



Università degli Studi di Napoli “Federico II”
Dipartimento di Scienze Chimiche

Le reazioni chimiche: l'equilibrio

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



PLS Chimica
a.a. 2020/2021

Le Reazioni Chimiche: L'Equilibrio

I prerequisiti



Conoscere il concetto di reazione chimica bilanciata

Conoscere il concetto di velocità di reazione

Saper scrivere e leggere la formula di un composto

Gli obiettivi



Conoscere il concetto di equilibrio dinamico

Conoscere il concetto di equilibrio chimico

Conoscere i parametri che hanno effetto sull'equilibrio

Il concetto di 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.

Poniamoci la seguente domanda: quanti sono mediamente i clienti all'interno del supermercato?

La risposta è semplice: **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)**.

Questo esempio può aiutarci a comprendere il **fenomeno dell'equilibrio dinamico**, che si verifica in molti processi di tipo fisico e chimico. Proprio come nel caso del supermercato esso 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**).

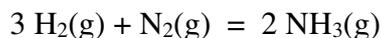
Esempi fisici notevoli riguardano la tensione di vapore (equilibrio dinamico tra liquido e proprio vapore), e la soluzione satura (soluti disciolti in equilibrio dinamico con il corpo di fondo).

In questo ambito ci occuperemo dell'**equilibrio dinamico nelle reazioni chimiche**.



Le reazioni di equilibrio

Consideriamo la reazione tra $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{N}_2(\text{g})$ per formare $\text{NH}_3(\text{g})$:

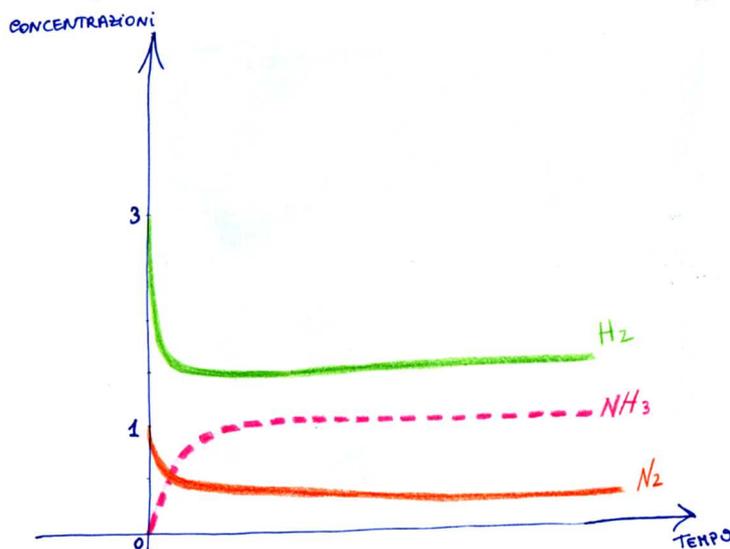


Immaginiamo di introdurre 3 moli di idrogeno e 1 mole di azoto in un reattore del volume di 1 L. La reazione ha inizio, e azoto e idrogeno cominceranno a consumarsi per produrre ammoniaca (**reazione diretta**). Quindi le loro concentrazioni diminuiscono, mentre quella di ammoniaca aumenta.

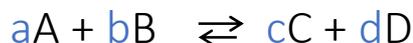
Tuttavia, l'ammoniaca prodotta è a sua volta in grado di decomporsi ripristinando azoto e idrogeno (**reazione inversa**).

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.

Quando si verificano queste condizioni si dice che la **reazione è di equilibrio**.



Una generica reazione di equilibrio chimica è rappresentata mediante il simbolo della doppia freccia (A e B sono generici reagenti, C e D generici prodotti; a, b, c e d sono i coefficienti stechiometrici):



A una certa temperatura, per tutte le reazioni di equilibrio, è rispettata la seguente condizione, chiamata **legge di azione di massa**:

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

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

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

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

La conoscenza della costante di equilibrio di una reazione è fondamentale perché consente di conoscerne la **composizione di equilibrio** a una data temperatura.

Quali fattori hanno effetto sugli equilibri dinamici? Principio di Le Chatelier

Un sistema all'equilibrio dinamico permane nel suo stato per un tempo infinito, finché un agente esterno non lo perturbi. Quando ciò si verifica, il sistema risponde allo stimolo esterno, secondo il **principio di Le Chatelier**: “Quando un sistema all'equilibrio dinamico *viene perturbato*, esso troverà una nuova condizione di equilibrio, *minimizzando* gli effetti della perturbazione subita”.

In altre parole, il sistema subisce sì la perturbazione, ma un po' si ribella, e nell'adattarsi alla nuova condizione cerca di opporsi all'azione esterna.

Che utilità ha questo enunciato?

Enorme, perché sapendo come si comporta un sistema all'equilibrio in seguito a uno stimolo esterno, possiamo intervenire per spostarne la posizione a nostro vantaggio.

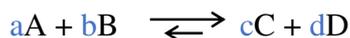
Gli equilibri chimici sono sensibili a **tre tipi di perturbazioni**:



Introduzione **di reagenti o di prodotti**:

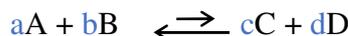
l'introduzione di un **reagente**, A o B, perturba l'equilibrio.

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:



Anche l'introduzione di un **prodotto**, C o D, perturba l'equilibrio.

In modo analogo, 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:



Introduzione o sottrazione di **calore**:

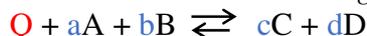
alcune reazioni chimiche producono calore. Esse sono dette **esotermiche**, e il **calore Q** può essere considerato un **prodotto immateriale**:



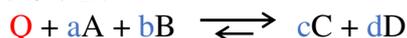
L'introduzione di calore può essere quindi paragonata all'introduzione di un **prodotto**, e come tale trattata: il sistema tenderà a consumarlo trovando una nuova posizione di equilibrio che favorisce A e B:



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

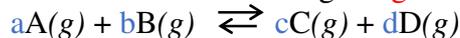


L'introduzione di calore può essere quindi paragonata all'introduzione di un **reagente**, e come tale trattata: il sistema tenderà a consumarlo trovando una nuova posizione di equilibrio che favorisce C e D:



Aumento o riduzione di **pressione**:

questa azione ha effetto per le reazioni che coinvolgono **gas**.



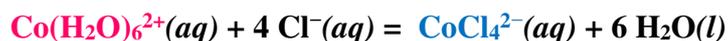
Qualora $a + b > c + d$, i **prodotti** sono favoriti da un aumento della pressione.

Perché? Il sistema troverà una nuova composizione di equilibrio opponendosi a questa perturbazione. Siccome per i gas **la pressione totale è proporzionale al numero totale di particelle**, la reazione favorirà i prodotti perché, se $a + b > c + d$, ciò determina una riduzione del numero totale di particelle, e quindi della pressione totale.

In modo simmetrico, qualora $a + b < c + d$, i prodotti sono favoriti da una riduzione della pressione.

Qualora $a + b = c + d$, una variazione di pressione è inefficace.

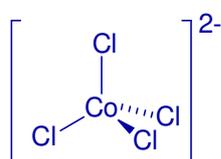
E adesso in Laboratorio: Equilibrio Chimico e Principio di Le Chatelier



ATTENZIONE! Il cloruro di cobalto è **ESTREMAMENTE** pericoloso per ingestione, inalazione e contatto.

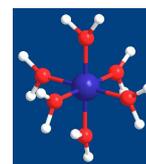
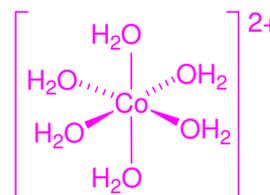
ATTENZIONE! Il cloruro di calcio causa severe irritazioni agli occhi.

ATTENZIONE! L'isopropanolo è altamente infiammabile!



Obiettivo

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, a sinistra) e ottaedrico $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (rosa, a destra).



1. Esperienza

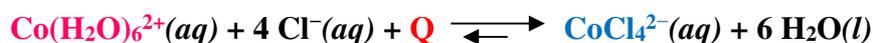
A. Aggiungere 0.25 g di *cloruro di cobalto* nel beaker, e scioglierlo in circa 6 mL di isopropanolo. Osservare il colore.

Aggiungervi circa 1 mL di acqua. Osservare e spiegare cosa accade:



Commenti:

B. Riscaldare sulla piastra la soluzione ottenuta al punto 1), fino a cambiamento di colore. Osservare e spiegare cosa accade:



Commenti:

C. Sollevare il beaker dalla piastra, e attenderne il raffreddamento. Osservare e spiegare cosa accade:



Commenti:

D. Aggiungere al beaker qualche goccia di una soluzione satura di CaCl_2 in isopropanolo. Osservare e spiegare cosa accade:



Commenti:

E. Riporre il beaker per qualche minuto in un freezer. Osservare e spiegare cosa accade:



Commenti:

Materiale per Gruppo

Cloruro di cobalto (0.25 g), isopropanolo (25 mL), beaker da 100 mL (2), ancoretta magnetica, cilindri graduati da 10 mL (2), spatolina piastra riscaldante, provette da 20 mL (8), contagocce graduati di plastica, spruzzetta di acqua.

Si ringrazia il prof Francesco Ruffo dell'Università degli Studi di Napoli Federico II