CAPITOLO

4

La velocità delle reazioni e l'equilibrio chimico

Che una reazione possa avvenire lo dice l'energia; quanto tempo ci metta, e dove si fermi, è un'altra storia.

OBIETTIVI

1. Definire e calcolare la velocità media di una reazione e leggere la velocità istantanea su un grafico.
2. Ricavare gli ordini di reazione e la costante cinetica da una tabella di velocità iniziali.
3. Spiegare con la teoria degli urti e l'energia di attivazione l'effetto di temperatura, concentrazione, superficie e catalizzatori.
4. Descrivere l'equilibrio dinamico, scrivere e calcolare K_c e prevedere il verso di una reazione con Q.
5. Applicare il principio di Le Châtelier a processi industriali, naturali e biologici.
6. Calcolare la solubilità di un sale AB dal suo K_{ps} e prevedere la formazione di un precipitato.

INDICE DEL CAPITOLO

4.1 La velocità di reazione 2
4.2 Gli urti e l'energia di attivazione 6
4.3 I catalizzatori 9
4.4 L'equilibrio chimico 10
4.5 Il principio di Le Châtelier 14
4.6 Gli equilibri di solubilità 17

Scienze naturali 4 · Parte II · L'energia, la velocità e l'equilibrio delle reazioni · versione 1.0
Capitolo 4: La velocità delle reazioni e l'equilibrio chimico · pagine 97–120 del volume completo · estratto per lo studio

Una fetta di mela diventa bruna in pochi minuti, il ferro di un cancello arrugginisce in mesi, il marmo di una statua si consuma in secoli. Il gas di una bombola da cucina può restare a contatto con l'aria per anni, ma basta una scintilla perché bruci in un istante. Nel cap. 3 ti sei chiesto *se* una reazione può avvenire spontaneamente; qui le domande sono due: *quanto in fretta* avviene, e *fino a che punto* arriva.

La prima domanda è il campo della **cinetica chimica**; la seconda riguarda l'**equilibrio chimico**, lo stato in cui reagenti e prodotti convivono in proporzioni fisse. Da qui si capisce come conservare il cibo, come funziona una marmitta catalitica, come si producono i fertilizzanti e perché si formano le stalattiti.

4.1 La velocità di reazione

4.1.1 Che cosa si misura

Mentre una reazione procede, la concentrazione dei reagenti diminuisce e quella dei prodotti aumenta. La **velocità di reazione** è la variazione della concentrazione di un reagente o di un prodotto nell'unità di tempo. Indichiamo con [A] la concentrazione molare della sostanza A in un certo istante; se in un intervallo di tempo Δt la concentrazione di A varia di $\Delta[\mathrm{A}]$, la **velocità media** di consumo di A è

$$v = -\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t}$$

Il segno meno serve a ottenere un numero positivo: per un reagente $\Delta[\mathrm{A}]$ è negativo, perché [A] diminuisce. Per un prodotto il segno meno non serve. La velocità si misura in mol/(L·s), oppure in mol/(L·min) per le reazioni lente.

Nella reazione $2\mathrm{H_2O_2(aq)} \rightarrow 2\mathrm{H_2O(l)} + \mathrm{O_2(g)}$ il perossido si consuma due volte più in fretta di quanto si formi l'ossigeno. Per avere un solo valore, qualunque sostanza si osservi, si divide ogni variazione per il coefficiente della sostanza. Per la reazione generica $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightarrow c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ la velocità della reazione è

$$v = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[\mathrm{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[\mathrm{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[\mathrm{D}]}{\Delta t}$$

Di solito la velocità è massima all'inizio, quando i reagenti sono più concentrati, e poi diminuisce: nella Figura 4.1 la curva di [A] è ripida all'inizio e poi si appiattisce. La velocità media su un intervallo è la pendenza della **secante**, la retta che unisce due punti della curva. La **velocità istantanea** è la pendenza della retta **tangente** alla curva in quell'istante: si traccia la tangente

sul grafico e si calcola il rapporto fra il suo dislivello e la sua base, come per la pendenza di una strada.

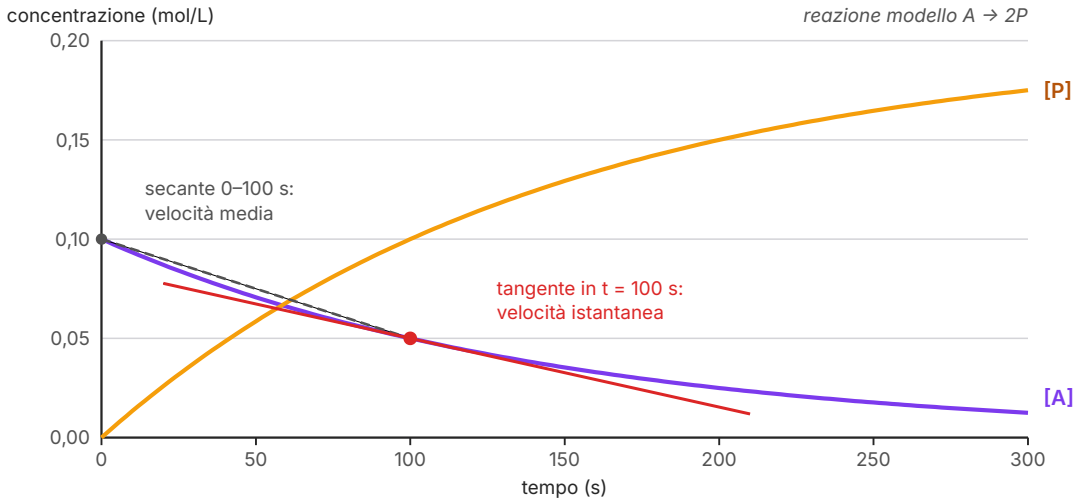


Figura 4.1 Concentrazione del reagente A e del prodotto P in funzione del tempo per la reazione modello A → 2P (curve calcolate per una reazione del primo ordine con [A] iniziale 0,100 mol/L e tempo di dimezzamento 100 s). [P] cresce due volte più in fretta di quanto [A] diminuisca. La pendenza della secante (grigia) dà la velocità media fra 0 e 100 s, 5,0 × 10^{-4} mol/(L·s); la pendenza della tangente (rossa) dà la velocità istantanea a 100 s, circa 3,5 × 10^{-4} mol/(L·s).

In pratica si misura una proprietà che cambia con l'avanzare della reazione: il **volume di un gas** prodotto, raccolto in una siringa graduata; la **perdita di massa** di un recipiente aperto da cui il gas sfugge; il **colore** della soluzione, se una specie è colorata.

ESEMPIO SVOLTO

Velocità media e coefficienti

Problema. Nella decomposizione $2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$ la concentrazione di H_2O_2 scende da 0,880 mol/L a 0,520 mol/L in 600 s (dati di esempio). Calcola la velocità media di consumo di H_2O_2, la velocità media della reazione e la velocità media di formazione di O_2.

Soluzione. $\Delta[H_2O_2] = 0{,}520 - 0{,}880 = -0{,}360$ mol/L. Velocità di consumo: $-(-0{,}360 \text{ mol/L})/(600 \text{ s}) = 6{,}00 \times 10^{-4}$ mol/(L·s). Il coefficiente di H_2O_2 è 2, quindi la velocità della reazione è $6{,}00 \times 10^{-4}/2 = 3{,}00 \times 10^{-4}$ mol/(L·s). Il coefficiente di O_2 è 1: l'ossigeno si forma a $3{,}00 \times 10^{-4}$ mol/(L·s), la metà della velocità con cui si consuma il perossido.

4.1.2 I fattori che influenzano la velocità

Cinque fattori decidono quanto è rapida una reazione.

- **La natura dei reagenti.** Il sodio reagisce con l'acqua in modo violento, il ferro molto lentamente; gli ioni Ag^+ e Cl^- formano il precipitato all'istante, mentre le reazioni che rompono legami covalenti robusti sono di solito più lente.
- **La concentrazione.** Un pezzo di carbone acceso brucia lentamente nell'aria, che contiene circa il 21 % di ossigeno, e divampa in ossigeno puro: più particelle per litro significa più urti al secondo.
- **La superficie di contatto.** Di un solido reagiscono solo le particelle della superficie, e sminuzzarlo moltiplica la superficie esposta. Per questo la polvere fine di sostanze combustibili, come la farina nei mulini, sospesa nell'aria può bruciare così in fretta da esplodere: nei mulini e nei silos si limita la polvere e si evitano scintille.
- **La temperatura.** Quasi tutte le reazioni accelerano a temperatura più alta: il frigorifero conserva il cibo perché rallenta le reazioni che lo alterano. Per molte reazioni vicino alla temperatura ambiente la velocità circa raddoppia ogni 10 °C in più.
- **I catalizzatori**, sostanze che accelerano una reazione senza consumarsi (vedi più avanti).

4.1.3 La legge cinetica

Come dipende la velocità dalle concentrazioni? Per moltissime reazioni la risposta sperimentale ha una forma semplice. Per una reazione fra A e B la **legge cinetica** (o equazione cinetica) è

$$v = k\,[\mathrm{A}]^m\,[\mathrm{B}]^n$$

Gli esponenti m e n sono gli **ordini di reazione** rispetto ad A e a B; la loro somma è l'ordine complessivo. La **costante cinetica** k non dipende dalle concentrazioni, ma dalla temperatura e dal catalizzatore; le sue unità cambiano con l'ordine complessivo. Gli ordini sono quasi sempre 0, 1 o 2: con ordine 1 rispetto ad A, raddoppiando [A] la velocità raddoppia; con ordine 2 quadruplica; con ordine 0 non cambia.

Gli ordini si **misurano**: non si leggono nei coefficienti dell'equazione. Con il metodo delle **velocità iniziali** si preparano diverse miscele, cambiando la concentrazione di un solo reagente per volta, e si misura la velocità nei primi istanti, quando le concentrazioni sono ancora quelle note di partenza (Tabella 4.1).

Tabella 4.1 Velocità iniziali della reazione $2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$ a temperatura costante (dati di esempio, coerenti con la legge cinetica sperimentale $v = k[NO]^2[H_2]$).

Esperimento	[NO] iniziale (mol/L)	$[H_2]$ iniziale (mol/L)	v iniziale (mol/(L·s))
1	0,010	0,010	$4{,}0 \times 10^{-4}$
2	0,020	0,010	$1{,}6 \times 10^{-3}$
3	0,010	0,020	$8{,}0 \times 10^{-4}$

ESEMPIO SVOLTO

Gli ordini dalle velocità iniziali

Problema. Dai dati della Tabella 4.1 ricava gli ordini rispetto a NO e a H_2, l'ordine complessivo e la costante cinetica.

Soluzione. Dagli esperimenti 1 e 2: $[H_2]$ è costante, [NO] raddoppia e la velocità passa da $4{,}0 \times 10^{-4}$ a $1{,}6 \times 10^{-3}$ mol/(L·s), cioè diventa 4 volte più grande. Poiché $2^m = 4$, l'ordine rispetto a NO è $m = 2$. Dagli esperimenti 1 e 3: [NO] è costante, $[H_2]$ raddoppia e la velocità raddoppia ($8{,}0 \times 10^{-4}/4{,}0 \times 10^{-4} = 2$): $2^n = 2$, quindi $n = 1$. La legge è $v = k[NO]^2[H_2]$, di ordine complessivo 3. Dall'esperimento 1: $k = v/([NO]^2[H_2]) = 4{,}0 \times 10^{-4}/(0{,}010^2 \times 0{,}010) = 4{,}0 \times 10^2\ L^2/(mol^2 \cdot s)$.

Osserva. Il coefficiente di H_2 nell'equazione è 2, ma l'ordine rispetto a H_2 è 1.

ERRORE FREQUENTE

«Gli ordini sono i coefficienti dell'equazione». In generale no: l'equazione dice quante molecole si consumano e si formano in tutto, non come avviene la reazione. La maggior parte delle reazioni procede in più passaggi, e la velocità dipende da questi passaggi. Nella Tabella 4.1 l'ordine rispetto a H_2 è 1, il coefficiente 2.

4.1.4 Il tempo di dimezzamento

In una reazione del primo ordine, $v = k[A]$, quando [A] si è dimezzata anche la velocità si è dimezzata. Ne segue che il tempo perché [A] si riduca alla metà è sempre lo stesso, qualunque sia la concentrazione di partenza: è il **tempo di dimezzamento**, $t_{½}$. Nella Figura 4.1 $t_{½} = 100$ s: [A] passa da 0,100 a 0,050 mol/L nei primi 100 s, a 0,025 mol/L nei 100 s successivi, e così via. Dopo n tempi di dimezzamento resta la frazione $(½)^n$.

È la legge del decadimento radioattivo (*Scienze naturali 3*, cap. 3). Un modello simile, ma semplificato, descrive l'eliminazione di molti farmaci dal sangue: con $t_{½} = 6$ ore, dopo 24 ore (quattro tempi di dimezzamento) resta circa 1/16 della quantità iniziale, il 6 %.

4.2 Gli urti e l'energia di attivazione

4.2.1 Perché un urto sia efficace

La **teoria degli urti** spiega la velocità di reazione con tre condizioni. Le particelle devono **urtarsi**, e il numero di urti al secondo cresce con la concentrazione. L'urto deve avvenire con un **orientamento** adatto, che metta a contatto le parti delle molecole che devono legarsi. E l'urto deve avere **energia** sufficiente per rompere, almeno in parte, i legami dei reagenti. Gli urti che soddisfano le tre condizioni si dicono **efficaci**, e sono solo una piccola frazione del totale.

La Figura 4.2 mostra la reazione $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$, che avviene nell'aria inquinata delle città: l'atomo di azoto di NO deve colpire un ossigeno terminale di O_3; se NO urta con il suo ossigeno, o con troppa poca energia, le molecole rimbalzano.

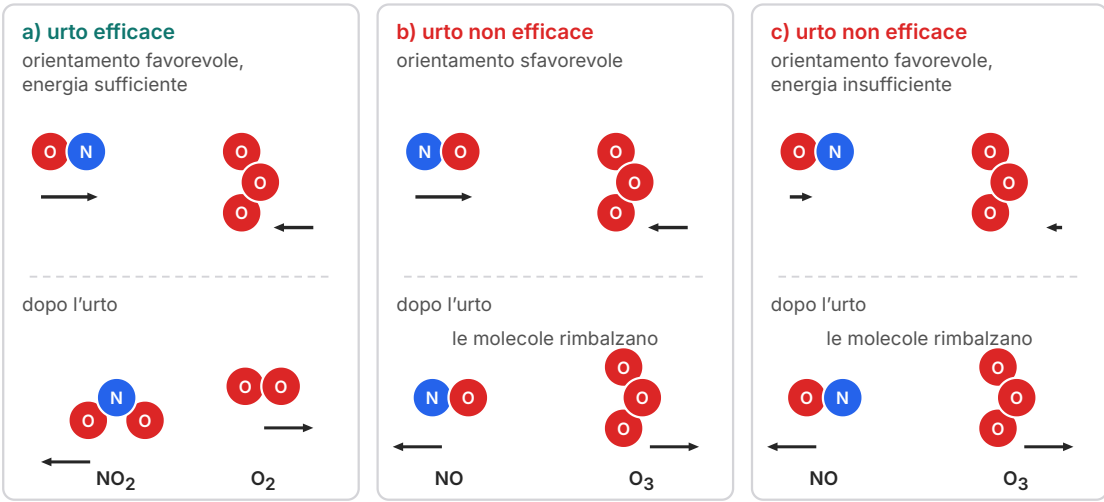


Figura 4.2 Tre urti fra una molecola di NO e una di O_3 (schema non in scala; le frecce indicano la velocità delle molecole). a) L'atomo di azoto colpisce un ossigeno terminale dell'ozono con energia sufficiente: si formano NO_2 e O_2. b) L'urto avviene dalla parte dell'ossigeno di NO: le molecole rimbalzano. c) L'orientamento è giusto, ma le molecole sono troppo lente: rimbalzano anche in questo caso.

4.2.2 L'energia di attivazione e la temperatura

L'energia minima che le particelle devono avere nell'urto perché la reazione avvenga è l'**energia di attivazione**, E_a, in kJ/mol. È una barriera: anche la combustione del metano, che libera molta energia, ha bisogno di una scintilla per far partire i primi urti efficaci; poi l'energia liberata scalda le molecole vicine e la reazione si mantiene da sola.

In Fisica studi che la temperatura assoluta di un gas è proporzionale all'energia cinetica *media* delle molecole. Ma le molecole, urtandosi di continuo, non hanno tutte la stessa energia:

alcune sono lente, molte hanno un'energia intermedia, poche sono velocissime. La curva che descrive quante molecole hanno ciascuna energia è la **distribuzione di Maxwell–Boltzmann** (Figura 4.3). A temperatura più alta la curva si abbassa e si allarga verso destra, e cresce molto la frazione di molecole con energia maggiore di E_a, quelle che possono dare urti efficaci. Per questo la velocità aumenta con la temperatura molto più del numero di urti.

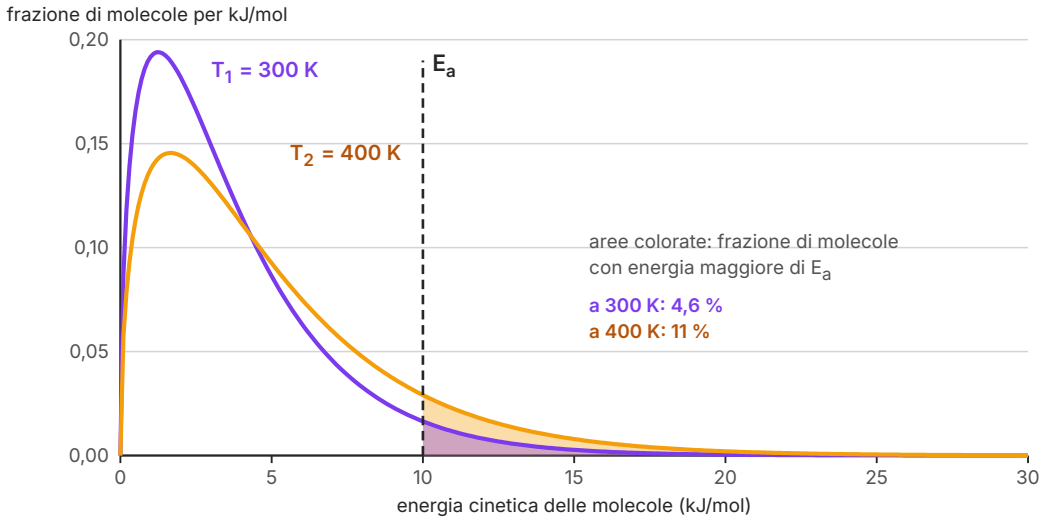


Figura 4.3 Distribuzione delle energie cinetiche delle molecole (Maxwell–Boltzmann) a 300 K e a 400 K, calcolata. Per rendere visibili le aree si è scelta un'energia di attivazione piccola, E_a = 10 kJ/mol: la frazione di molecole con energia maggiore di E_a passa dal 4,6 % all'11 %, cioè diventa circa 2,4 volte più grande. Per le energie di attivazione tipiche, di alcune decine di kJ/mol, le aree sono troppo piccole per essere disegnate, ma il loro rapporto fra due temperature è ancora più grande.

4.2.3 Il complesso attivato e il profilo energetico

Durante un urto efficace i legami dei reagenti si allungano e si indeboliscono mentre i nuovi cominciano a formarsi. Nell'istante di massima energia gli atomi formano una struttura instabile, a metà strada fra reagenti e prodotti: il **complesso attivato** (o stato di transizione). Non si può isolare, perché si trasforma subito nei prodotti o torna a dare i reagenti. Nella reazione della Figura 4.2 è una struttura O–N···O–O–O in cui il legame N–O si sta formando e uno dei legami O–O si sta rompendo.

L'energia lungo la reazione si rappresenta con un **profilo energetico** (Figura 4.4): in ascissa la «coordinata di reazione», che indica a che punto è la trasformazione, in ordinata l'energia potenziale. Il massimo corrisponde al complesso attivato. La distanza fra il massimo e i reagenti è l'energia di attivazione; la distanza fra prodotti e reagenti è il ΔH della reazione (cap. 3), negativo se i prodotti stanno più in basso, positivo se stanno più in alto. Le due grandezze sono indipendenti: una reazione molto esotermica può avere una barriera alta.

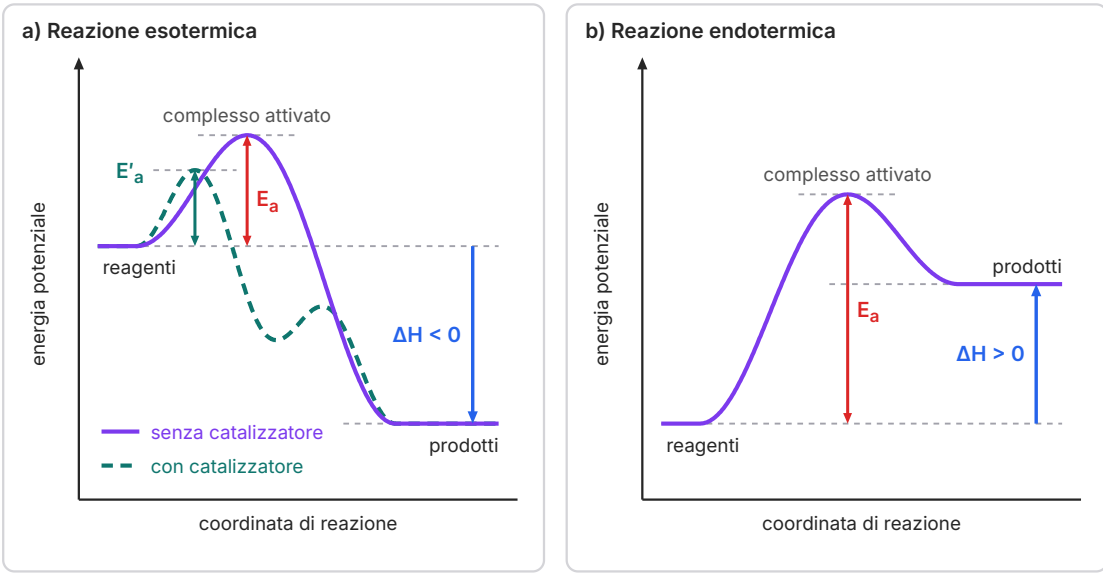


Figura 4.4 Profili energetici (andamento schematico, energie non in scala). a) Reazione esotermica senza catalizzatore (linea continua) e con catalizzatore (linea tratteggiata): il percorso catalizzato ha un'energia di attivazione più bassa, E'_a, e in questo esempio passa per un intermedio (il minimo fra i due massimi); reagenti, prodotti e ΔH restano gli stessi. b) Reazione endotermica: i prodotti hanno energia maggiore dei reagenti e l'energia di attivazione è maggiore di ΔH.

Per questo una reazione spontanea può essere lentissima. La trasformazione del diamante in grafite ha $\Delta G° < 0$ a temperatura ambiente (cap. 3), ma la sua energia di attivazione è così alta che un diamante resta diamante per tempi geologici. La termodinamica dice se una reazione può avvenire; la cinetica dice in quanto tempo.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · L'equazione di Arrhenius

Nel 1889 Svante Arrhenius propose una relazione fra la costante cinetica e la temperatura che descrive bene moltissime reazioni:

$$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$$

Qui e = 2,718… è la base dei logaritmi naturali, R = 8,314 J/(mol·K), T la temperatura in kelvin e A il «fattore di frequenza», legato al numero di urti con l'orientamento giusto. Il termine esponenziale è, in pratica, la frazione di urti con energia almeno uguale a E_a. Il rapporto fra le costanti a due temperature T_1 e T_2 non dipende da A:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{(E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2)}$$

Per E_a = 50 kJ/mol, passando da 25 °C (298,15 K) a 35 °C (308,15 K): (50 000/8,314) × (1/298,15 − 1/308,15) = 0,655, e $e^{0,655}$ = 1,9. La reazione diventa circa due volte più veloce: è la giustificazione della regola pratica dei 10 °C, che però vale solo per energie di attivazione di questo ordine e vicino alla temperatura ambiente.

4.3 I catalizzatori

Un **catalizzatore** è una sostanza che aumenta la velocità di una reazione e alla fine si ritrova chimicamente inalterata (dal greco κατάλυσις, «scioglimento»). Il catalizzatore **partecipa** alla reazione, legandosi ai reagenti o reagendo con essi in un passaggio, e viene **rigenerato** in un passaggio successivo: apre così un percorso diverso, con un'energia di attivazione più bassa (Figura 4.4, a). Spesso il nuovo percorso passa per un **intermedio di reazione**, una specie che si forma in un passaggio e si consuma nel successivo, e che nel profilo energetico è un minimo fra due massimi.

Poiché reagenti e prodotti sono gli stessi, il catalizzatore **non cambia il ΔH** né il ΔG. E poiché abbassa la barriera nei due versi, accelera allo stesso modo la reazione diretta e l'inversa: **non sposta l'equilibrio**, lo fa solo raggiungere prima. Ne basta poco, perché ogni sua particella viene riusata moltissime volte.

Nella **catalisi omogenea** il catalizzatore è nella stessa fase dei reagenti: gli ioni ioduro, I^-, sciolti in acqua, accelerano la decomposizione del perossido di idrogeno. Nella **catalisi eterogenea** è in una fase diversa, di solito un solido: le molecole si legano alla superficie del metallo, i loro legami si indeboliscono, reagiscono e i prodotti si staccano. Per questo i catalizzatori eterogenei si usano come polveri o strati sottilissimi, con la massima superficie.

Nella **marmitta catalitica** delle automobili il gas di scarico attraversa un blocco ceramico a nido d'ape ricoperto da uno strato sottile di platino, palladio e rodio. Sulla superficie dei metalli

il monossido di carbonio e gli idrocarburi incombusti sono ossidati a CO_2 e H_2O e gli ossidi di azoto sono ridotti ad azoto, per esempio $2CO(g) + 2NO(g) \rightarrow 2CO_2(g) + N_2(g)$: reazioni favorite, ma troppo lente senza catalizzatore.

I catalizzatori più efficienti sono gli **enzimi** (dal greco ἐν «in» e ζύμη «lievito»), le proteine che catalizzano quasi tutte le reazioni delle cellule. Come sai da *Scienze naturali 2*, il substrato si lega al **sito attivo**, una tasca di forma complementare, e per questo ogni enzima è **specifico**; ogni enzima ha una temperatura e un pH ottimali, e troppo calore o un pH sbagliato ne alterano la struttura e lo rendono inattivo. La catalasi, presente in quasi tutte le cellule, decompone il perossido di idrogeno, un sottoprodotto tossico del metabolismo: un pezzetto di patata cruda nell'acqua ossigenata fa comparire subito bollicine di ossigeno.

COLLEGAMENTI

Ambiente · Un catalizzatore che distrugge l'ozono. Lo strato di ozono della stratosfera assorbe gran parte della radiazione ultravioletta del Sole. I clorofluorocarburi (CFC), gas un tempo usati nei frigoriferi e nelle bombolette spray, arrivano intatti fino alla stratosfera, dove la radiazione UV li spezza e libera atomi di cloro, che catalizzano la distruzione dell'ozono:

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2 \qquad ClO + O \rightarrow Cl + O_2$$

Sommando, l'intermedio ClO si elimina e il cloro si ritrova inalterato: il risultato netto è $O_3 + O \rightarrow 2O_2$, e ogni atomo di cloro ripete il ciclo moltissime volte. Molina, Rowland e Crutzen ebbero per questi studi il Nobel per la chimica nel 1995; il Protocollo di Montréal (1987), con le sue revisioni successive, ha eliminato gradualmente la produzione dei CFC, e lo strato di ozono si sta lentamente ricostituendo (Agenda 2030, obiettivo 13).

4.4 L'equilibrio chimico

4.4.1 Le reazioni reversibili e l'equilibrio dinamico

Molte reazioni possono avvenire anche al contrario: i prodotti, urtandosi, riformano i reagenti. Una reazione che procede nei due versi è una **reazione reversibile** e da qui in poi si scrive con la doppia freccia ⇄. Per esempio il tetrossido di diazoto, un gas incolore, si decompone in diossido di azoto, un gas bruno, che a sua volta si ricombina:

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$$

Partiamo dal solo reagente A di una reazione $A \rightleftarrows B$ (Figura 4.5, a). All'inizio avviene solo la reazione diretta, veloce perché [A] è grande. Man mano che si forma B comincia la reazione inversa, sempre più veloce, mentre la diretta rallenta. Quando le due velocità diventano uguali (Figura 4.5, c), in ogni secondo si formano tante molecole di B quante se ne riconvertono in A, e le concentrazioni smettono di cambiare: è l'**equilibrio chimico**.

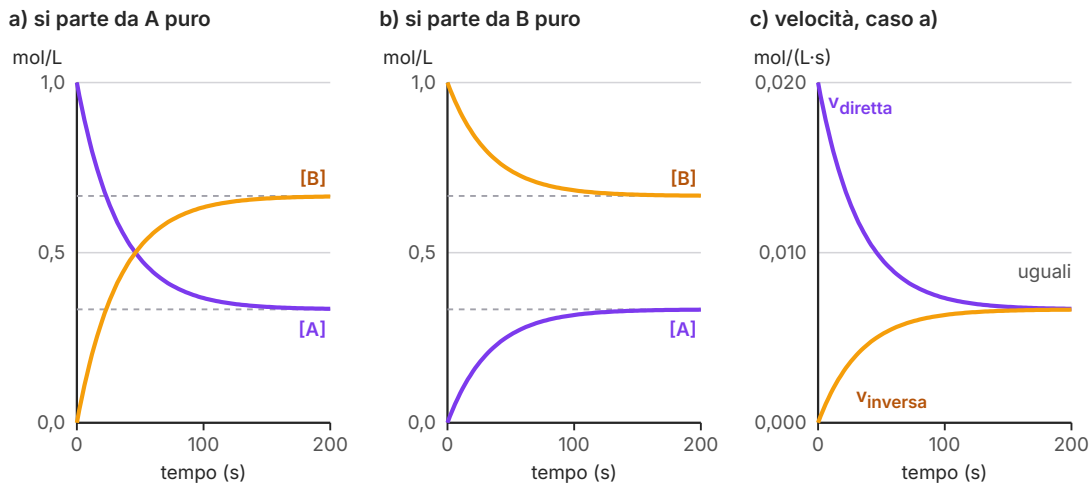


Figura 4.5 Raggiungimento dell'equilibrio per la reazione modello A ⇄ B (curve calcolate con costante cinetica diretta 0,020 s^{-1} e inversa 0,010 s^{-1}, quindi K_c = 2,0). a) Si parte da A puro (1,00 mol/L). b) Si parte da B puro (1,00 mol/L): si arriva alle stesse concentrazioni di equilibrio, [A] = 0,33 mol/L e [B] = 0,67 mol/L. c) Nel caso a) la velocità della reazione diretta diminuisce, quella dell'inversa aumenta, finché diventano uguali.

L'equilibrio ha tre caratteristiche. È **dinamico**: le due reazioni continuano, con la stessa velocità, e perciò non si vede alcun cambiamento; si parla di **equilibrio dinamico**. Le concentrazioni sono **costanti, ma non uguali**: nella Figura 4.5 [B] è il doppio di [A]. Lo stesso equilibrio si raggiunge **da entrambi i lati**, partendo da A puro o da B puro (Figura 4.5, a e b). Il sistema deve essere chiuso: se un prodotto gassoso sfugge, la reazione inversa non avviene e la reazione procede fino in fondo.

ERRORE FREQUENTE

«All'equilibrio la reazione si ferma» e «reagenti e prodotti hanno la stessa concentrazione». Sbagliate tutte e due. Le reazioni diretta e inversa continuano, con la stessa velocità: un reagente marcato con un isotopo, aggiunto all'equilibrio, dopo un po' si ritrova nei prodotti. Le concentrazioni restano costanti, ma possono prevalere i prodotti, i reagenti o nessuno dei due.

4.4.2 La legge dell'azione di massa

Nel 1864 i norvegesi Cato Guldberg e Peter Waage, studiando molti equilibri, trovarono una regolarità. Per una reazione generica

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftarrows c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$$

alla temperatura data il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni di equilibrio dei prodotti e quello dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, è costante. È la

legge dell'azione di massa, e il valore costante è la **costante di equilibrio** K_c:

$$K_c = \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b}$$

Qui, a differenza della legge cinetica, gli esponenti **sono** i coefficienti dell'equazione bilanciata. Per $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$, $K_c = [NH_3]^2/([N_2][H_2]^3)$. Per convenzione le costanti di equilibrio si scrivono senza unità: le concentrazioni sono in mol/L e la costante è un numero puro.

Un equilibrio in cui tutte le specie sono nella stessa fase è un **equilibrio omogeneo**; se le fasi sono diverse l'equilibrio è eterogeneo, come in $CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$. La concentrazione di un solido o di un liquido puro non cambia durante la reazione, e perciò **non compare** in K_c: qui $K_c = [CO_2]$, qualunque sia la quantità dei due solidi, purché ci siano entrambi. Nelle soluzioni acquose diluite si omette anche l'acqua.

4.4.3 Che cosa dice il valore di K

Se K_c è molto grande (per esempio 10^{10}) all'equilibrio ci sono quasi solo prodotti: la reazione è in pratica completa. Se è molto piccolo (10^{-10}) restano quasi solo reagenti. Per valori fra circa 10^{-3} e 10^{3} sono presenti quantità apprezzabili di entrambi. Il valore di K_c non dice nulla sulla velocità con cui l'equilibrio si raggiunge.

K_c **dipende soltanto dalla temperatura**: le concentrazioni di partenza o la pressione possono cambiare le concentrazioni di equilibrio, ma non il valore di K_c, che va sempre accompagnato dalla temperatura; un catalizzatore non cambia né le une né l'altro. Se si scrive la reazione al contrario la costante diventa il reciproco: per $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ vale $1/K_c$.

4.4.4 Il quoziente di reazione

Per sapere se una miscela è all'equilibrio, e in che verso evolverà, si calcola l'espressione della costante con le concentrazioni del momento: si ottiene il **quoziente di reazione**, Q, da confrontare con K_c:

- se $Q < K_c$, i prodotti sono «troppo pochi»: la reazione procede verso destra, formando prodotti, finché Q diventa uguale a K_c;
- se $Q > K_c$, i prodotti sono «troppi»: la reazione procede verso sinistra;
- se $Q = K_c$, il sistema è già all'equilibrio.

ESEMPIO SVOLTO

La costante di equilibrio con la tabella «iniziale – variazione – equilibrio»

Problema. In un recipiente chiuso da 1,00 L si introducono 0,100 mol di N_2O_4, a 320 K. Quando si raggiunge l'equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$, la concentrazione di NO_2 è 0,0400 mol/L (dati di esempio). a) Calcola K_c. b) Una miscela con $[N_2O_4] = [NO_2] = 0{,}0500$ mol/L, alla stessa temperatura, è all'equilibrio?

Soluzione a). Si costruisce una tabella con le concentrazioni iniziali, le variazioni e le concentrazioni di equilibrio. Se si formano $2x$ mol/L di NO_2, si consumano x mol/L di N_2O_4, secondo i coefficienti:

	$[N_2O_4]$ (mol/L)	$[NO_2]$ (mol/L)
iniziale	0,100	0
variazione	$-x$	$+2x$
equilibrio	$0{,}100 - x$	$2x = 0{,}0400$

Da $2x = 0{,}0400$ si ricava $x = 0{,}0200$ mol/L, quindi $[N_2O_4] = 0{,}100 - 0{,}0200 = 0{,}0800$ mol/L. $K_c = [NO_2]^2/[N_2O_4] = 0{,}0400^2/0{,}0800 = 0{,}0200$.

Soluzione b). $Q = 0{,}0500^2/0{,}0500 = 0{,}0500$. Poiché $Q > K_c$, la miscela non è all'equilibrio: c'è troppo NO_2, e la reazione procede verso sinistra, formando N_2O_4, finché Q scende a 0,0200.

IN SINTESI

velocità media: $v = -(1/a)\,\Delta[A]/\Delta t = (1/c)\,\Delta[C]/\Delta t$

legge cinetica: $v = k[A]^m[B]^n$ (ordini misurati) · primo ordine: $t_{½}$ costante

per $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$: $K_c = [C]^c[D]^d/([A]^a[B]^b)$ (solidi e liquidi puri esclusi; dipende solo da T)

$Q < K_c$: verso destra · $Q > K_c$: verso sinistra · $Q = K_c$: equilibrio

per un sale AB: $K_{ps} = [A^+][B^-] = s^2$, $s = \sqrt{K_{ps}}$ · precipita se $Q > K_{ps}$

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Gli equilibri fra gas e la costante K_p

Per le reazioni fra gas si possono usare le pressioni parziali (*Scienze naturali 3*, cap. 2) al posto delle concentrazioni: si ottiene la costante K_p, per esempio $K_p = p_{NO_2}{}^2/p_{N_2O_4}$. Poiché per un gas ideale $p = [\text{gas}]\cdot RT$, vale

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n}$$

dove Δn è la differenza fra le moli di gas dei prodotti e dei reagenti e $R = 0{,}082\,06$ L·atm/(mol·K), con le pressioni in atm. Per l'esempio svolto, $\Delta n = 1$ e $K_p = 0{,}0200 \times 0{,}082\,06 \times 320 = 0{,}525$. Se $\Delta n = 0$, come in $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$, le due costanti coincidono.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Energia libera ed equilibrio

La termodinamica (cap. 3) collega $\Delta G°$ alla costante di equilibrio:

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

dove ln è il logaritmo naturale e K la costante termodinamica (per i gas, con le pressioni parziali in bar). Se $\Delta G° < 0$, $K > 1$. Per la sintesi dell'ammoniaca a 298 K, dalla Tabella C.1 dell'appendice: $\Delta H° = 2 \times (-45{,}9) = -91{,}8$ kJ; $\Delta S° = 2 \times 192{,}8 - 191{,}6 - 3 \times 130{,}7 = -198{,}1$ J/K; $\Delta G° = -91{,}8$ kJ $- 298{,}15$ K $\times (-0{,}1981$ kJ/K) $= -32{,}7$ kJ; $\ln K = 32\,736/(8{,}314 \times 298{,}15) = 13{,}2$ e $K = 5{,}4 \times 10^5$. L'equilibrio è molto spostato verso l'ammoniaca; eppure, senza catalizzatore, la reazione non avviene in tempi utili.

4.5 Il principio di Le Châtelier

Che cosa succede se si disturba un sistema all'equilibrio, aggiungendo un reagente, comprimendolo o scaldandolo? Nel 1884 il chimico francese Henry Le Châtelier riassunse la risposta in una regola qualitativa, il **principio di Le Châtelier**: *se un sistema all'equilibrio subisce una perturbazione, l'equilibrio si sposta nel verso che si oppone, in parte, alla perturbazione*. Il sistema raggiunge così un nuovo stato di equilibrio. Vediamo i casi uno per uno.

4.5.1 Variazioni di concentrazione

Se si aggiunge un reagente, Q diventa più piccolo di K_c e la reazione procede verso destra, consumando parte del reagente aggiunto; se si aggiunge un prodotto, o si sottrae un reagente, l'equilibrio si sposta verso sinistra. Nella Figura 4.6, dopo l'aggiunta di N_2, $[N_2]$ e $[H_2]$ diminuiscono e $[NH_3]$ aumenta finché Q torna uguale a K_c; $[N_2]$ resta più alta di prima, perché il sistema

compensa solo in parte. Sottrarre di continuo un prodotto, per esempio un gas che sfugge o un precipitato, spinge invece una reazione verso il completamento.

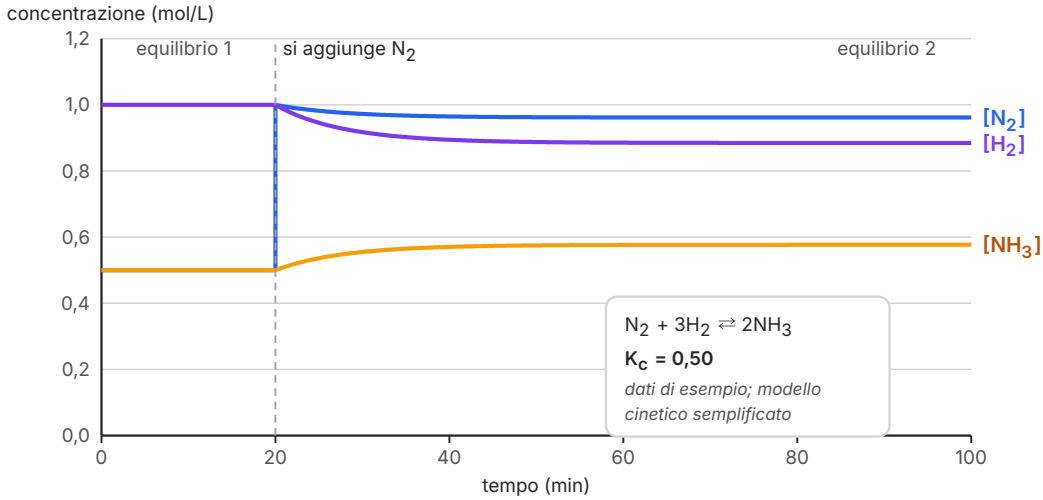


Figura 4.6 Effetto dell'aggiunta di N_2 all'equilibrio $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$ (dati di esempio, K_c = 0,50; curve calcolate con un modello cinetico semplificato). All'inizio $[N_2]$ = 0,50 mol/L, $[H_2]$ = 1,00 mol/L, $[NH_3]$ = 0,50 mol/L. A 20 min $[N_2]$ è portata a 1,00 mol/L: il quoziente scende a 0,25 e la reazione procede verso destra fino al nuovo equilibrio, con $[N_2]$ = 0,96 mol/L, $[H_2]$ = 0,88 mol/L e $[NH_3]$ = 0,58 mol/L.

4.5.2 Variazioni di pressione e di volume

In un equilibrio fra gas, se si diminuisce il volume la pressione aumenta, e il sistema si sposta verso il lato con **meno moli di gas**. Nella sintesi dell'ammoniaca 4 moli di gas danno 2 moli di NH_3: la compressione favorisce l'ammoniaca. Se le moli di gas sono uguali nei due membri, come in $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$, la pressione non ha effetto; un gas inerte aggiunto a volume costante non cambia le concentrazioni e non sposta l'equilibrio.

4.5.3 Variazioni di temperatura

La temperatura è l'unica perturbazione che **cambia il valore di K**. Conviene trattare il calore come un reagente nelle reazioni endotermiche e come un prodotto in quelle esotermiche: scaldando, l'equilibrio si sposta nel verso endotermico; raffreddando, in quello esotermico. Per la sintesi dell'ammoniaca ($\Delta H° = -91{,}8$ kJ) un aumento di temperatura sposta l'equilibrio verso i reagenti e fa diminuire K; per la reazione endotermica $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ fa aumentare K, e una provetta chiusa con la miscela diventa più bruna nell'acqua calda e quasi incolore nel ghiaccio.

Un catalizzatore, infine, non sposta l'equilibrio: accelera allo stesso modo la reazione diretta e quella inversa e fa soltanto raggiungere prima lo stesso stato di equilibrio. La Tabella 4.2 riassume i casi.

Tabella 4.2 Effetto delle perturbazioni su un equilibrio, con l'esempio della sintesi dell'ammoniaca, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$, $\Delta H° = -91{,}8$ kJ.

Perturbazione	Spostamento dell'equilibrio	Valore di K
aggiunta di N_2 o di H_2	verso destra (si forma NH_3)	invariato
sottrazione di NH_3	verso destra	invariato
diminuzione del volume (aumento di pressione)	verso destra (meno moli di gas)	invariato
aumento della temperatura	verso sinistra (verso endotermico)	diminuisce
diminuzione della temperatura	verso destra (verso esotermico)	aumenta
aggiunta di un catalizzatore	nessuno: l'equilibrio si raggiunge prima	invariato

4.5.4 L'ammoniaca, il pane e la guerra

Le piante assorbono l'azoto dal suolo come ioni nitrato o ammonio; l'N_2 dell'aria, con il suo triplo legame molto stabile, per loro è inutilizzabile: solo alcuni batteri, come quelli dei noduli radicali delle leguminose, sanno trasformarlo in ammoniaca. All'inizio del Novecento i fertilizzanti azotati naturali, come i nitrati del Cile, non bastavano più. Il chimico tedesco Fritz Haber trovò il modo di sintetizzare l'ammoniaca da azoto e idrogeno, e Carl Bosch ne fece un processo industriale: il **processo Haber–Bosch**.

Il processo è un compromesso. La reazione è esotermica: a bassa temperatura K è grande, ma la reazione è lentissima; ad alta temperatura è veloce, ma K diventa piccolo. Si lavora allora intorno ai 400–500 °C, con un catalizzatore a base di ferro; a pressione elevata, dell'ordine di 200 atmosfere, che sposta l'equilibrio verso il lato con meno moli di gas; e sottraendo di continuo l'ammoniaca, che si fa condensare raffreddando la miscela, mentre i gas non reagiti tornano nel reattore. I fertilizzanti sintetici hanno moltiplicato la produzione di cibo, ma il loro eccesso inquina le acque. Haber ricevette il premio Nobel per la chimica nel 1918, Bosch nel 1931. Nella Prima guerra mondiale Haber diresse lo sviluppo delle armi chimiche tedesche, a partire dall'attacco con il cloro a Ypres nel 1915.

Altri esempi sono quotidiani. In una bottiglia chiusa di acqua frizzante c'è l'equilibrio $CO_2(g) \rightleftarrows CO_2(aq)$; aprendola, la pressione del gas cala, l'equilibrio si sposta verso sinistra e la CO_2 si libera in bollicine (cap. 1). Nel sangue l'emoglobina lega l'ossigeno in modo reversibile, in forma semplificata $Hb + O_2 \rightleftarrows HbO_2$: nei polmoni, ricchi di ossigeno, l'equilibrio si sposta verso destra; nei tessuti, poveri di ossigeno, verso sinistra, e l'ossigeno viene ceduto. In alta montagna la pressione dell'ossigeno è più bassa e il sangue ne lega meno; nelle settimane successive l'organismo produce più globuli rossi (cap. 9).

4.6 Gli equilibri di solubilità

4.6.1 Il prodotto di solubilità

Anche i sali «insolubili» del cap. 2 si sciolgono un poco. In una soluzione satura di cloruro d'argento a contatto con il solido, gli ioni che lasciano il cristallo in ogni istante sono tanti quanti quelli che vi ritornano (Figura 4.7): è un equilibrio eterogeneo.

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Il solido non compare nell'espressione della costante, che è quindi il prodotto delle concentrazioni degli ioni elevate ai coefficienti: è il **prodotto di solubilità**, K_{ps}. Per AgCl, $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}77 \times 10^{-10}$ a 25 °C; per CaF_2, $K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2$. I valori sono nella Tabella F.2 dell'appendice.

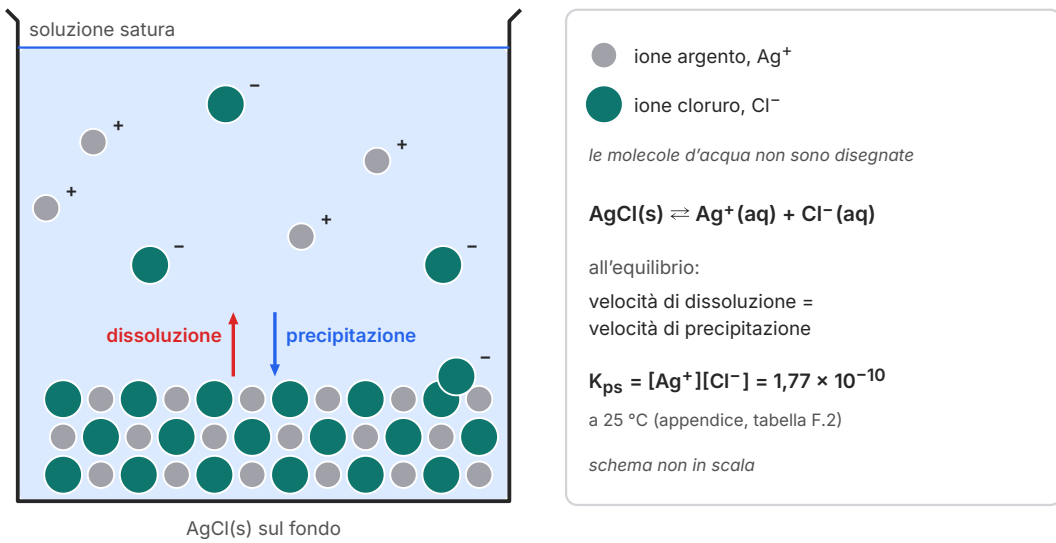


Figura 4.7 Equilibrio di solubilità del cloruro d'argento (schema non in scala). In una soluzione satura a contatto con il solido, ioni Ag^+ e Cl^- lasciano il cristallo e vi ritornano con la stessa velocità. In realtà gli ioni in soluzione sono molto più radi di quanto disegnato: a 25 °C c'è circa una coppia di ioni ogni 4 milioni di molecole d'acqua.

Dal prodotto di solubilità si ricava la **solubilità molare** s, cioè le moli di sale che si sciolgono in un litro di soluzione satura. Per un sale di tipo AB, come AgCl o $BaSO_4$, ogni mole sciolta libera una mole di ciascuno ione: $[A^+] = [B^-] = s$, quindi $K_{ps} = s^2$ e

$$s = \sqrt{K_{ps}}$$

Per AgCl, $s = \sqrt{(1{,}77 \times 10^{-10})} = 1{,}33 \times 10^{-5}$ mol/L, cioè (× 143,35 g/mol) $1{,}91 \times 10^{-3}$ g/L. Per $BaSO_4$, $s = \sqrt{(1{,}08 \times 10^{-10})} = 1{,}04 \times 10^{-5}$ mol/L: gli ioni bario sono tossici, ma il solfato è così poco solubile che se ne beve una sospensione come mezzo di contrasto per le radiografie (cap. 2). All'inverso, da una solubilità misurata si ricava $K_{ps} = s^2$.

Un K_{ps} più piccolo indica un sale meno solubile solo fra sali con la **stessa formula tipo**: fra AgCl, AgBr e AgI, tutti AB, il meno solubile è AgI ($K_{ps} = 8{,}52 \times 10^{-17}$). Per sali di tipo diverso, come AgCl e CaF_2, bisogna calcolare s per ciascuno.

4.6.2 Quando si forma un precipitato

Mescolando due soluzioni che contengono gli ioni di un sale poco solubile, si calcola Q con le concentrazioni **subito dopo il mescolamento** e lo si confronta con K_{ps}: se $Q > K_{ps}$ il sale precipita finché Q scende a K_{ps}; se $Q \leq K_{ps}$ non precipita.

ESEMPIO SVOLTO

Precipita o no? Attenzione alla diluizione

Problema. Si mescolano 100 mL di una soluzione $2{,}0 \times 10^{-5}$ mol/L di $BaCl_2$ e 100 mL di una soluzione $1{,}0 \times 10^{-5}$ mol/L di Na_2SO_4. Si forma un precipitato di $BaSO_4$ ($K_{ps} = 1{,}08 \times 10^{-10}$)?

Soluzione. Mescolando volumi uguali, il volume raddoppia (200 mL) e ogni concentrazione si dimezza ($c_1V_1 = c_2V_2$, cap. 1): $[Ba^{2+}] = 1{,}0 \times 10^{-5}$ mol/L e $[SO_4^{2-}] = 5{,}0 \times 10^{-6}$ mol/L. $Q = (1{,}0 \times 10^{-5}) \times (5{,}0 \times 10^{-6}) = 5{,}0 \times 10^{-11}$. Poiché $Q < K_{ps}$, non si forma alcun precipitato.

Osserva. Dimenticando la diluizione si otterrebbe $Q = (2{,}0 \times 10^{-5}) \times (1{,}0 \times 10^{-5}) = 2{,}0 \times 10^{-10} > K_{ps}$, e si concluderebbe, sbagliando, che il sale precipita.

4.6.3 Lo ione comune, le grotte, i denti e i reni

In una soluzione che contiene già ioni Cl^-, per esempio di NaCl, l'equilibrio di solubilità di AgCl si sposta verso il solido (Le Châtelier): AgCl si scioglie meno che in acqua pura. È l'**effetto dello ione comune**.

Gli equilibri di solubilità modellano anche il paesaggio. L'acqua piovana che filtra nel suolo si arricchisce di CO_2 e scioglie il calcare:

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)$$

Così si formano, in migliaia di anni, le grotte carsiche (*Scienze naturali 3*, cap. 10). Quando l'acqua carica di ioni gocciola dal soffitto di una grotta, una parte della CO_2 disciolta passa nell'aria; l'equilibrio si sposta verso sinistra e il carbonato di calcio si deposita, formando stalattiti e stalagmiti.

Lo smalto dei denti è fatto soprattutto di idrossiapatite, un fosfato di calcio poco solubile che contiene ioni OH^-. Gli acidi prodotti dai batteri della placca spostano il suo equilibrio di solubilità verso la dissoluzione: è l'inizio della carie. Gli ioni fluoruro dei dentifrici sostituiscono in

parte gli OH^- e formano fluoroapatite, meno solubile e più resistente agli acidi. Anche i calcoli renali, i più comuni dei quali sono di ossalato di calcio, si formano quando nell'urina troppo concentrata il prodotto ionico supera il K_{ps}; bere a sufficienza diluisce l'urina e riduce il rischio (cap. 12).

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Che cosa accelera una compressa effervescente?

Obiettivo. Verificare l'effetto della temperatura e della superficie di contatto sulla velocità di una reazione che libera un gas, misurata dalla perdita di massa.

Materiale. Compresse effervescenti uguali (contengono un acido e idrogenocarbonato di sodio); bilancia da 0,01 g; becher da 250 mL; cilindro graduato; termometro; cronometro; mortaio; acqua a circa 10 °C, 25 °C e 40 °C (mai bollente).

1. Posa sulla bilancia il becher con 100 mL di acqua a temperatura nota e, accanto, una compressa intera; azzera.
2. Lascia cadere la compressa nell'acqua e annota la massa ogni 15 s finché smette di diminuire: la perdita di massa è la CO_2 liberata.
3. Ripeti alle altre due temperature e poi, a 25 °C, con una compressa ridotta in polvere.
4. Per ogni prova traccia la massa di CO_2 in funzione del tempo e calcola la velocità media nei primi 30 s.

Sicurezza. Occhiali di protezione; attenzione all'acqua a 40 °C; non ingerire nulla di ciò che si prepara in laboratorio. Smaltimento: le soluzioni si scaricano nel lavandino con abbondante acqua.

Risultato atteso. La massa totale di CO_2 è circa la stessa in tutte le prove, perché dipende dalla quantità di reagenti nella compressa; la velocità iniziale aumenta con la temperatura ed è maggiore per la compressa in polvere.

Domande. Quali variabili hai tenuto costanti e perché? Quale prova fa da riferimento? Perché la massa finale di CO_2 non cambia, mentre cambia il tempo per liberarla? Come spieghi i risultati con la teoria degli urti?

SINTESI

- La velocità di reazione è la variazione di concentrazione di un reagente o di un prodotto nell'unità di tempo, divisa per il suo coefficiente stechiometrico; si misura in mol/(L·s). La velocità istantanea è la pendenza della tangente alla curva concentrazione–tempo.
- La velocità dipende dalla natura dei reagenti, dalla concentrazione, dalla superficie di contatto, dalla temperatura e dai catalizzatori.
- La legge cinetica $v = k[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n$ è sperimentale: gli ordini si ricavano dalle misure, per esempio dalle velocità iniziali, e non dai coefficienti.
- In una reazione del primo ordine il tempo di dimezzamento è costante, come nel decadimento radioattivo.
- Secondo la teoria degli urti reagiscono solo le particelle che si urtano con l'orientamento giusto e con un'energia almeno uguale all'energia di attivazione; a temperatura più alta la frazione di queste particelle cresce molto.
- Nel profilo energetico il massimo corrisponde al complesso attivato; E_a e ΔH sono grandezze indipendenti, e una reazione spontanea può essere lentissima.
- Un catalizzatore partecipa alla reazione e si rigenera; offre un percorso con E_a più bassa, ma non cambia ΔH né l'equilibrio. La catalisi può essere omogenea o eterogenea; gli enzimi sono catalizzatori biologici.
- All'equilibrio dinamico le reazioni diretta e inversa hanno la stessa velocità; le concentrazioni sono costanti ma non uguali, e lo stesso equilibrio si raggiunge da entrambi i lati.
- La costante di equilibrio K_c si scrive dall'equazione bilanciata, senza solidi e liquidi puri, e dipende solo dalla temperatura. Il confronto fra Q e K_c dice in che verso evolve una miscela.
- Per il principio di Le Châtelier un equilibrio perturbato si sposta nel verso che si oppone in parte alla perturbazione; solo la temperatura cambia K. Il processo Haber–Bosch è un compromesso fra velocità e resa.
- Il prodotto di solubilità K_{ps} è la costante dell'equilibrio fra un sale poco solubile e i suoi ioni; per un sale AB, $s = \sqrt{K_{ps}}$. Un sale precipita quando il prodotto ionico, calcolato dopo il mescolamento, supera K_{ps}; uno ione comune ne riduce la solubilità.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● La velocità media di consumo di un reagente si esprime, nel SI, in:

   A. mol/L

   B. L/(mol·s)

   C. mol/(L·s)

   D. s/mol

2. ● Secondo la teoria degli urti, un urto fra due molecole porta alla reazione se:
   - **A.** l'orientamento è adatto e l'energia è almeno uguale all'energia di attivazione
   - **B.** le molecole si muovono nella stessa direzione
   - **C.** avviene a temperatura ambiente
   - **D.** le molecole hanno la stessa massa

3. ●● Aggiungendo un catalizzatore a una miscela di reazione:
   - **A.** il ΔH della reazione diminuisce
   - **B.** l'equilibrio si sposta verso i prodotti
   - **C.** la reazione accelera perché il catalizzatore non vi prende parte
   - **D.** la reazione segue un percorso con energia di attivazione più bassa e il catalizzatore alla fine si ritrova inalterato

4. ● In un sistema all'equilibrio chimico:
   - **A.** la reazione diretta e quella inversa si sono fermate
   - **B.** la reazione diretta e quella inversa hanno la stessa velocità
   - **C.** le concentrazioni di reagenti e prodotti sono uguali
   - **D.** sono rimasti soltanto i prodotti

5. ●● Per l'equilibrio $CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$ l'espressione della costante di equilibrio è:
   - **A.** $K_c = [CO_2]$
   - **B.** $K_c = [CaO][CO_2]/[CaCO_3]$
   - **C.** $K_c = [CaCO_3]/([CaO][CO_2])$
   - **D.** $K_c = 1/[CO_2]$

6. ● Se per una miscela di reazione il quoziente Q è minore di K_c:
   - **A.** il sistema è all'equilibrio
   - **B.** la reazione procede verso sinistra
   - **C.** la reazione procede verso destra, formando prodotti
   - **D.** il valore di K_c diminuisce

7. ●● Quale di queste variazioni cambia il valore della costante di equilibrio di una reazione?
   - **A.** l'aggiunta di un reagente
   - **B.** la diminuzione del volume del recipiente
   - **C.** l'aggiunta di un catalizzatore
   - **D.** un aumento della temperatura

8. ●●● Un reagente si decompone con una cinetica del primo ordine e un tempo di dimezzamento di 20 min. Dopo un'ora, la frazione di reagente rimasta è:

   A. 1/3
   B. 1/8
   C. 1/6
   D. 1/4

9. ● Usando la Tabella F.2 dell'appendice, quale di questi sali ha la solubilità molare più bassa in acqua a 25 °C?

   A. AgI
   B. AgBr
   C. AgCl
   D. $BaSO_4$

Vero o falso

10. ● Una reazione con $\Delta G < 0$ è sempre una reazione veloce.

11. ● Aumentando la temperatura aumenta la frazione di molecole che hanno un'energia almeno uguale all'energia di attivazione.

12. ●● Se si aggiunge altro $CaCO_3$ solido al sistema in equilibrio $CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$, l'equilibrio si sposta verso destra.

13. ●● Gli ordini di una legge cinetica coincidono sempre con i coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica.

14. ● Una costante di equilibrio molto grande indica che all'equilibrio prevalgono i prodotti.

Applicare

15. ● Nella reazione $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ la concentrazione di N_2O_5 scende da 0,0200 mol/L a 0,0170 mol/L in 100 s. Calcola la velocità media di consumo di N_2O_5, la velocità media della reazione e le velocità medie di formazione di NO_2 e di O_2.

16. ●● Per la reazione $A + B \rightarrow C$ si misurano a temperatura costante queste velocità iniziali: esperimento 1, [A] = 0,10 mol/L, [B] = 0,10 mol/L, $v = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol/(L·s); esperimento 2, [A] = 0,20 mol/L, [B] = 0,10 mol/L, $v = 4{,}0 \times 10^{-3}$ mol/(L·s); esperimento 3, [A] = 0,10 mol/L, [B] = 0,20 mol/L, $v = 8{,}0 \times 10^{-3}$ mol/(L·s). Ricava gli ordini rispetto ad A e a B, la legge cinetica, la costante k con le sue unità e la velocità iniziale quando [A] = [B] = 0,30 mol/L.

17. ●● Nel modello semplificato dell'eliminazione di un farmaco, la sua concentrazione nel sangue diminuisce con una cinetica del primo ordine e un tempo di dimezzamento di 6,0 h. a) Quale percentuale della concentrazione iniziale resta dopo 18 h? b) Alla fine di quale tempo di dimezzamento (il primo, il secondo, il terzo…) la concentrazione è per la prima volta inferiore al 10 % di quella iniziale, e dopo quante ore?

18. ● Scrivi l'espressione di K_c per: a) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$; b) $C(s) + H_2O(g) \rightleftarrows CO(g) + H_2(g)$; c) $AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$.

19. ●● In un recipiente da 2,00 L si introducono 1,00 mol di H_2 e 1,00 mol di I_2. A una certa temperatura, per $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$, $K_c = 49{,}0$ (dati di esempio). Con una tabella «iniziale – variazione – equilibrio» calcola le concentrazioni di equilibrio delle tre specie. (Suggerimento: l'espressione di K_c è un quadrato perfetto.)

20. ●● Per $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$, a 320 K, $K_c = 0{,}0200$ (dati di esempio, come nell'Esempio svolto). Una miscela contiene $[N_2O_4] = 0{,}200$ mol/L e $[NO_2] = 0{,}0500$ mol/L. Calcola Q e indica in che verso procede la reazione e se il colore bruno della miscela si intensifica o si attenua.

21. ●●● Per $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$, una tappa della produzione dell'acido solforico: a) calcola $\Delta H°$ con i dati della Tabella C.1 dell'appendice; b) prevedi l'effetto sull'equilibrio e sul valore di K di: aggiunta di O_2; sottrazione di SO_3; diminuzione del volume; aumento della temperatura; aggiunta di un catalizzatore.

22. ●● a) Calcola la solubilità molare del carbonato di calcio (calcite) in acqua a 25 °C, in mol/L e in g/L, con il K_{ps} dell'appendice. b) La solubilità del bromuro d'argento misurata a 25 °C è $7{,}3 \times 10^{-7}$ mol/L: calcola K_{ps} e confrontalo con il valore dell'appendice.

23. ●●● Si mescolano 50,0 mL di una soluzione di $AgNO_3$ e 50,0 mL di una soluzione di NaCl, entrambe di concentrazione $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L. a) Si forma un precipitato di AgCl? b) E se le due soluzioni fossero entrambe $1{,}0 \times 10^{-5}$ mol/L? Motiva le risposte con il calcolo.

Leggere dati e figure

24. ● Osserva la Figura 4.1. a) Leggi [A] a 100 s e a 200 s. b) Quanto vale il tempo di dimezzamento? È costante? c) Calcola le velocità medie di consumo di A fra 0 e 100 s e fra 100 e 200 s e spiega perché sono diverse.

25. ●● Osserva la Figura 4.4. a) Nel pannello a), quale freccia rappresenta l'energia di attivazione della reazione catalizzata? b) Il catalizzatore cambia il ΔH? Perché? c) Che cosa rappresenta il minimo fra i due massimi della curva tratteggiata? d) Nel pannello b), l'energia di attivazione della reazione inversa è maggiore o minore di quella della reazione diretta?

26. ●●● Osserva la Figura 4.6. a) Calcola il quoziente di reazione subito dopo l'aggiunta di N_2 e confrontalo con K_c. b) Con le concentrazioni del nuovo equilibrio indicate nella didascalia, verifica che il quoziente è tornato circa uguale a K_c. c) Di quanto sono diminuite $[N_2]$ e $[H_2]$ dopo l'aggiunta, e di quanto è aumentata $[NH_3]$? Spiega il rapporto fra queste variazioni con i coefficienti.

Indagare e argomentare

27. ●●● Progetta un esperimento per dimostrare che la patata cruda contiene un catalizzatore della decomposizione del perossido di idrogeno (acqua ossigenata al 3 %) e che il calore lo rende inattivo. Indica la variabile che cambi, quelle che tieni costanti, la prova di controllo, come misuri la velocità e le norme di sicurezza.

28. ●●● La sintesi dell'ammoniaca è esotermica, eppure nel processo Haber–Bosch si lavora a circa 400–500 °C. Spiega perché, usando i concetti di velocità, costante di equilibrio, catalizzatore e principio di Le Châtelier; spiega anche perché si lavora ad alta pressione e si sottrae l'ammoniaca prodotta.

29. ●● Spiega con il principio di Le Châtelier e con l'equilibrio $CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)$ perché l'acqua ricca di CO_2 scava le grotte nel calcare e perché nelle stesse grotte si formano le stalattiti. Che cosa ti aspetti se la concentrazione di CO_2 nell'aria e nelle acque aumenta?

Approfondimento

30. ●●● (Approfondimento) Con l'equazione di Arrhenius calcola di quante volte aumenta la costante cinetica di una reazione con $E_a = 80$ kJ/mol passando da 27 °C a 37 °C. Confronta il risultato con la regola pratica dei 10 °C.

PER APPROFONDIRE

- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: i capitoli sulla cinetica chimica e sull'equilibrio, con la teoria degli urti, l'equazione di Arrhenius e molti esempi di calcolo delle costanti di equilibrio.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: i capitoli sulla cinetica, sull'equilibrio chimico e sugli equilibri di solubilità, con le tabelle «iniziale – variazione – equilibrio» svolte passo per passo.
- [CRC] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*: la fonte dei dati termodinamici e dei prodotti di solubilità usati nell'appendice di questo volume.

Glossario del capitolo

Catalisi eterogenea
Catalisi in cui il catalizzatore è in una fase diversa da quella dei reagenti, di solito un solido sulla cui superficie avviene la reazione; nella catalisi omogenea è nella stessa fase.

Catalizzatore
Sostanza che aumenta la velocità di una reazione offrendo un percorso con energia di attivazione più bassa; partecipa alla reazione e si rigenera, senza cambiare ΔH né l'equilibrio.

Complesso attivato
Disposizione instabile di atomi, di energia massima lungo il percorso di reazione, intermedia fra reagenti e prodotti; detto anche stato di transizione.

Costante cinetica
Costante di proporzionalità k della legge cinetica; dipende dalla temperatura e dal catalizzatore, non dalle concentrazioni.

Costante di equilibrio
Valore K_c dato dalla legge dell'azione di massa; si scrive dall'equazione bilanciata, esclusi solidi e liquidi puri, e dipende solo dalla temperatura.

Effetto dello ione comune
Diminuzione della solubilità di un sale in una soluzione che contiene già uno dei suoi ioni.

Energia di attivazione
Energia minima che le particelle devono avere nell'urto perché la reazione avvenga; differenza fra l'energia del complesso attivato e quella dei reagenti.

Equilibrio dinamico
Stato di un sistema chiuso in cui le reazioni diretta e inversa avvengono con la stessa velocità, così che le concentrazioni restano costanti.

Legge cinetica
Relazione sperimentale fra la velocità di una reazione e le concentrazioni dei reagenti, nella forma $v = k[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n$.

Legge dell'azione di massa
All'equilibrio, a temperatura data, il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e quello dei reagenti, elevate ai coefficienti stechiometrici, è costante (Guldberg e Waage, 1864).

Ordine di reazione
Esponente a cui è elevata la concentrazione di un reagente nella legge cinetica; si determina con le misure, non dai coefficienti.

Principio di Le Châtelier
Un sistema all'equilibrio perturbato si sposta nel verso che si oppone in parte alla perturbazione.

Prodotto di solubilità
Costante K_{ps} dell'equilibrio fra un sale poco solubile e i suoi ioni in soluzione satura: il prodotto delle concentrazioni degli ioni elevate ai coefficienti.

Profilo energetico
Grafico dell'energia potenziale delle particelle in funzione della coordinata di reazione, con l'energia di attivazione e il ΔH.

Quoziente di reazione
Espressione della costante di equilibrio calcolata con le concentrazioni di un istante qualsiasi; confrontato con K indica il verso della reazione.

Reazione reversibile
Reazione che può avvenire sia nel verso diretto sia in quello inverso; si scrive con la doppia freccia $\rightleftarrows$.

Tempo di dimezzamento
Tempo in cui la concentrazione di un reagente si riduce alla metà; per una reazione del primo ordine è costante.

Teoria degli urti
Modello per cui una reazione avviene quando le particelle si urtano con orientamento adatto ed energia almeno uguale all'energia di attivazione.

Velocità di reazione
Variazione della concentrazione di un reagente o di un prodotto nell'unità di tempo, divisa per il suo coefficiente stechiometrico; si misura in mol/(L·s).

Velocità istantanea
Velocità di una reazione in un dato istante: la pendenza della retta tangente alla curva concentrazione–tempo in quel punto.

Soluzioni

1. C. Variazione di concentrazione (mol/L) divisa per il tempo (s).

2. A. Servono orientamento adatto ed energia ≥ E_a; la frequenza degli urti da sola non basta.

3. D. Il catalizzatore partecipa alla reazione e si rigenera; non cambia ΔH né la posizione dell'equilibrio.

4. B. L'equilibrio è dinamico: le due velocità sono uguali, le concentrazioni costanti ma non uguali.

5. A. I solidi puri non compaiono nell'espressione di K_c.

6. C. Con $Q < K_c$ i prodotti sono meno di quelli di equilibrio: la reazione procede verso destra.

7. D. K dipende solo dalla temperatura.

8. B. 60 min = 3 tempi di dimezzamento: $(½)^3 = 1/8$.

9. A. Sono tutti sali AB, quindi si possono confrontare i K_{ps}: quello di AgI, $8{,}52 \times 10^{-17}$, è il più piccolo ($s = 9{,}2 \times 10^{-9}$ mol/L).

10. F. ΔG < 0 dice che la reazione è spontanea, non che è veloce: la velocità dipende dall'energia di attivazione (per esempio diamante → grafite).

11. V. La distribuzione di Maxwell–Boltzmann si allarga verso le energie alte e l'area oltre E_a cresce molto.

12. F. Un solido puro non compare in $K_c = [CO_2]$: aggiungerne non sposta l'equilibrio.

13. F. Gli ordini si ricavano sperimentalmente e possono essere diversi dai coefficienti (per esempio, ordine 1 rispetto a H_2 nella reazione della Tabella 4.1, dove il coefficiente è 2).

14. V. Con K molto grande il numeratore (prodotti) prevale sul denominatore (reagenti).

15. Consumo di N_2O_5: $(0{,}0200 - 0{,}0170)/100 = 3{,}0 \times 10^{-5}$ mol/(L·s). Velocità della reazione: $3{,}0 \times 10^{-5}/2 = 1{,}5 \times 10^{-5}$ mol/(L·s). Formazione di NO_2: $4 \times 1{,}5 \times 10^{-5} = 6{,}0 \times 10^{-5}$ mol/(L·s); di O_2: $1{,}5 \times 10^{-5}$ mol/(L·s).

16. Esperimenti 1 → 2: [A] × 2, v × 2, ordine 1 rispetto ad A. Esperimenti 1 → 3: [B] × 2, v × 4, ordine 2 rispetto a B. $v = k[A][B]^2$ (ordine complessivo 3). $k = 2{,}0 \times 10^{-3}/(0{,}10 \times 0{,}10^2) = 2{,}0$ L^2/(mol^2·s). Per [A] = [B] = 0,30 mol/L: $v = 2{,}0 \times 0{,}30 \times 0{,}30^2 = 5{,}4 \times 10^{-2}$ mol/(L·s).

17. a) 18 h = 3 tempi di dimezzamento: $(½)^3 = 0{,}125$, cioè il 12,5 % (circa 13 %). b) Dopo 3 tempi di dimezzamento resta il 12,5 %, ancora sopra il 10 %; dopo 4 resta $(½)^4 = 0{,}0625$, il 6,25 %: la concentrazione è per la prima volta sotto il 10 % alla fine del quarto tempo di dimezzamento, cioè dopo 4 × 6,0 h = 24 h. (Il 10 % si raggiunge in realtà fra il terzo e il quarto tempo, verso le 20 h.)

18. a) $K_c = [SO_3]^2/([SO_2]^2[O_2])$. b) $K_c = [CO][H_2]/[H_2O]$ (il carbonio solido non compare). c) $K_c = [Ag^+][Cl^-]$, cioè il K_{ps} di AgCl.

19. Concentrazioni iniziali: $[H_2] = [I_2] = 1{,}00/2{,}00 = 0{,}500$ mol/L, [HI] = 0. All'equilibrio: $0{,}500 - x$, $0{,}500 - x$, $2x$. $K_c = (2x)^2/(0{,}500 - x)^2 = 49{,}0$; estraendo la radice: $2x/(0{,}500 - x) = 7{,}00$, da cui $9{,}00x = 3{,}50$ e $x = 0{,}389$ mol/L. $[H_2] = [I_2] = 0{,}111$ mol/L, [HI] = 0,778 mol/L. Verifica: $0{,}778^2/0{,}111^2 \approx 49$.

20. $Q = 0{,}0500^2/0{,}200 = 0{,}0125 < K_c = 0{,}0200$: la reazione procede verso destra, si forma NO_2 e il colore bruno si intensifica.

21. a) $\Delta H° = 2 \times (-395{,}7) - 2 \times (-296{,}8) - 0 = -197{,}8$ kJ: reazione esotermica. b) Aggiunta di O_2: verso destra, K invariato. Sottrazione di SO_3: verso destra, K invariato. Diminuzione del volume: verso destra (3 moli di gas → 2), K invariato. Aumento della temperatura: verso sinistra (verso endotermico), K diminuisce. Catalizzatore: nessuno spostamento, l'equilibrio si raggiunge prima, K invariato.

22. a) $s = \sqrt{(3{,}36 \times 10^{-9})} = 5{,}80 \times 10^{-5}$ mol/L; massa molare di $CaCO_3 = 40{,}08 + 12{,}01 + 3 \times 16{,}00 = 100{,}09$ g/mol; $s = 5{,}80 \times 10^{-5} \times 100{,}09 = 5{,}80 \times 10^{-3}$ g/L. b) K_{ps}

$= (7{,}3 \times 10^{-7})^2 = 5{,}3 \times 10^{-13}$, in accordo con il valore dell'appendice, $5{,}35 \times 10^{-13}$.

23. Dopo il mescolamento il volume è 100,0 mL e ogni concentrazione si dimezza. a) $[Ag^+] = [Cl^-] = 5{,}0 \times 10^{-5}$ mol/L; $Q = (5{,}0 \times 10^{-5})^2 = 2{,}5 \times 10^{-9} > 1{,}77 \times 10^{-10}$: AgCl precipita. b) $[Ag^+] = [Cl^-] = 5{,}0 \times 10^{-6}$ mol/L; $Q = 2{,}5 \times 10^{-11} < K_{ps}$: non precipita.

24. a) [A] = 0,050 mol/L a 100 s e 0,025 mol/L a 200 s. b) $t_{½} = 100$ s, costante: in ogni intervallo di 100 s [A] si dimezza (reazione del primo ordine). c) 0–100 s: $(0{,}100 - 0{,}050)/100 = 5{,}0 \times 10^{-4}$ mol/(L·s); 100–200 s: $(0{,}050 - 0{,}025)/100 = 2{,}5 \times 10^{-4}$ mol/(L·s). La velocità diminuisce perché diminuisce la concentrazione del reagente, e quindi il numero di urti.

25. a) La freccia E'_a, dal livello dei reagenti al massimo più alto della curva tratteggiata. b) No: reagenti e prodotti sono gli stessi e ΔH dipende solo dagli stati iniziale e finale. c) Un intermedio di reazione, che si forma nel primo passaggio e si consuma nel secondo. d) Minore: l'energia di attivazione inversa è la distanza fra i prodotti e il massimo, uguale a $E_a - \Delta H$, e poiché $\Delta H > 0$ è più piccola di E_a.

26. a) $Q = 0{,}50^2/(1{,}00 \times 1{,}00^3) = 0{,}25 < K_c = 0{,}50$: la reazione procede verso destra. b) $Q = 0{,}58^2/(0{,}96 \times 0{,}88^3) = 0{,}3364/0{,}654 \approx 0{,}51$, uguale a 0,50 entro gli arrotondamenti delle letture. c) $[N_2]$: 1,00 → 0,96, −0,04 mol/L; $[H_2]$: 1,00 → 0,88, −0,12 mol/L; $[NH_3]$: 0,50 → 0,58, +0,08 mol/L. Le variazioni stanno fra loro come 1 : 3 : 2, i coefficienti dell'equazione.

27. Traccia di risposta. Variabile indipendente: presenza della patata cruda, patata bollita (5 min in acqua bollente, poi raffreddata) o nessuna patata. Costanti: volume (per esempio 20 mL) e concentrazione dell'acqua ossigenata, temperatura, massa e forma dei pezzetti di patata. Controllo: acqua ossigenata senza patata. Misura: volume di O_2 raccolto in una siringa o altezza della schiuma in un cilindro dopo un tempo fisso. Risultato atteso: molto gas con la patata cruda, poco o nulla con quella bollita e nel controllo, perché la catalasi è un enzima che il calore denatura. Sicurezza: occhiali e guanti (l'acqua ossigenata irrita occhi e pelle), attenzione con l'acqua bollente; smaltimento nel lavandino con molta acqua.

28. Traccia di risposta. A bassa temperatura K è grande ma la reazione è lentissima (alta E_a, triplo legame di N_2); ad alta temperatura la velocità cresce ma, essendo la reazione esotermica, K diminuisce. Si sceglie una temperatura di compromesso e un catalizzatore a base di ferro, che aumenta la velocità senza cambiare K. L'alta pressione sposta l'equilibrio verso NH_3 (2 moli di gas contro 4); la sottrazione continua di NH_3, liquefatta per raffreddamento, mantiene $Q < K$ e fa procedere la reazione verso destra, mentre i gas non reagiti sono riciclati.

29. Traccia di risposta. Nel suolo l'acqua si arricchisce di CO_2: aumenta un reagente, l'equilibrio si sposta verso destra e il calcare si scioglie come ioni Ca^{2+} e HCO_3^-. Nella grotta l'aria è più povera di CO_2: dalla goccia la CO_2 passa nell'aria, il reagente diminuisce, l'equilibrio si sposta verso sinistra e $CaCO_3$ si deposita (stalattiti, stalagmiti). Più CO_2 nell'aria e nelle acque sposta l'equilibrio verso destra: più calcare disciolto (e, per lo stesso motivo, maggiore difficoltà per coralli e molluschi a costruire scheletri e conchiglie di carbonato di calcio).

30. $T_1 = 300{,}15$ K, $T_2 = 310{,}15$ K. $(80\,000/8{,}314) \times (1/300{,}15 - 1/310{,}15) = 9622 \times 1{,}074 \times 10^{-4} = 1{,}034$; $k_2/k_1 = e^{1{,}034} = 2{,}8$. La reazione è quasi tre volte più veloce: con un'energia di attivazione più alta di quella dell'Approfondimento (50 kJ/mol) l'effetto della temperatura è maggiore di quello previsto dalla regola pratica (circa 2).