

EQUILIBRIO CHIMICO

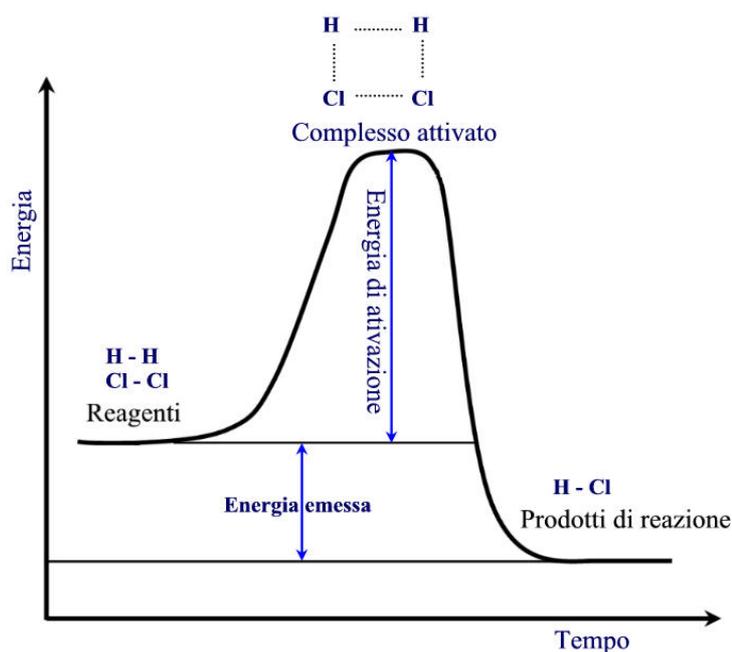
Reazioni esotermiche ed endotermiche – energia di attivazione

Le reazioni chimiche possono avvenire con assorbimento (endotermiche) o con emissione di calore (esotermiche).

Anche le reazioni esotermiche, che sono energeticamente favorite, possono non avvenire se non si vengono a creare delle condizioni particolari. Ad esempio la reazione di combustione del metano a freddo non avviene se non scocca una scintilla. In alcuni casi è ancora più difficile innescare una reazione chimica, per accendere la carbonella ci serviamo dell'alcol o di un po' di carta e di un fiammifero.

La maggior parte delle reazioni chimiche non inizia spontaneamente perché i reagenti non riescono, nelle condizioni in cui ritrovano a superare l'energia di attivazione. Nel grafico è possibile notare come i reagenti per trasformarsi nei prodotti di reazione, devono superare una barriera energetica, per dare origine al complesso attivato (I legami tra gli atomi di idrogeno e tra gli atomi di cloro sono indeboliti e iniziano a formarsi quelli tra un atomo di idrogeno e un atomo di cloro). Il

Grafico reazione esotermica



complesso attivato può successivamente ritornare indietro e ripristinare i reagenti o dare origine ai prodotti di reazione.

Velocità di reazione

La velocità di reazione (quantità dei reagenti che si trasforma nel tempo nei prodotti di reazione) dipende dalla:

- natura dei reagenti;
- concentrazione;
- temperatura;
- presenza di catalizzatori o di inibitori.

I reagenti per trasformarsi nei relativi prodotti di reazione devono venire a contatto (urtarsi), se l'urto è efficace (riesce a superare l'energia di attivazione) la trasformazione può avere luogo, altrimenti non accadrà. Anche nelle reazioni dove la velocità è elevatissima, soltanto una certa percentuale degli urti è efficace, cioè soltanto le molecole che possiedono energia cinetica più elevata sono in grado di

superare l'energia di attivazione. Le reazioni chimiche possono quindi, in base alla natura dei reagenti, completarsi in pochi istanti o dopo anni.

Una maggiore concentrazione porta ad avere una maggiore quantità di urti, quindi la velocità di reazione cresce al crescere della concentrazione.

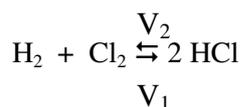
A temperature più alte si ha un notevole incremento della velocità di reazione, in quanto le molecole possiedono una maggiore energia cinetica. Aumenta sia la quantità di urti che la percentuale di urti efficaci.

I catalizzatori determinano una diminuzione dell'energia di attivazione, quindi provocano un aumento della velocità di reazione.

Costante di equilibrio

Le reazioni chimiche possono essere irreversibili (i reagenti si trasformano completamente nei prodotti di reazioni) o reversibili (i reagenti non si trasformano completamente nei prodotti di reazione).

Le reazioni reversibili danno origine ad un equilibrio tra i reagenti ed i prodotti di reazione.



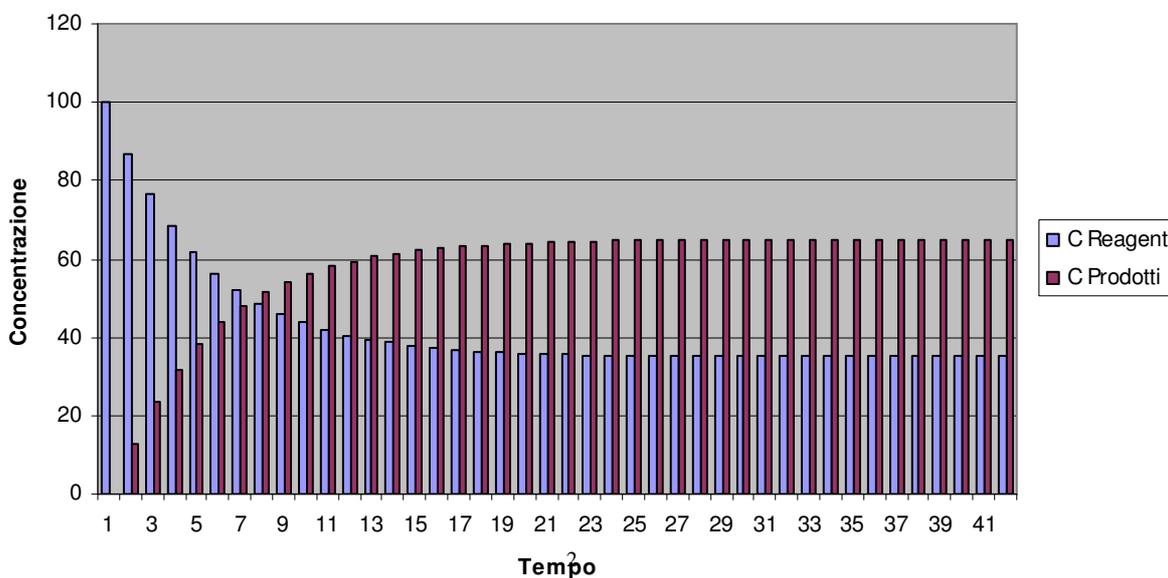
Come abbiamo visto la velocità di reazione dipende dalla concentrazione dei reagenti, quindi si ha:

$$V_1 = K_1[\text{H}_2][\text{Cl}_2]$$

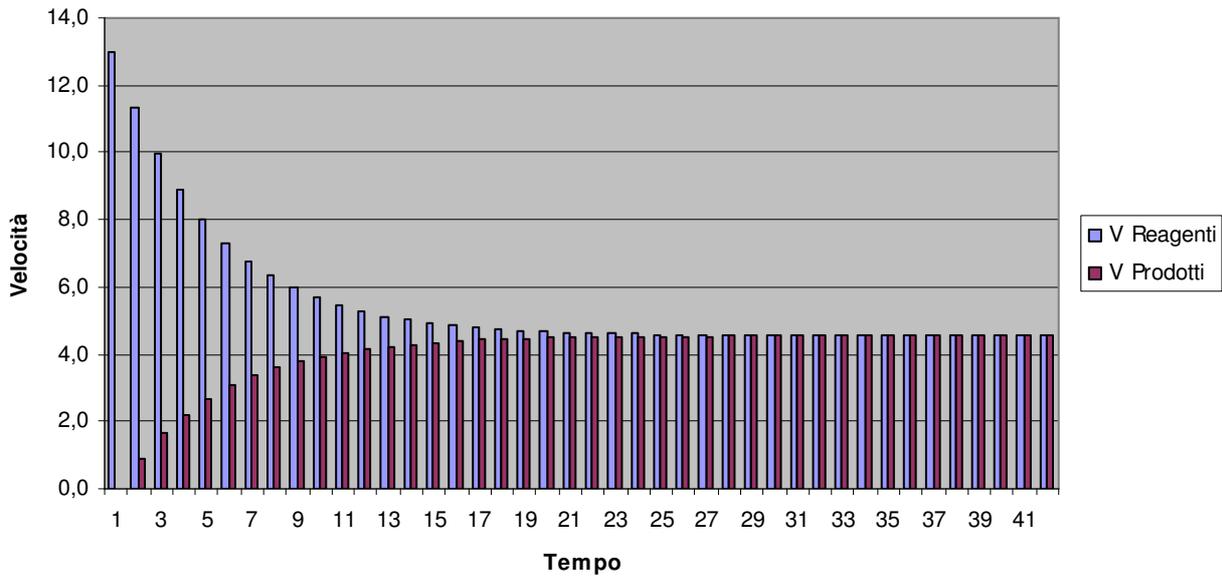
$$V_2 = K_2[\text{HCl}]^2$$

Inizialmente le concentrazioni dell'idrogeno e del cloro sono più elevate e tendono a diminuire nel tempo, fino a quando l'aumento della concentrazione dei prodotti non fa sì che la velocità della reazione diretta (V_1) diventi uguale alla velocità della reazione inversa (V_2), da quel momento in poi le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti non cambierà più.

Variation of concentration



Variazione della velocità



All'equilibrio si avrà quindi:

$$K_1[H_2][Cl_2] = K_2[HCl]^2$$

Da cui $\frac{K_1}{K_2} = \frac{[HCl]^2}{[H_2] \cdot [Cl_2]}$. Il rapporto $\frac{K_1}{K_2}$ è costante e viene indicato con K_c (costante di

equilibrio). $K_c = \frac{[HCl]^2}{[H_2] \cdot [Cl_2]}$

Il principio di Le Chatelier

Occorre innanzitutto affermare che l'equilibrio chimico è dinamico, in quanto all'equilibrio le reazioni continuano ad avvenire.

Il principio di Le Chatelier stabilisce che, se un sistema in equilibrio viene sottoposto a variazione, l'equilibrio si sposterà in modo da bilanciare tale variazione. In altre parole, se si modificano le condizioni di una reazione reversibile all'equilibrio, quest'ultimo si sposterà in modo da rendere minimi i cambiamenti effettuati. Vediamo qualche esempio.



Consideriamo l'effetto della concentrazione, della pressione e della temperatura sull'equilibrio.

Se la concentrazione di uno dei reagenti aumenta, il numero delle collisioni fra le particelle dei reagenti aumenterà e si avrà quindi anche un incremento della velocità V_1 . Per un certo periodo di

tempo la velocità V_1 sarà maggiore di V_2 con aumento dell'ammoniaca prodotta e diminuzione della quantità dei reagenti.

Aumentando la quantità di NH_3 aumenterà invece la velocità della reazione inversa con aumento delle concentrazioni di N_2 e H_2 .

Se viene aumentata la pressione, si otterrà la formazione di una quantità maggiore di prodotto, perché il sistema reagisce spostando la reazione nel verso che comporta la diminuzione della pressione cioè fa in modo da diminuire il numero delle moli (cioè verso destra, da 4 moli di reagenti si formano due moli di prodotto).

Nella reazione $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2 HCl$, tutte le sostanze sono gassose, non essendovi variazione del numero di moli (infatti 2 moli reagenti = 2 moli prodotto), la pressione non sposterà l'equilibrio.

Esaminiamo ora l'effetto della temperatura sull'equilibrio. Sia la reazione diretta che la reazione inversa all'equilibrio sono accelerate da un aumento di temperatura. Le loro velocità sono, però, accelerate in modo differente e, di conseguenza, il valore della costante di equilibrio viene modificato da un cambiamento della temperatura. Un modo facile per prevedere lo spostamento di un equilibrio che si verifica in seguito ad un cambiamento di temperatura consiste nel considerare che se la temperatura aumenta, il sistema cerca di farla diminuire e viceversa. Nella reazione in questione un incremento di temperatura favorisce la reazione endotermica cioè, la reazione si sposta verso i reagenti.