetto sull'equilibrio



Equilibrio dinamico



- Supponiamo che all'interno di un piccolo supermercato vi siano 18 clienti. E immaginiamo che ogni minuto entrino 3 clienti e ne escano altrettanti.
- Quanti sono mediamente i clienti all'interno del supermercato?
- I clienti sono sempre 18 perché ogni minuto il numero dei clienti che entra (3) eguaglia quello dei clienti che escono.
- Chiaramente non sono sempre gli stessi, perché vi è un continuo ricambio, ma **l'aspetto fondamentale è che il totale resta costante perché la velocità del processo diretto (entrata) eguaglia quella del processo inverso (uscita).**

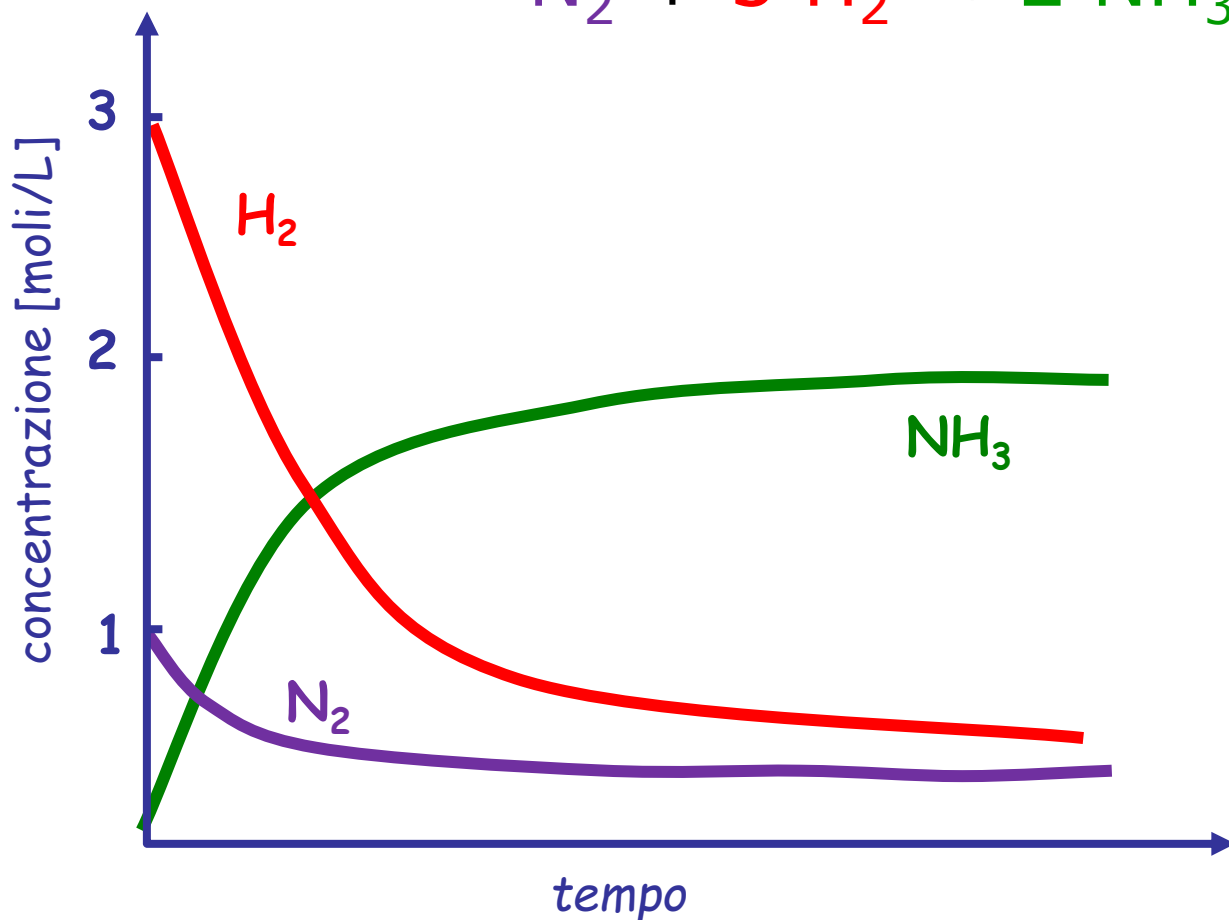
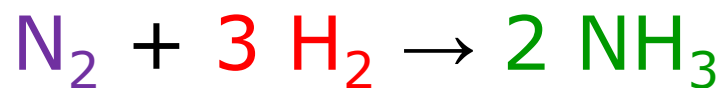
Equilibrio dinamico



- Si verifica ogni volta che **un processo diretto e uno inverso avvengono alla stessa velocità**:
 - la concentrazione delle specie coinvolte resta **costante** (equilibrio), anche se vi è un **continuo ricambio** (dinamico).
 - Esempi fisici:
 - **tensione di vapore** (equilibrio dinamico tra liquido e proprio vapore)
 - **soluzione satura** (soluti disciolti in equilibrio dinamico con il corpo di fondo).



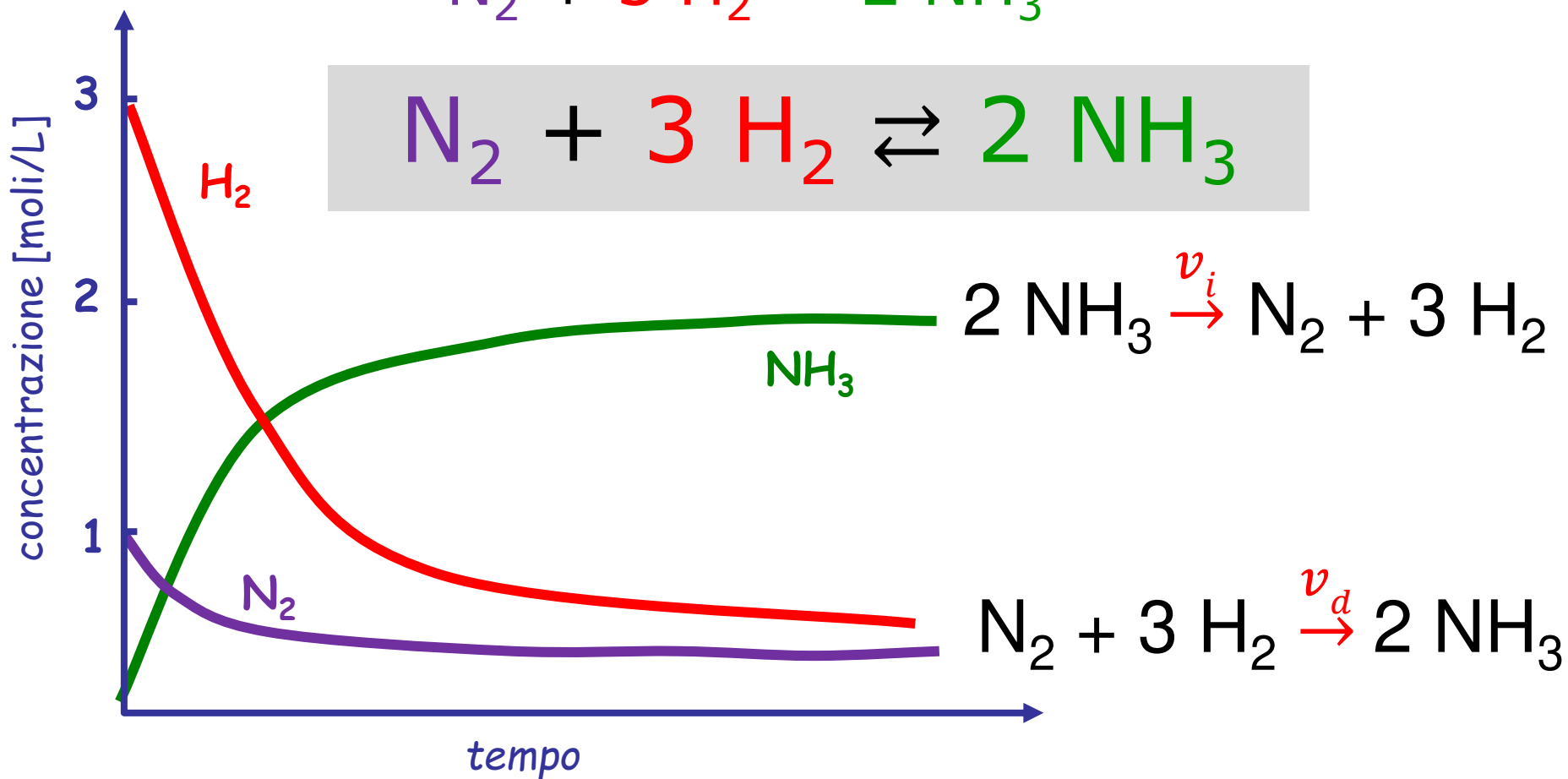
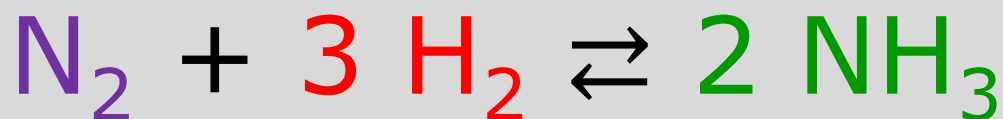
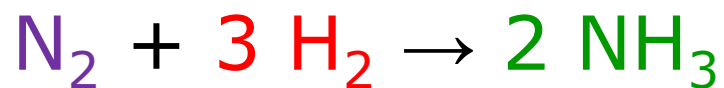
Le reazioni di equilibrio



- Supponiamo di introdurre in un recipiente 1 mole di N_2 e 3 moli di H_2 in un reattore del volume di 1 L e di seguire la variazione temporale del numero di moli dei vari composti.



Le reazioni di equilibrio





Equilibrio dinamico

- A un certo punto, le concentrazioni di azoto, idrogeno e ammoniaca saranno tali che **la velocità della reazione diretta eguaglierà quella della reazione inversa**



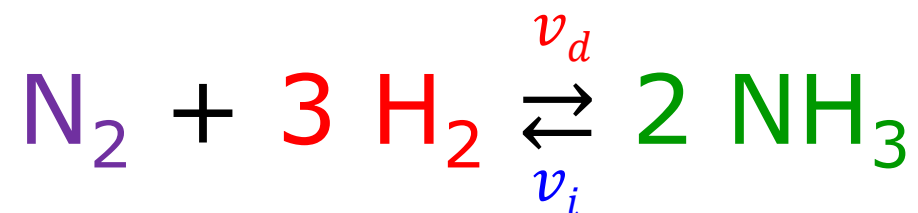
si stabilirà un **equilibrio dinamico** e le concentrazioni resteranno costanti nel tempo.

si dice che la reazione è di equilibrio.





Equilibrio dinamico



- N.B.: le concentrazioni appaiono costanti non perché la velocità della reazione diretta ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$) e della reazione inversa ($2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$) siano nulle ma perché **sono uguali (e diverse da zero)**

$$v_d = v_i \neq 0$$

PLS Chimica - Dipartimento di
Scienze Chimiche- Unina





Legge di azione di massa



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

K_{eq} è definita **costante di equilibrio della reazione**;

$[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$, $[C]_{eq}$ e $[D]_{eq}$ sono le **concentrazioni all'equilibrio** di reagenti e prodotti;

a , b , c , e d sono i corrispondenti coefficienti stechiometrici.

A temperatura costante, in un sistema omogeneo (gas o soluzione) all'equilibrio, il quoziente tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e il prodotto delle concentrazioni dei reagenti, elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici della reazione, è costante.



Principio di Le Chatelier

- Un sistema all'equilibrio dinamico permane nel suo stato per un tempo infinito.
- Quando interviene una **perturbazione**, il sistema «risponde» secondo il principio di *Le Chatelier*:
*“Quando un sistema all'equilibrio dinamico viene perturbato, esso evolverà verso una **nuova condizione di equilibrio**, nella direzione che minimizza gli effetti della perturbazione subita”.*
 - il sistema subisce la perturbazione, ma *nell'adattarsi* alla nuova condizione cerca di *opporsi* all'azione esterna.



Quali fattori hanno effetto sugli equilibri dinamici?

Gli equilibri chimici sono sensibili a tre tipi di perturbazioni:

1. Introduzione di reagenti o di prodotti
2. Trasferimento di calore
3. Variazione di pressione



Introduzione di reagenti o di prodotti

- **L'introduzione di un reagente**, A o B, perturba l'equilibrio.
 - Seguendo il principio di Le Chatelier, il sistema tenderà a consumare parte del reagente introdotto, e quindi, troverà una nuova posizione di equilibrio **favorendo la formazione dei prodotti C e D**:



- **L'introduzione di un prodotto**, C o D, perturba l'equilibrio.
 - il sistema tenderà a consumare parte del prodotto introdotto, e quindi, troverà una nuova posizione di equilibrio **favorendo la formazione dei reagenti A e B**:





Cessione di calore

- Alcune reazioni chimiche **producono calore**.
 - sono dette **esotermiche**, e il *calore Q può essere considerato un prodotto immateriale*:



- L'introduzione di calore può essere quindi paragonata all'introduzione di un **prodotto**, e come tale trattata: il sistema tenderà a consumarlo trovando una nuova posizione di equilibrio che **favorisce A e B**:





Somministrazione di calore

- Altre reazioni chimiche procedono **assorbendo calore** dall'esterno.
 - sono dette **endotermiche**, e il *calore Q può essere considerato un reagente immateriale*:



- L'introduzione di calore può essere quindi paragonata all'introduzione di un **reagente**, e come tale trattata: il sistema tenderà a consumarlo trovando una nuova posizione di equilibrio che **favorisce C e D**:

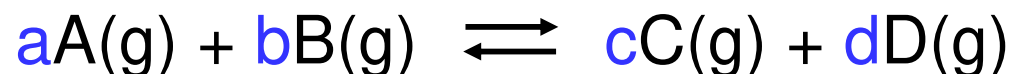




Aumento o riduzione di pressione



- Efficace per le reazioni che coinvolgono **gas** e che comportano una variazione di numero di moli.



1. Qualora $a + b > c + d$, **i prodotti sono favoriti da un aumento della pressione.**
 - Siccome per i gas la pressione totale è proporzionale al numero totale di particelle, la reazione favorirà i prodotti perché ciò determina una riduzione del numero totale di particelle, e quindi della pressione totale.
2. Qualora $a + b < c + d$, **i prodotti sono favoriti da una riduzione della pressione.**
 - Siccome per i gas la pressione totale è proporzionale al numero totale di particelle, la reazione favorirà i reagenti perché ciò determina una riduzione del numero totale di particelle, e quindi della pressione totale.
3. Qualora $a + b = c + d$, una variazione di pressione è inefficace.



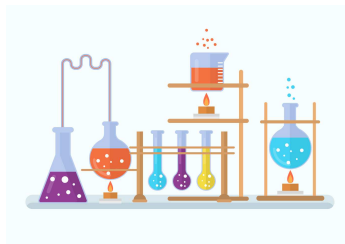
Esperienza di laboratorio sull'equilibrio chimico





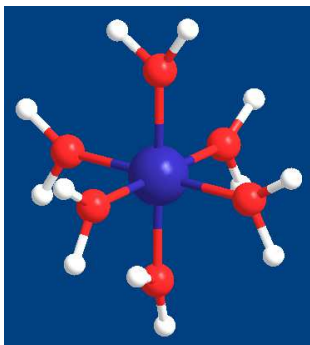
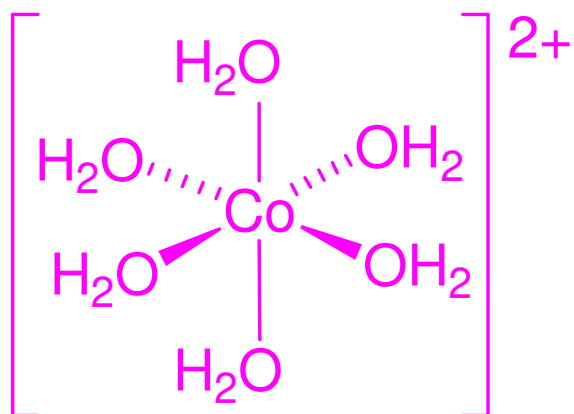
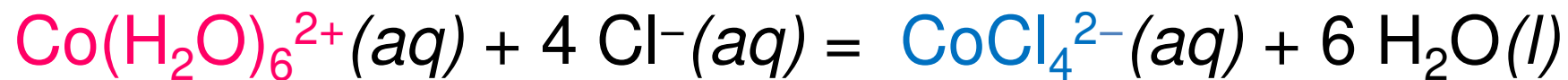
Obiettivi

- Osservazione dei fattori che condizionano l'equilibrio chimico, alla luce del Principio di *Le Chatelier*.
- Sarà sfruttato l'equilibrio rapido che si instaura tra i complessi tetraedrico $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (blu) e ottaedrico $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (rosa).

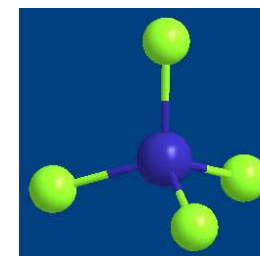
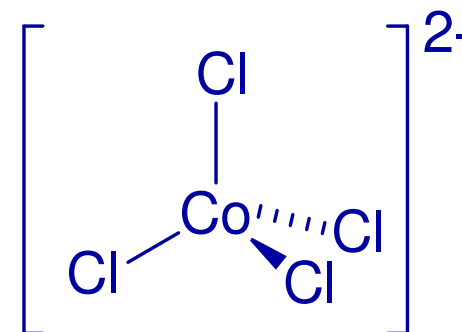




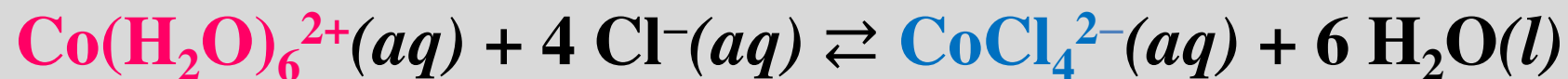
Reazione studiata



complesso
esaquocobalto (II)



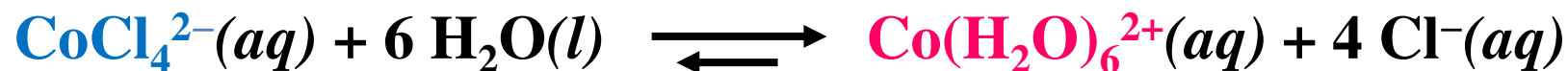
complesso
tetrachlorocobalto (II)



1. Aggiunta di acqua

↑
Aggiungo «prodotti»

L'equilibrio si «sposta» verso i reagenti





2. riscaldamento

Aggiungo «reagenti»

L'equilibrio si «sposta» verso i prodotti





3. raffreddamento

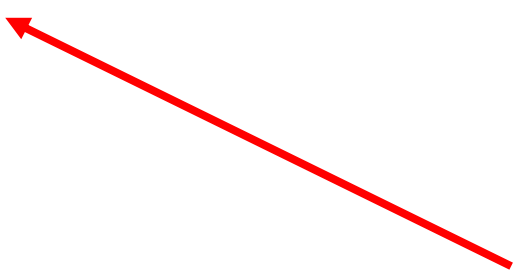
sottraggo «reagenti»

L'equilibrio si «sposta» verso i reagenti



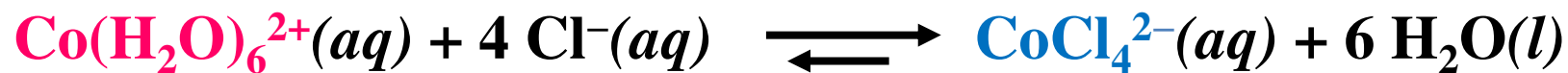


4. Aggiunta di ioni cloruro



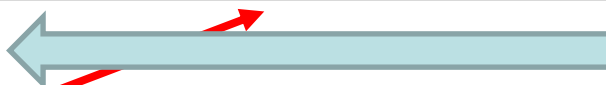
Aggiungo «reagenti»

L'equilibrio si «sposta» verso i prodotti





5. raffreddamento



sottraggo «reagenti»

L'equilibrio si «sposta» verso i reagenti



