

L'EQUILIBRIO CHIMICO NELLE REAZIONI

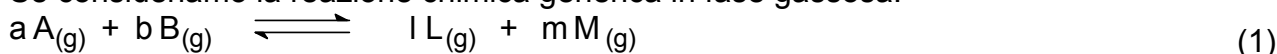
Abbiamo visto dall'analisi termodinamica che l'avvenire di una trasformazione e quindi anche di una reazione chimica dipenda dalla variazione di energia libera del sistema durante la trasformazione.

Se consideriamo l'avvenire spontaneo di una reazione ci rendiamo conto che mentre la reazione procede, si ha la scomparsa dei reagenti e la conseguente formazione dei prodotti. Monitorando nel tempo la concentrazione dei reagenti e dei prodotti, si osserva che, ad un certo punto, la concentrazione di tutti i composti presenti rimane costante nel tempo. Questo può avvenire quando tutti i reagenti si siano trasformati nei prodotti ed allora diciamo che una reazione è completa, ma può succedere anche che la reazione si fermi prima che tutti i reagenti si siano consumati. In questo caso si dice che la reazione ha raggiunto uno stato di equilibrio ed evidentemente a questo punto avremo che la differenza dell'energia libera tra i prodotti ed i reagenti è = 0 ed anche aspettando un tempo infinitamente lungo il sistema non cambierà più e cioè i reagenti non si trasformeranno più completamente nei prodotti di reazione. Un sistema che si trovi in questo stato si dice che ha raggiunto uno stato di *equilibrio chimico*.

In ogni caso la situazione di equilibrio non è una situazione statica in quanto non si ha una fine del processo che sta avvenendo: in condizioni di equilibrio il processo continua ad avvenire, ma avviene contemporaneamente ed alla stessa velocità anche il processo inverso, per cui il risultato finale è quello di una non trasformazione.

Andiamo ora ad analizzare un pò più in dettaglio come trattare quantitativamente una reazione di equilibrio, che non raggiunge cioè il completamento.

Se consideriamo la reazione chimica generica in fase gassosa:



La variazione di energia libera che si ha durante la trasformazione dei reagenti nei prodotti è data da:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (l G_L + m G_M) - (a G_A + b G_B)$$

Consideriamo ora lo stesso sistema, a una determinata temperatura, quando tutti i componenti del sistema abbiano pressione parziale unitaria ($P_i = 1 \text{ atm}$)¹ e siano perciò allo stato standard (G°_i):

La differenza di energia libera in tali condizioni sarà uguale a:

$$\Delta G^\circ = G^\circ_2 - G^\circ_1 = (l G^\circ_L + m G^\circ_M) - (a G^\circ_A + b G^\circ_B) \quad (2)$$

E può essere minore o maggiore di zero.

Nel primo caso ($\Delta G^\circ < 0$) la reazione evolve spontaneamente da sinistra verso destra e di conseguenza evolvono i valori delle pressioni parziali e delle energie libere molari di L e M e diminuiscono quelli di A e B.



Nel secondo caso ($\Delta G^\circ > 0$) la reazione evolve spontaneamente da destra verso sinistra e di conseguenza diminuiscono i valori delle pressioni parziali e delle energie libere di L e M ed aumentano quelli di A e B.



¹ Ricordiamo qui che per pressione di ogni componente si intende la pressione parziale del componente stesso che è la pressione che eserciterebbe quel componente se si trovasse da solo nel recipiente: essa è uguale a $P_{TOT} X_i$ ed è quindi proporzionale alla sua concentrazione e alla composizione del sistema.

La variazione di energia libera durante la reazione è correlata con la composizione della miscela reagente e con la differenza di energia libera standard per mezzo dell'equazione:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (5)$$

dove Q rappresenta il quoziente di reazione e cioè il prodotto delle concentrazioni dei prodotti ognuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico diviso il prodotto delle concentrazioni dei reagenti ognuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico. Se la concentrazione delle specie presenti nel sistema viene espressa come pressione parziale avremo:

$$Q = (P_L^l P_M^m)/(P_A^a P_B^b) \quad (6)$$

La reazione diretta procederà fino a quando la variazione di energia libera, che aumenta progressivamente a causa dell'aumento di Q, rimarrà negativa e raggiungerà uno stato di equilibrio non appena ΔG diventerà =0.

In queste condizioni il numero di equivalenti di A e di B che si trasformano nell'unità di tempo, in L ed M è uguale a quelli di L e di M, che nello stesso tempo si trasformano in A e B e quindi la concentrazione di A, B, L ed M rimarrà costante nel tempo.

Il quoziente di reazione Q al raggiungimento dello stato di equilibrio prende il nome di costante di equilibrio K ed è uguale a:

$$\ln K = - \Delta G^\circ / RT \quad (7)$$

e quindi:

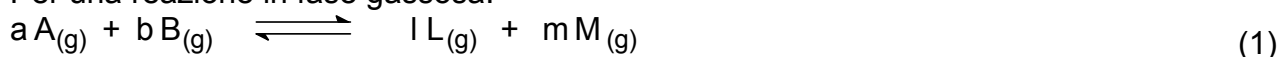
$$K = e^{(- \Delta G^\circ / RT)} \quad (8)$$

Poiché ΔG° è costante per la reazione a cui si riferisce ed R è una costante, K sarà costante a temperatura costante.

La costante di equilibrio per sistemi fisicamente omogenei.²

Il concetto chiave per discutere in termini quantitativi una reazione all'equilibrio sta quindi nel fatto che la concentrazione dei reagenti e dei prodotti in una miscela di reazione che si trovi nello stato di equilibrio è tale da soddisfare sempre una certa relazione matematica che è la costante di equilibrio, che deriva dall'analisi termodinamica del sistema in esame.

Per una reazione in fase gassosa:

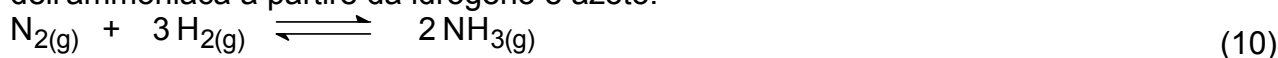


Avremo che:

$$\frac{P_L^l \cdot P_M^m}{P_A^a \cdot P_B^b} = K_p \quad (9)$$

dove le pressioni P_A , P_B , P_L , e P_M che figurano nell'equazione (9), sono le pressioni parziali dei gas all'equilibrio.

Il valore di K_p (costante di equilibrio espressa in funzione delle pressioni parziali) non cambia fino a quando non varia la temperatura. Pertanto una reazione come la sintesi dell'ammoniaca a partire da idrogeno e azoto:



presenterà la K_p indicata nell'equazione (11) dove P_{NH_3} , P_{H_2} e P_{N_2} rappresentano le pressioni parziali dei rispettivi gas una volta che si sia raggiunto lo stato di equilibrio.

² Un sistema è fisicamente omogeneo quando è costituito da un'unica fase.

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}} \quad (11)$$

Tale costante può essere espressa anche in funzione delle concentrazioni molari:

$$K_c = \frac{[L]^l [M]^m}{[A]^a [B]^b} \quad (12)$$

delle frazioni molari:

$$K_x = \frac{x_L^l \cdot x_M^m}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad (13)$$

o del numero di moli:

$$K_n = \frac{n_L^l \cdot n_M^m}{n_A^a \cdot n_B^b} \quad (14)$$

E' possibile inoltre mettere in relazione (attraverso l'equazione di stato dei gas) tra di loro le varie costanti di equilibrio:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad [P=(n/V)RT=cRT]^3 \quad (15)$$

$$K_p = K_x P^{\Delta n} \quad [P_A=(n_A/n)P=x_A P] \quad (16)$$

$$K_p = K_n \left(\frac{P_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}} \right)^{\Delta n} \quad [P_A=(n_A/n)P=n_A(P/n)] \quad (17)$$

$$K_p = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta n} \quad [P=nRT/V] \quad (18)$$

che derivano dalla loro definizione, e per $\Delta n = 0$, si avrà:

$$K_p = K_c = K_x = K_n \quad (19)$$

E' necessario precisare però che mentre la K_p e la K_c variano soltanto al variare della temperatura, la K_x e la K_n variano anche al variare della pressione e non sono quindi delle vere e proprie costanti di equilibrio.

Per i sistemi all'equilibrio è opportuno fare delle considerazioni: quando un sistema chimico raggiunge l'equilibrio, la sua composizione, ad una certa temperatura, può dipendere dalla pressione applicata sul sistema e dalla concentrazione dei reattivi. Il

³ "c" è la concentrazione molare della specie in questione

principio di Le Chatelier infatti sancisce che un sistema in equilibrio dinamico tende ad evolversi in modo da ostacolare qualsiasi cambiamento delle condizioni di equilibrio. Modificando quindi la pressione o le concentrazioni delle specie all'equilibrio, si avrà uno spostamento dell'equilibrio stesso in modo da annullare tale perturbazione ed in modo che la costante di equilibrio rimanga soddisfatta.

a) Effetto della concentrazione.

La K_c dell'equilibrio di formazione dell'ammoniaca indicato nella (10) è data dall'equazione (20).



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad (20)$$

Se la reazione (10) viene condotta, mettendo a reagire diverse quantità di N_2 , affinché la costante di equilibrio sia sempre soddisfatta, nel caso in cui la quantità di N_2 sia maggiore si deve avere una trasformazione maggiore di questo in NH_3 , in modo che il rapporto $[\text{NH}_3]^2/([\text{N}_2][\text{H}_2]^3)$ sia sempre costante.

L'aumento della concentrazione di N_2 produrrebbe infatti un aumento del denominatore della (20), per cui, essendo K_c costante a quella temperatura, deve verificarsi anche un aumento della concentrazione di NH_3 , con conseguente spostamento dell'equilibrio da sinistra verso destra.

Al contrario se durante la reazione, viene aggiunta una certa quantità di NH_3 , affinché il rapporto rimanga costante si deve avere una ri-trasformazione di NH_3 in N_2 e H_2 e l'equilibrio risulterebbe spostato verso sinistra.

Da questa relazione si può inoltre vedere come un uguale aumento di azoto o di idrogeno possa produrre un effetto molto diverso; infatti la terza potenza cui è elevata la concentrazione dell'idrogeno produce uno spostamento più spinto dell'equilibrio verso destra, che non l'aumento di una pari quantità di azoto.

b) Effetto della pressione.

La stessa reazione può essere considerata per capire come la variazione della pressione possa spostare la posizione di una reazione di equilibrio.

La sintesi dell'ammoniaca è infatti una reazione che avviene con diminuzione di volume⁴ in quanto il Δn della reazione è < 0 ; mettendo a reagire per esempio un litro di azoto con tre litri di idrogeno (quattro litri di gas), se la reazione avvenisse completamente, si otterrebbero solo due litri di ammoniaca (di gas).



In questo caso un aumento di pressione, comprimerà il sistema, favorirà la formazione dei prodotti (sistema più compresso) e sposterà quindi l'equilibrio verso la formazione dell'ammoniaca (prodotto).

Analizzando il fenomeno dal punto di vista matematico, poiché:

⁴ Dire che una reazione avviene con una diminuzione di volume o di moli ha lo stesso significato; infatti per la legge di Avogadro si sa che volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione contengono lo stesso numero di moli.

$$K_p = K_x P^{\Delta n} \text{ e quindi } K_x = K_p P^{-\Delta n}; \quad (16)$$

K_p è costante a temperatura costante mentre K_x non lo è;

Δn per questa reazione è <0 ;

avremo che aumentando la pressione aumenta $P^{-\Delta n}$, e quindi aumenta K_x , il che equivale a dire che aumenta il rapporto prodotti/reagenti e quindi la quantità dei prodotti rispetto alla quantità dei reagenti all'equilibrio.

Se consideriamo invece la reazione dell'ossido di carbonio con l'acqua riportata sotto:



in questo caso, una variazione di pressione non produrrà alcuna variazione della composizione del sistema all'equilibrio in quanto $\Delta n = 0$ e quindi $K_p = K_x$.

La costante d'equilibrio per sistemi fisicamente eterogenei.

Gli equilibri chimici in cui tutte le specie chimiche che compongono la miscela di reazione si trovano nella stessa fase sono detti *equilibri omogenei* e sono di questo tipo tutti gli equilibri fino a qui considerati.

Sono equilibri eterogenei quelli che caratterizzano delle reazioni in cui almeno uno dei componenti del sistema si trova in una fase diversa dagli altri.

Le reazioni di decomposizione del carbonato di calcio (22) e del cloruro di ammonio (23) costituiscono due equilibri eterogenei essendo il primo costituito da due fasi solide (il carbonato di calcio e l'ossido di calcio non sono solubili fra di loro) e una fase gassosa (la CO_2) ed il secondo da una fase solida (il cloruro d'ammonio) e una fase gassosa (ammoniaca e acido cloridrico).



Per arrivare ad una equazione matematica appropriata per equilibri di questo tipo bisogna riflettere sul significato di "concentrazione" di un solido puro come potrebbero essere sia il CaCO_3 che il CaO nell'equazione (22). Infatti la concentrazione molare di un solido nella sua propria fase è indipendente dalla quantità di solido che facciamo reagire perché è sempre il 100% di se stesso e quindi resta costante nonostante esso possa reagire o essere prodotto; d'altra parte la sua concentrazione nella fase dove si trovano gli altri reagenti non è calcolabile in quanto non è sciolto in essa: la reattività dipende essenzialmente dalla superficie di contatto tra le due fasi e non dalla concentrazione. Come conseguenza, nella costante di equilibrio di una reazione in fase eterogenea le concentrazioni dei componenti in fase solida non variano e possono quindi essere comprese nella costante stessa. Da ciò deriva che nell'equazione della costante di equilibrio compariranno solo le concentrazioni della fase gassosa (per un equilibrio gas/solido) o della fase liquida (per un equilibrio liquido/solido).

Considerando quindi ad esempio la reazione di decomposizione del carbonato di calcio (22), la costante di equilibrio sarà data da:

$$K_p = P_{(\text{CO}_2)} \quad (24)$$

Effetto della temperatura sulla costante di equilibrio.

Abbiamo visto che la posizione dell'equilibrio può essere variata modificando il valore della pressione o delle concentrazioni; il valore della costante di equilibrio (K) rimane invece invariato nel tempo fino a quando non varia la temperatura. Variando la temperatura però varia la costante di equilibrio e conseguentemente anche la posizione dell'equilibrio potrebbe cambiare a favore della formazione dei prodotti o dei reagenti.

Questo dipenderà essenzialmente dall'eso- o endotermicità della reazione in questione. Infatti se una reazione è endotermica e cioè durante il suo procedere assorbe calore dall'esterno, un aumento della temperatura la favorirà e quindi aumenterà la sua costante di equilibrio; se una reazione è invece esotermica e cioè durante il suo procedere produce calore, un aumento della temperatura la sfavorirà e quindi diminuirà la sua costante di equilibrio.