

# EQUILIBRI

## Soluzioni

Una soluzione è un miscuglio omogeneo di due o più componenti. Essa può essere:

- Satura = è una soluzione che esiste in equilibrio dinamico con il soluto presente come corpo di fondo. Si parla di equilibrio dinamico in quanto molecole di soluto presenti come corpo di fondo si sciolgono mentre molecole di soluto presenti in soluzione precipitano continuamente: le molecole del solvente solvatano molecole del soluto. Per solvatazione in chimica si intende l'interazione tra soluto e solvente che porta le singole molecole di soluto disciolto a circondarsi di molecole di solvente.
- Ideale = è una soluzione caratterizzata da 3 proprietà:
  1. Le molecole del soluto non devono interagire fra loro
  2. Ad alte concentrazioni la soluzione devia dal comportamento ideale
  3. L'aggiunta di un solvente a una soluzione satura fa diminuire la concentrazione delle sostanze disciolte. Il sistema tende allora a reagire per neutralizzare la modificazione: altro solido passa in soluzione.

## Dissoluzione e precipitazione

I processi di dissoluzione e di precipitazione non si portano istantaneamente all'equilibrio, ma possono richiedere anche parecchio tempo di agitazione della sospensione del soluto in solvente prima di arrivare all'equilibrio, cioè alla soluzione satura. Nel momento in cui una soluzione diventa soprassatura, cioè quando nel solvente è presente una quantità di soluto maggiore di quella presente all'equilibrio, può a sua volta passare molto tempo prima che si verifichi la precipitazione.

## Solubilità

Si definisce solubilità la massima quantità, in grammi o moli, di una certa sostanza che può essere sciolta in un certo solvente in condizioni di equilibrio, ad una certa temperatura.

La solubilità di una sostanza non dipende solo dalla temperatura, ma anche dalla presenza di altri soluti (la presenza di un acido, ad esempio, può avere grande influenza sulla solubilità di una sostanza). Nello specifico, in un composto ionico i fattori che influenzano la solubilità sono:

1. Presenza di ioni comune = la solubilità di un sale poco solubile decresce in presenza di un secondo soluto che fornisce uno ione comune
2. Il pH della soluzione = la solubilità di Sali poco solubili che contengono anioni basici aumenta all'aumentare di  $[H^+]$ , cioè al diminuire del Ph.

Solubilità Sali	
Solubili	> 10 gL <sup>-1</sup>
Parzialmente solubili	da 0,1 a 10 gL <sup>-1</sup>
Insolubili	< 0,1 gL <sup>-1</sup>

## Equilibri di solubilità

Quasi tutti i sali sono degli elettroliti forti quindi anche i sali poco solubili si dissociano completamente. Immaginando di avere una soluzione acquosa satura di un generico sale poco solubile si avrà in soluzione anche una certa quantità di ioni derivanti dallo stesso sale. Tra il sale disciolto e i suoi ioni in soluzione si instaura immediatamente un equilibrio noto come equilibrio di solubilità. Poiché questa è una reazione di equilibrio sarà necessariamente presente una costante, nota come prodotto di solubilità e indicata con il simbolo  $k_{ps}$ , che mostra quanto il solido stesso sia solubile in acqua. Il prodotto di solubilità è uguale al prodotto delle concentrazioni degli ioni coinvolti nell'equilibrio, ciascuno elevata ad un esponente pari al proprio coefficiente stechiometrico nell'equazione di equilibrio.

Il raggiungimento dell'equilibrio può avvenire sia a partire dai reagenti puri, sia a partire dai prodotti; analizzando il prodotto delle concentrazioni iniziali (Q) e il  $k_{ps}$  è possibile intuire quando la precipitazione del solido inizia o finisce:

- Se  $Q$  (prodotto delle concentrazioni iniziali) >  $k_{ps}$  la precipitazione inizia quando  $Q = k_{ps}$
- Se  $Q = k_{ps}$  il sistema è all'equilibrio (soluzione satura)
- Se  $Q < k_{ps}$  si ha dissoluzione del solido fino a che  $Q = k_{ps}$

## Equilibrio di fase

L'equilibrio liquido-vapore è la condizione in cui due fasi, quella liquida e quella vapore, stanno in equilibrio termodinamico tra loro. L'equilibrio che si viene a creare è di tipo dinamico, ovvero la velocità di evaporazione del liquido eguaglia la velocità di condensazione del vapore. Infatti l'interfaccia liquido-vapore è interessata da continui scambi di materia tra le due fasi. All'equilibrio inoltre la tensione di vapore dell'acqua e il suo volume non cambiano nel tempo. Dal punto di vista macroscopico si assiste a una situazione statica, mentre nel microscopico è di tipo dinamico.

## Equilibrio chimico

Analizzando una qualsiasi reazione chimica del tipo  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  si può affermare di essere in equilibrio chimico nel momento in cui non tutte le molecole dei reagenti si trasformano completamente in molecole di prodotti. In questi tipi di reazioni infatti solo alcune molecole di reagenti si trasformano in molecole di prodotti e viceversa. Si parla dunque di equilibrio chimico quando reazioni opposte procedono alla stessa velocità: la velocità di formazione dei prodotti è uguale alla velocità con cui i reagenti sono formati dai prodotti. Una volta che l'equilibrio è raggiunto le concentrazioni rimangono costanti. All'equilibrio inoltre il rapporto di specifici termini espressi in funzione delle concentrazioni è uguale a una costante.

La composizione del sistema all'equilibrio dipende esclusivamente dalla temperatura, non dalla composizione di partenza. I sistemi in equilibrio:

1. Non mostrano a livello macroscopico nessuna variazioni misurabile
2. Sono raggiunti attraverso variazioni spontanee
3. Mostrano un bilanciamento dinamico tra processo diretto e inverso che avvengono con la stessa velocità
4. L'equilibrio è raggiunto sia partendo dai reagenti che partendo dai prodotti.

Per poter esprimere il rapporto fra le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti presenti all'equilibrio fu postulata nel 1864 da Guldberg e Waage la legge di azione di massa secondo cui lo stato di equilibrio è caratterizzato da una costante nota come  $k_c$ . L'espressione di tale costante dipende, dal punto di vista matematico, dalla stechiometria della reazione, mentre dal punto di vista chimico-fisico dalla temperatura.

Quando nell'espressione della costante di equilibrio si usano le pressioni parziali espresse in atmosfere è possibile denotare la costante di equilibrio come  $k_p$

$$k_c = \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b} \qquad k_p = \frac{[P_D]^d [P_C]^c}{[P_A]^a [P_B]^b} \qquad k_p = k_c (RT)^{\Delta n}$$

## Interpretazione delle costanti di equilibrio

Generalmente, per qualsiasi costante di equilibrio  $k$ , è possibile affermare:

- Se  $k \gg 1$  l'equilibrio è spostato a destra (i prodotti dominano)
- Se  $k \ll 1$  l'equilibrio è spostato a sinistra (i reagenti dominano)

È inoltre possibile affermare che l'espressione della costante di equilibrio per una reazione scritta in un senso è il reciproco di quella della reazione scritta nel senso inverso.

La costante di equilibrio di una reazione che è stata moltiplicata per un dato numero è la costante di equilibrio elevata ad un esponente uguale a quel numero.

Infine la costante di equilibrio per una reazione netta composta da due o più stadi è il prodotto delle costanti di equilibrio dei singoli stadi.

## Direzione di evoluzione di un sistema

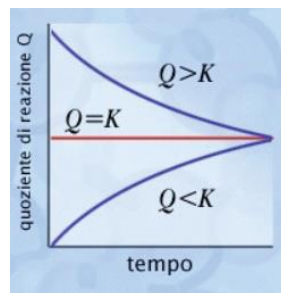
Con la lettera  $Q$  si indica anche il quoziente di reazione cioè un numero ottenuto sostituendo le concentrazioni o le pressioni parziali iniziali dei prodotti e dei reagenti dell'espressione della costante di equilibrio.

$$\frac{(P_D)^d (P_C)^c}{(P_A)^a (P_B)^b} = k(T) \qquad \text{pressioni dei componenti all'equilibrio}$$

$$\frac{P_D^d P_C^c}{P_A^a P_B^b} = Q \qquad \text{pressioni dei componenti istantanee}$$

A partire dall'analisi di  $Q$  e di  $k$  è possibile stabilire la direzione verso cui procederà la reazione per realizzare l'equilibrio:

- $Q > k$  la reazione si sposta da destra verso sinistra perché la concentrazione dei prodotti è troppo grande e quella dei reagenti troppo piccola (la reazione raggiunge l'equilibrio formando più reagenti)
- $Q = K$  il sistema è all'equilibrio
- $Q < k$  la reazione si sposta da sinistra verso destra poiché la concentrazione dei prodotti è troppo piccola e quella dei reagenti è troppo grande (la reazione raggiunge l'equilibrio formando più prodotti)



### Equilibri eterogeni

Si definiscono equilibri eterogenei tutti quegli equilibri che si instaurano tra sostanze facenti parte di fasi diverse. A partire da questi tipi di equilibri è possibile generalizzare la legge dell'azione di massa:

1. I gas entrano nelle espressioni dell'equilibrio come pressioni parziali
2. Le specie disciolte entrano nelle espressioni dell'equilibrio come concentrazioni
3. I liquidi e i solidi non compaiono nelle espressioni dell'equilibrio, né vi compare il solvente quando si opera con una soluzione (a meno che non sia particolarmente concentrata)
4. Le pressioni parziali e le concentrazioni delle specie che compaiono al numeratore e al denominatore di  $k$  sono elevate ciascuna all'esponente pari al suo coefficiente stechiometrico nell'equazione bilanciata.

### Principio di Le Chatelier

Secondo il principio di Le Chatelier quando un sistema in equilibrio è soggetto a una modifica dall'esterno, reagisce per controbilanciare tale modifica. Ciò vale per tutti i parametri fisici e chimici del sistema stesso. In altre parole se un sistema all'equilibrio viene disturbato da una variazione di temperatura, pressione, o concentrazione di uno dei componenti, il sistema sposterà la relativa posizione di equilibrio in modo da neutralizzare l'effetto della variazione.

Di conseguenza, se un sistema chimico è all'equilibrio e si aggiunge una sostanza, la reazione si sposterà in modo da ristabilire l'equilibrio consumando parte della sostanza aggiunta. Per contro, la rimozione di una sostanza indurrà la reazione a spostarsi nel senso che forma quella sostanza in quantità maggiore.

A temperatura costante, la diminuzione del volume di una miscela gassosa di equilibrio induce il sistema a spostarsi nel senso che riduce il numero di moli di gas.

Quando aumentiamo la temperatura di un sistema all'equilibrio, è come se avessimo aggiunto un reagente ad una reazione endotermica o un prodotto ad una reazione esotermica. L'equilibrio si sposta nel senso che consuma il reagente o il prodotto eccedente, vale a dire nominalmente il calore.

- Processo endotermico: l'aumento di  $T$  provoca un aumento di  $K$ . L'equilibrio si sposta da sinistra a destra: verso i prodotti per controbilanciare la perturbazione
- Processo esotermico: l'aumento di  $T$  provoca una diminuzione di  $K$ . L'equilibrio si sposta da destra a sinistra: verso i reagenti.