CAPITOLO

3

L'equilibrio chimico

Un sistema all'equilibrio sembra immobile solo perché ogni trasformazione è disfatta, istante per istante, dalla trasformazione opposta.

OBIETTIVI

1. Descrivere l'equilibrio chimico come equilibrio dinamico e riconoscere che si raggiunge da entrambi i lati.
2. Scrivere le espressioni di K_c e K_p per equilibri omogenei ed eterogenei, convertirle e interpretarne il valore.
3. Usare il quoziente di reazione per prevedere il verso di una reazione.
4. Calcolare costanti e concentrazioni di equilibrio con la tabella iniziale – variazione – equilibrio.
5. Prevedere con il principio di Le Châtelier l'effetto di concentrazione, pressione, temperatura e catalizzatore, e applicarlo al processo Haber–Bosch.
6. Calcolare solubilità e prodotto di solubilità, prevedere la formazione di un precipitato e spiegare l'effetto dello ione comune.

INDICE DEL CAPITOLO

3.1 Le reazioni reversibili e l'equilibrio dinamico 2
3.2 La costante di equilibrio 5
3.3 Il quoziente di reazione e i calcoli all'equilibrio 7
3.4 Il principio di Le Châtelier 10
3.5 Gli equilibri di solubilità 15
3.6 Equilibrio ed energia libera 19

Scienze naturali 4 · Parte I · L'energia, la velocità e l'equilibrio delle reazioni · versione 1.0
Capitolo 3: L'equilibrio chimico · pagine 75–100 del volume completo · estratto per lo studio

Apri una bottiglia di acqua frizzante: per mesi il liquido è rimasto limpido e immobile, e ora si riempie di bollicine. Lascia un bicchiere d'acqua calcarea su un davanzale: dopo qualche settimana il vetro è velato di bianco. In una grotta del Carso una goccia che cade dal soffitto lascia dietro di sé una traccia di calcare così sottile che servono secoli perché una stalattite si allunghi di qualche centimetro. Sono tre fenomeni lontanissimi, ma li governa la stessa idea: molte reazioni chimiche non arrivano fino in fondo. Procedono finché i prodotti, a loro volta, si ritrasformano nei reagenti con la stessa velocità con cui si formano, e lì sembrano fermarsi.

Nel capitolo 1 hai imparato a decidere se una reazione può avvenire spontaneamente; nel capitolo 2 hai visto quanto velocemente procede. Questo capitolo risponde alla terza domanda: *fin dove* arriva una reazione? Scoprirai che lo stato finale di un sistema chimico si può descrivere con un solo numero, la costante di equilibrio, e che con quel numero si può prevedere in quale verso procederà una miscela, calcolarne la composizione finale e capire come spostarla a nostro vantaggio, come fa l'industria che produce l'ammoniaca per i fertilizzanti usati in tutto il mondo.

3.1 Le reazioni reversibili e l'equilibrio dinamico

Molte delle reazioni che hai studiato negli anni scorsi procedono in un solo verso: il magnesio brucia all'aria e diventa ossido di magnesio, ma l'ossido non torna mai magnesio e ossigeno da solo. Altre reazioni, invece, possono avvenire in entrambi i versi nelle stesse condizioni. Una **reazione reversibile** è una reazione in cui i prodotti possono reagire fra loro e riformare i reagenti; da qui in avanti la scriveremo con la doppia freccia ⇄, che si legge «è in equilibrio con».

Un esempio classico è la reazione fra idrogeno e iodio gassosi, che a qualche centinaio di gradi forma ioduro di idrogeno; lo ioduro di idrogeno, a sua volta, si decompone di nuovo in idrogeno e iodio:

$$\mathrm{H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)}$$

Per convenzione si chiama **reazione diretta** quella che va da sinistra a destra e **reazione inversa** quella che va da destra a sinistra. Quale sia la «diretta» dipende solo da come scriviamo l'equazione: potremmo scriverla al contrario, e i ruoli si scambierebbero.

DA RICORDARE

Richiamo. Hai già incontrato due equilibri dinamici in *Scienze naturali 3*, cap. 9. Sopra un liquido in un recipiente chiuso, tante molecole evaporano quante ne condensano nello stesso tempo, e la pressione del vapore resta costante. In una soluzione satura a contatto con il soluto solido, tante particelle si staccano dal cristallo quante vi si depositano. In entrambi i casi nulla sembra accadere, ma due processi opposti continuano ad avvenire con la stessa velocità. L'equilibrio chimico è la stessa idea applicata a una reazione.

3.1.1 Che cosa accade nel tempo

Introduciamo in un recipiente chiuso, a temperatura costante, idrogeno e iodio, entrambi alla concentrazione di 0,100 mol/L, e niente ioduro di idrogeno. All'inizio può avvenire solo la reazione diretta, e la sua velocità è massima perché i reagenti sono concentrati. Man mano che H_2 e I_2 si consumano, la reazione diretta rallenta; intanto si forma HI, e con esso comincia la reazione inversa, che diventa sempre più veloce quanto più HI si accumula. Prima o poi le due velocità diventano uguali. Da quel momento ogni secondo si formano tante molecole di HI quante se ne decompongono, e le concentrazioni di tutte le specie smettono di cambiare (Figura 3.1, a sinistra; Figura 3.2).

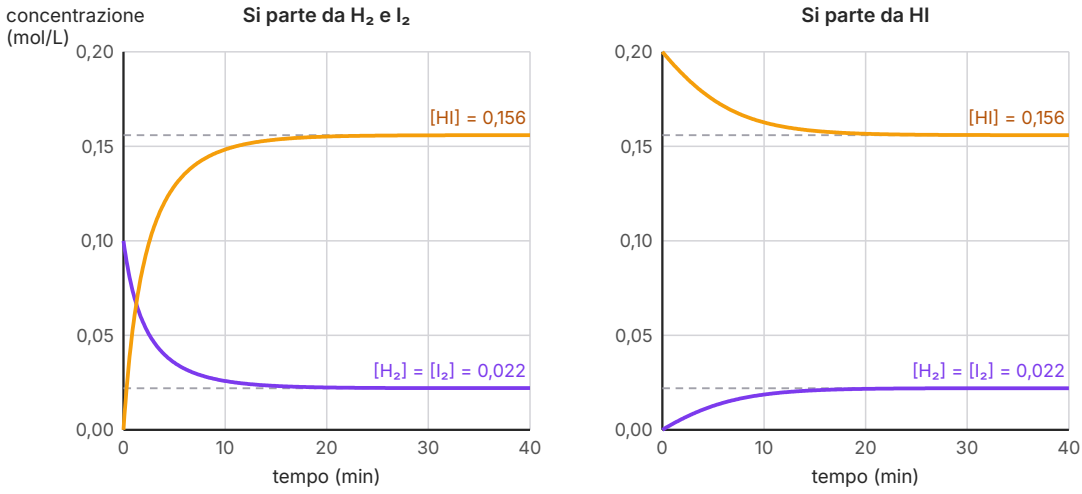


Figura 3.1 La reazione $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$ raggiunge lo stesso equilibrio partendo dai due lati. A sinistra si parte da H_2 e I_2 a 0,100 mol/L ciascuno; a destra da HI puro a 0,200 mol/L, che contiene gli stessi atomi. Le curve sono calcolate con un modello cinetico con costanti di velocità di esempio, scelte in modo che $K_c = 50$ (dati di esempio); le linee tratteggiate sono le concentrazioni di equilibrio, uguali nei due casi.

Lo stato che si raggiunge si chiama **equilibrio chimico**: è la condizione di un sistema chiuso in cui la reazione diretta e quella inversa avvengono con la stessa velocità, così che le concentrazioni di reagenti e prodotti restano costanti nel tempo. È un **equilibrio dinamico**, perché a livello delle molecole la reazione non si ferma affatto: si annulla soltanto il suo effetto *netto*. Lo si può dimostrare con un tracciante: se a un sistema in equilibrio si aggiunge un po' di iodio formato dall'isotopo radioattivo iodio-131, dopo qualche tempo la radioattività si ritrova anche nelle molecole di HI, segno che le molecole continuano a reagire nei due versi.

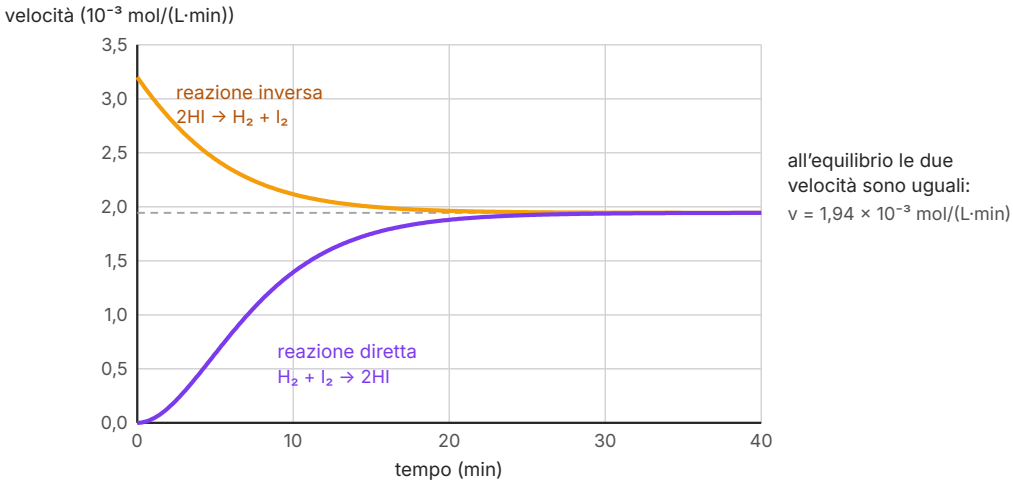


Figura 3.2 Velocità della reazione diretta e della reazione inversa nel tempo, quando si parte da HI puro a 0,200 mol/L (stesso modello e stessi dati di esempio della Figura 3.1, a destra). La reazione inversa rallenta man mano che HI si consuma, la diretta accelera man mano che si formano H_2 e I_2; all'equilibrio le due velocità coincidono, ma nessuna delle due è zero.

La Figura 3.1, a destra, mostra un secondo fatto importante. Se si parte da ioduro di idrogeno puro alla concentrazione di 0,200 mol/L, che contiene esattamente gli stessi atomi di H_2 e I_2 a 0,100 mol/L, il sistema arriva alla *stessa* composizione finale. L'equilibrio non ricorda da dove si è partiti: dipende solo dalla quantità complessiva di ciascun elemento, dal volume e dalla temperatura.

Due avvertenze. La prima: l'equilibrio si stabilisce solo in un *sistema chiuso*; se un prodotto se ne va, per esempio un gas che sfugge da un recipiente aperto, la reazione inversa non può avvenire e la reazione procede fino a esaurire un reagente. La seconda: la velocità con cui l'equilibrio si raggiunge è un problema di cinetica (cap. 2) e non dice nulla sulla sua posizione. Una miscela di idrogeno e ossigeno a temperatura ambiente non reagisce per anni, eppure l'equilibrio corrispondente è quasi tutto spostato verso l'acqua: quel sistema non è in equilibrio, è soltanto lentissimo.

ERRORE FREQUENTE

«All'equilibrio la reazione si ferma» e «all'equilibrio le concentrazioni di reagenti e prodotti sono uguali». Sono due errori distinti. La reazione non si ferma: diretta e inversa continuano alla stessa velocità. E le concentrazioni sono *costanti*, non uguali: nella Figura 3.1 all'equilibrio [HI] = 0,156 mol/L, sette volte $[H_2]$ = 0,022 mol/L. In altre reazioni sono i reagenti a prevalere di gran lunga.

3.2 La costante di equilibrio

3.2.1 La legge dell'azione di massa

Nel 1864 i norvegesi Cato Guldberg, matematico, e Peter Waage, chimico, studiarono molti equilibri partendo da miscele diverse, e notarono una regolarità. Le concentrazioni di equilibrio cambiano da un esperimento all'altro, ma una particolare combinazione di esse resta sempre la stessa, alla stessa temperatura. Per una reazione generica

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

la combinazione è

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

dove le parentesi quadre indicano le concentrazioni molari *all'equilibrio*, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico. È la **legge dell'azione di massa**: a una data temperatura, il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni di equilibrio dei prodotti e quello dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente, è costante. Questo numero è la **costante di equilibrio** K_c (il pedice c ricorda che è espressa con le concentrazioni).

Per la sintesi dello ioduro di idrogeno

$$K_c = \frac{[\mathrm{HI}]^2}{[\mathrm{H_2}] \cdot [\mathrm{I_2}]} \quad \text{e con i valori della Figura 3.1} \quad K_c = \frac{0{,}1559^2}{0{,}02205 \cdot 0{,}02205} = 50$$

Nota la differenza con la legge cinetica del capitolo 2: gli ordini di reazione si determinano con gli esperimenti, mentre gli esponenti della costante di equilibrio sono sempre i coefficienti dell'equazione bilanciata. La legge dell'azione di massa non dipende dal meccanismo, perché riguarda solo lo stato iniziale e quello finale.

A rigore, nella costante di equilibrio ogni concentrazione compare divisa per la concentrazione standard, 1 mol/L, e ogni pressione per la pressione standard, 1 bar (sono le *attività* delle specie). Per questo le costanti di equilibrio sono numeri puri, e in questo libro le scriveremo senza unità di misura; le concentrazioni, invece, sono sempre in mol/L.

3.2.2 Equilibri omogenei ed eterogenei

Un **equilibrio omogeneo** coinvolge specie che stanno tutte nella stessa fase, per esempio tutte gassose o tutte in soluzione. In un **equilibrio eterogeneo** le specie si trovano in fasi diverse, come nella decomposizione del carbonato di calcio, che avviene nelle fornaci da calce (cap. 1):

$$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g) \qquad K_c = [CO_2]$$

I solidi puri e i liquidi puri non compaiono nell'espressione della costante. La «concentrazione» di un solido puro, cioè la quantità di sostanza per unità di volume del solido stesso, è fissata dalla sua densità e non cambia se ce n'è un grammo o un chilo; la sua attività vale 1. Per lo stesso motivo nelle reazioni in soluzione acquosa diluita non si scrive l'acqua solvente. Ne segue che, a una data temperatura, sopra il carbonato di calcio in un recipiente chiuso si stabilisce sempre la stessa pressione di CO_2, qualunque sia la quantità di solido, purché ce ne sia un po' di entrambi.

3.2.3 La costante in termini di pressioni

Per le reazioni fra gas è spesso più comodo usare le pressioni parziali, misurate in bar. La costante si scrive allora K_p:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g) \qquad K_p = \frac{P_{NH_3}^{\,2}}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^{\,3}}$$

Poiché per un gas ideale $P = (n/V)RT = [X]RT$, le due costanti sono legate da

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

dove Δn è la differenza fra le moli di gas dei prodotti e quelle dei reagenti (per la sintesi dell'ammoniaca $\Delta n = 2 - 4 = -2$), T è in kelvin e, con le pressioni in bar, $R = 0{,}083\,14$ L·bar/(mol·K), che è lo stesso valore 8,314 J/(mol·K) dell'appendice, perché 1 L·bar = 100 J. Quando le moli di gas non cambiano, come per $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$, $\Delta n = 0$ e $K_p = K_c$.

3.2.4 Che cosa dice il valore di K

La costante di equilibrio dice da che parte sta l'equilibrio. Se K è molto grande, all'equilibrio il numeratore prevale di gran lunga: restano quasi solo i prodotti e la reazione è, in pratica, completa. Se K è molto piccola, all'equilibrio ci sono quasi solo i reagenti e la reazione avviene in misura trascurabile. Per valori fra circa 10^{-3} e 10^{3} reagenti e prodotti sono presenti in quantità confrontabili. La Tabella 3.1 mostra quanto possano essere diversi questi valori.

Tabella 3.1 Costanti di equilibrio di alcune reazioni a 25 °C, calcolate dai dati termodinamici della Tabella C.1 dell'appendice con il metodo dell'approfondimento di fine capitolo (per i gas, pressioni in bar).

Reazione	K a 25 °C	All'equilibrio
$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows 2HCl(g)$	$2{,}4 \times 10^{33}$	praticamente solo prodotti
$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$	$6{,}8 \times 10^{24}$	praticamente solo prodotti
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$	$5{,}4 \times 10^{5}$	prevalgono i prodotti
$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$	$1{,}1 \times 10^{5}$	prevalgono i prodotti
$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$	$9{,}4 \times 10^{-24}$	praticamente solo reagenti
$N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2NO(g)$	$2{,}0 \times 10^{-31}$	praticamente solo reagenti

L'ultima riga spiega perché l'azoto e l'ossigeno dell'aria convivono senza reagire. Nei cilindri di un motore, però, a temperature di oltre mille gradi la costante diventa molto più grande e si forma monossido di azoto, l'inquinante che la marmitta catalitica deve poi eliminare (cap. 2).

3.2.5 Le regole di calcolo delle costanti

Tre regole permettono di ricavare la costante di una reazione da quella di un'altra.

- **Reazione inversa.** Se si scrive la reazione al contrario, numeratore e denominatore si scambiano: $K' = 1/K$. Per $2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$, nelle condizioni della Figura 3.1, $K' = 1/50 = 0{,}020$.
- **Equazione moltiplicata per un numero.** Se si moltiplicano tutti i coefficienti per n, ogni esponente si moltiplica per n: $K' = K^n$. Dimezzando i coefficienti, $\tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}I_2 \rightleftarrows HI$, la costante diventa $\sqrt{50} \approx 7{,}1$.
- **Somma di reazioni.** Se una reazione è la somma di due altre, la sua costante è il prodotto delle due costanti.

Infine, la regola più importante: **la costante di equilibrio di una reazione dipende solo dalla temperatura**. Non dipende dalle concentrazioni iniziali, dalla pressione, dal volume né dalla presenza di un catalizzatore. Per questo un valore di K si riporta sempre insieme alla temperatura a cui vale.

3.3 Il quoziente di reazione e i calcoli all'equilibrio

3.3.1 In quale verso procede una miscela?

Supponiamo di preparare una miscela qualunque di H_2, I_2 e HI. Sarà già in equilibrio? E se no, si formerà altro HI o se ne decomporrà? Per rispondere si calcola il **quoziente di reazione** Q:

un'espressione identica a quella della costante di equilibrio, ma calcolata con le concentrazioni del momento, che non sono necessariamente quelle di equilibrio.

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \quad \text{(concentrazioni in un istante qualsiasi)}$$

Mentre la reazione procede, Q cambia, finché diventa uguale a K. Il confronto fra i due numeri dice quindi in quale verso il sistema deve evolvere (Figura 3.3):

- $Q < K$: ci sono troppo pochi prodotti rispetto all'equilibrio; la reazione procede verso destra, consumando reagenti, e Q cresce.
- $Q = K$: il sistema è all'equilibrio e la sua composizione non cambia.
- $Q > K$: ci sono troppi prodotti; la reazione procede verso sinistra e Q diminuisce.

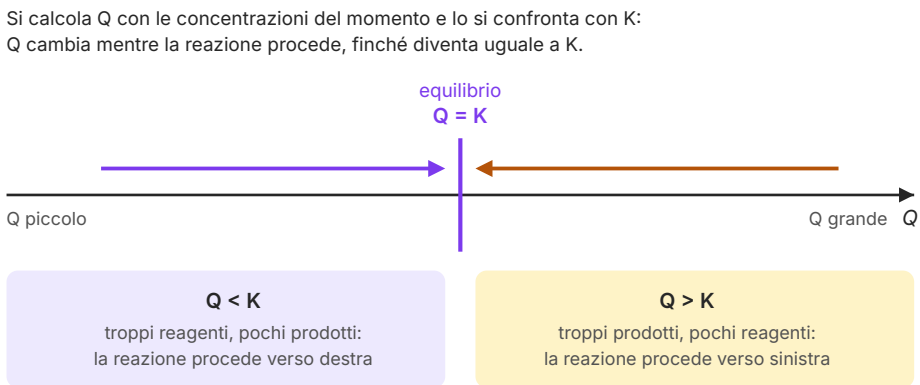


Figura 3.3 Il confronto fra il quoziente di reazione Q e la costante di equilibrio K indica il verso in cui procede la reazione: il sistema evolve sempre in modo che Q si avvicini a K. L'asse di Q è qualitativo.

Per esempio, una miscela con $[H_2] = [I_2] = 0{,}010$ mol/L e $[HI] = 0{,}10$ mol/L ha $Q = 0{,}10^2/(0{,}010 \cdot 0{,}010) = 100$. È più del valore di equilibrio, 50: una parte dello ioduro di idrogeno si decomporrà in idrogeno e iodio finché Q non sarà sceso a 50.

3.3.2 La tabella iniziale – variazione – equilibrio

Quasi tutti i problemi sull'equilibrio si risolvono con lo stesso strumento, una tabella a tre righe che molti chiamano **tabella ICE**, dalle iniziali inglesi di *Initial, Change, Equilibrium*: iniziale, variazione, equilibrio. Il metodo ha quattro passi.

1. Si scrive l'equazione bilanciata e, sotto ogni specie, la concentrazione **iniziale**.
2. Si esprime la **variazione** con un'unica incognita x, rispettando i coefficienti stechiometrici: se A si consuma di x e il coefficiente di C è 2, C aumenta di $2x$.

3. Si scrivono le concentrazioni di **equilibrio** come somma delle due righe precedenti.
4. Si sostituiscono nell'espressione della costante e si risolve. Alla fine si controlla che nessuna concentrazione sia negativa, e si verifica il risultato ricalcolando K.

Con la tabella si risolvono due tipi di problemi: calcolare K conoscendo le concentrazioni iniziali e almeno una concentrazione di equilibrio; oppure, conoscendo K, calcolare la composizione all'equilibrio. Nel secondo caso si arriva spesso a un'equazione di secondo grado: delle due soluzioni, una sola ha senso chimico.

ESEMPIO SVOLTO

Due calcoli con la tabella ICE

Problema 1. In un pallone da 1,00 L, a 100 °C, si introducono 0,100 mol di tetraossido di diazoto, un gas incolore, che si decompone in parte in diossido di azoto, bruno: $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$. All'equilibrio $[N_2O_4] = 0{,}0400$ mol/L (dati di esempio). Calcola K_c e K_p a questa temperatura.

	N_2O_4	$2NO_2$
Iniziale (mol/L)	0,100	0
Variazione	$-x$	$+2x$
Equilibrio	$0{,}100 - x = 0{,}0400$	$2x$

Soluzione. Dall'ultima riga $x = 0{,}0600$ mol/L, quindi $[NO_2] = 0{,}120$ mol/L e $K_c = [NO_2]^2/[N_2O_4] = 0{,}120^2/0{,}0400 = 0{,}360$. Per la costante in pressioni: $\Delta n = 2 - 1 = 1$ e $T = 373{,}15$ K, quindi $K_p = 0{,}360 \cdot (0{,}083\,14 \cdot 373{,}15)^1 = 0{,}360 \cdot 31{,}02 = 11{,}2$.

Problema 2. In un recipiente da 2,00 L si introducono 0,200 mol di H_2 e 0,100 mol di I_2 alla temperatura a cui $K_c = 50$ (dato di esempio della Figura 3.1). Calcola le concentrazioni all'equilibrio.

	H_2	I_2	2HI
Iniziale (mol/L)	0,100	0,0500	0
Variazione	$-x$	$-x$	$+2x$
Equilibrio	$0{,}100 - x$	$0{,}0500 - x$	$2x$

Soluzione. Le concentrazioni iniziali sono 0,200 mol/2,00 L e 0,100 mol/2,00 L. Si sostituisce: $50 = (2x)^2/[(0{,}100 - x)(0{,}0500 - x)]$. Riordinando: $46x^2 - 7{,}5x + 0{,}25 = 0$. Le soluzioni sono $x = 0{,}1163$ e $x = 0{,}046\,72$. La prima è impossibile: darebbe concentrazioni negative di H_2 e I_2. Con la seconda: $[H_2] = 0{,}0533$ mol/L, $[I_2] = 0{,}0033$ mol/L, $[HI] = 0{,}0934$ mol/L.

Verifica. $0{,}0934^2/(0{,}0533 \cdot 0{,}003\,28) \approx 50$. L'eccesso di idrogeno fa reagire il 93 % dello iodio, contro il 78 % con quantità uguali (Figura 3.1): è l'effetto studiato nel prossimo paragrafo.

3.4 Il principio di Le Châtelier

Che cosa succede se si disturba un sistema in equilibrio, aggiungendo un reagente, comprimendolo o scaldandolo? Nel 1884 il chimico francese Henry Le Châtelier formulò una regola generale che permette di prevederlo. Il **principio di Le Châtelier** afferma che, se si modifica una delle condizioni di un sistema in equilibrio, il sistema evolve verso un nuovo stato di equilibrio in modo da opporsi in parte alla modifica subita. Il principio è una regola per *prevedere* il verso dello spostamento; la ragione per cui il sistema si sposta si trova sempre nel confronto fra Q e K.

3.4.1 Concentrazione

Torniamo all'equilibrio fra idrogeno, iodio e ioduro di idrogeno, e aggiungiamo idrogeno in modo da aumentarne di colpo la concentrazione di 0,0500 mol/L. Il denominatore di Q cresce, e Q scende da 50 a circa 15: ora $Q < K$ e la reazione procede verso destra. Una parte dell'idrogeno aggiunto reagisce con lo iodio, che diminuisce, e si forma altro HI, finché Q torna a 50 (Figura 3.4). Il sistema ha consumato una parte di ciò che è stato aggiunto: si è opposto alla modifica, ma solo in parte, perché alla fine $[H_2]$ è comunque più alta di prima.

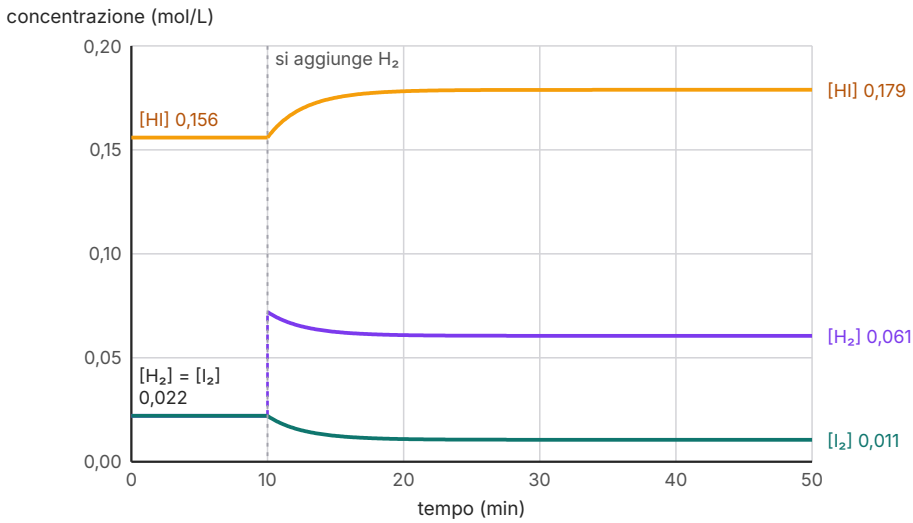


Figura 3.4 Un sistema $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$ in equilibrio ($K_c = 50$, dati di esempio) riceve, dopo 10 min, idrogeno in quantità tale da aumentarne la concentrazione di 0,0500 mol/L. Il sistema si sposta verso destra e raggiunge un nuovo equilibrio, con concentrazioni diverse ma con lo stesso valore di K_c: $0{,}1789^2/(0{,}0606 \cdot 0{,}0106) \approx 50$. Curve calcolate con lo stesso modello della Figura 3.1.

Vale anche il contrario: se si *toglie* un prodotto, l'equilibrio si sposta verso destra per riformarlo. È un trucco usato di continuo in laboratorio e nell'industria, dove si allontana un prodotto gassoso o lo si fa precipitare per «trascinare» una reazione fino quasi al completamento. Nelle cellule accade la stessa cosa: molte reazioni del metabolismo sono reversibili, ma procedono in un verso perché il loro prodotto viene subito consumato dalla reazione successiva.

3.4.2 Pressione e volume

Se si comprime una miscela di gas in equilibrio, riducendone il volume, tutte le pressioni parziali aumentano nella stessa proporzione. Il sistema si oppone spostandosi dalla parte in cui ci sono **meno moli di gas**, perché così la pressione totale cresce meno. Nella sintesi dell'ammoniaca, $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$, quattro moli di gas diventano due: la compressione favorisce l'ammoniaca. In termini di Q: dimezzando il volume, ogni pressione raddoppia, il numeratore di Q si moltiplica per $2^2 = 4$ e il denominatore per $2^4 = 16$, quindi Q diventa un quarto di K e la reazione procede verso destra. Se le moli di gas sono uguali nei due membri, come per $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$, la pressione non ha alcun effetto sulla composizione.

Un caso che trae spesso in inganno è l'aggiunta di un gas che non partecipa alla reazione, come l'argon, a **volume costante**. La pressione totale aumenta, ma le quantità e le pressioni parziali dei gas che reagiscono non cambiano: Q resta uguale a K e l'equilibrio non si sposta.

3.4.3 Temperatura

Cambiare la temperatura è diverso da tutte le altre modifiche, perché è l'unica che cambia il valore della costante di equilibrio. Il principio di Le Châtelier lo prevede se si considera il calore come un reagente o un prodotto. Una reazione esotermica cede calore all'ambiente: scaldandola, il sistema si oppone favorendo la reazione inversa, che assorbe calore, e K diminuisce. Per una reazione endotermica succede il contrario: K aumenta con la temperatura. Per la sintesi dell'ammoniaca, esotermica, i dati termodinamici dell'appendice danno $K \approx 5{,}4 \times 10^5$ a 25 °C, ma circa 0,2 a 500 K e circa 3×10^{-4} a 700 K (calcolo idealizzato, che considera $\Delta H°$ e $\Delta S°$ costanti).

3.4.4 Il catalizzatore

Un catalizzatore accelera allo stesso modo la reazione diretta e quella inversa, perché abbassa l'energia di attivazione di un unico cammino percorso nei due versi (cap. 2). Fa quindi raggiungere l'equilibrio più in fretta, ma non ne cambia la posizione né il valore di K. La Tabella 3.2 riassume gli effetti delle diverse modifiche.

Tabella 3.2 Effetti delle modifiche su un sistema in equilibrio. Gli esempi si riferiscono alla sintesi dell'ammoniaca, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$, esotermica ($\Delta H° = -91{,}8$ kJ).

Modifica	Verso dello spostamento	K cambia?
si aggiunge N_2 o H_2	verso i prodotti (più NH_3)	no
si sottrae NH_3	verso i prodotti	no
si riduce il volume (aumenta la pressione)	verso il lato con meno moli di gas: più NH_3	no
si aggiunge argon a volume costante	nessuno	no
si aumenta la temperatura	verso i reagenti (meno NH_3)	sì, diminuisce
si aggiunge un catalizzatore	nessuno: l'equilibrio si raggiunge prima	no

ERRORE FREQUENTE

«Aggiungendo un reagente la costante di equilibrio aumenta» e «comprimendo il sistema cambia K». No: concentrazione e pressione spostano l'equilibrio perché cambiano Q, mentre K resta la stessa; solo la temperatura cambia K. Altro errore classico: aggiungere un solido o un liquido puro a un equilibrio eterogeneo non sposta nulla, perché il solido non compare nell'espressione della costante. Mettere altro $CaCO_3$ in una fornace chiusa all'equilibrio non aumenta la pressione di CO_2.

3.4.5 Un'applicazione decisiva: il processo Haber–Bosch

Le piante hanno bisogno di azoto per costruire proteine e acidi nucleici, ma non sanno usare l'azoto molecolare dell'aria, legato da un triplo legame fortissimo. Fino all'inizio del Novecento i fertilizzanti azotati venivano soprattutto dal letame e da giacimenti di nitrati, come quelli del Cile. Il chimico tedesco Fritz Haber trovò il modo di combinare direttamente azoto e idrogeno; l'ingegnere chimico Carl Bosch, all'industria BASF, rese il processo realizzabile su scala industriale. Il **processo Haber–Bosch** è un esempio da manuale di come si sceglie un compromesso fra equilibrio e velocità.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g) \qquad \Delta H° = 2 \cdot (-45{,}9\ \text{kJ/mol}) = -91{,}8\ \text{kJ}$$

La reazione è esotermica e riduce le moli di gas. Il principio di Le Châtelier suggerisce quindi bassa temperatura e alta pressione, come mostra la Figura 3.5. Ma a bassa temperatura la reazione è lentissima, anche con un catalizzatore: il triplo legame dell'azoto richiede un'energia di attivazione elevata. Gli impianti lavorano perciò a circa 400–500 °C, dove la percentuale di ammoniaca all'equilibrio è modesta ma la velocità è accettabile; usano un catalizzatore a base di ferro e pressioni di circa 150–300 bar, il massimo che la sicurezza e il costo degli impianti consentono. Infine, la miscela che esce dal reattore viene raffreddata: l'ammoniaca, che liquefà

molto più facilmente di azoto e idrogeno, si separa, e i gas che non hanno reagito tornano nel reattore. Togliendo continuamente il prodotto e riciclando i reagenti si arriva a trasformare quasi tutto l'azoto, anche se a ogni passaggio ne reagisce solo una parte.

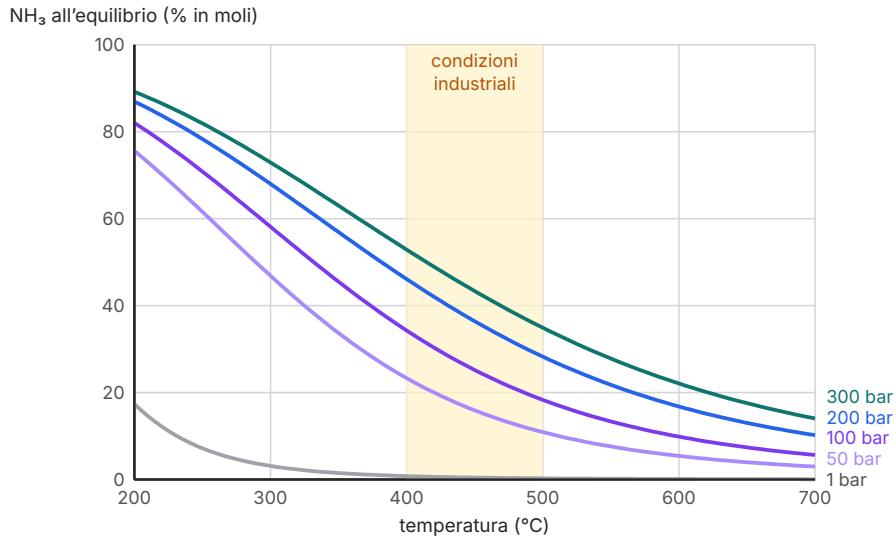


Figura 3.5 Percentuale in moli di ammoniaca all'equilibrio in una miscela che contiene inizialmente N_2 e H_2 nel rapporto 1 : 3, in funzione della temperatura, a cinque pressioni totali. Calcolo idealizzato: gas ideali, $\Delta H°$ = −91,8 kJ e $\Delta S°$ = −198,1 J/K (dalla Tabella C.1) considerati costanti. La fascia colorata indica l'intervallo di temperature tipico degli impianti industriali.

Haber ricevette il premio Nobel per la chimica del 1918 e Bosch quello del 1931 (insieme a Friedrich Bergius) per i metodi chimici ad alta pressione. Oggi buona parte dell'azoto contenuto nelle proteine del nostro cibo è passato, almeno una volta, attraverso un reattore come questo. La sintesi dell'ammoniaca, però, consuma molta energia e il suo idrogeno è ricavato in gran parte dal metano, con emissione di diossido di carbonio: rendere più efficiente e meno inquinante la produzione di fertilizzanti è uno dei temi dell'Agenda 2030, fra la lotta alla fame (obiettivo 2) e la lotta al cambiamento climatico (obiettivo 13).

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Fritz Haber, il pane e la guerra

Pochi scienziati hanno lasciato un'eredità tanto contraddittoria. La sintesi dell'ammoniaca ha permesso di produrre i fertilizzanti che sfamano una parte enorme dell'umanità; ma l'ammoniaca si ossida anche ad acido nitrico, la materia prima degli esplosivi. Durante la Prima guerra mondiale, quando il blocco navale britannico tagliò alla Germania la strada dei nitrati cileni, gli impianti Haber–Bosch le permisero di continuare a produrre munizioni.

Haber, convinto patriota, fece di più: organizzò e diresse il programma tedesco di armi chimiche, e nel 1915, a Ypres, in Belgio, assistette al primo grande attacco con nuvole di cloro, che uccise e intossicò migliaia di soldati. Il premio Nobel del 1918 fu per questo molto contestato. Pochi anni dopo la storia si rivoltò contro di lui: nel 1933, quando il regime nazista impose di licenziare i dipendenti di origine ebraica, Haber, anch'egli di origine ebraica, si dimise dall'istituto che dirigeva e lasciò la Germania; morì in esilio l'anno seguente.

La sua vicenda pone una domanda che riguarda ogni scienziato: la stessa conoscenza può nutrire o uccidere, e la responsabilità delle sue applicazioni non si può lasciare soltanto ad altri.

3.4.6 L'emoglobina in montagna e le bollicine

Nel sangue l'emoglobina (Hb) lega l'ossigeno in modo reversibile; in forma semplificata, $Hb + 4O_2 \rightleftarrows Hb(O_2)_4$. Nei polmoni, dove la pressione parziale dell'ossigeno è alta, l'equilibrio è spostato verso destra; nei tessuti, dove è bassa, l'ossigeno si libera. In alta quota la pressione dell'aria, e con essa quella dell'ossigeno, è minore (a 3000 m è circa il 70 % di quella al livello del mare): l'equilibrio si sposta a sinistra e il sangue trasporta meno ossigeno, da cui l'affanno dei primi giorni. In alcune settimane l'organismo si adatta producendo più emoglobina, che sposta di nuovo l'equilibrio verso destra: è il principio dell'allenamento in quota (cap. 8).

In una bottiglia chiusa di acqua frizzante si stabilisce l'equilibrio $CO_2(g) \rightleftarrows CO_2(aq)$, con il gas sopra il liquido a una pressione di qualche bar. Aprendo la bottiglia la pressione del CO_2 sopra il liquido crolla, l'equilibrio si sposta a sinistra e il gas in eccesso si libera in bollicine: la quantità di gas disciolto è proporzionale alla sua pressione sopra il liquido (legge di Henry, *Scienze naturali 3*, cap. 9). Una bibita fredda resta gassata più a lungo perché la dissoluzione dei gas in acqua è esotermica: a temperatura più bassa l'equilibrio è più spostato verso destra.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Spostare l'equilibrio del tiocianato di ferro(III)

Obiettivo. Osservare come la concentrazione e la temperatura spostano l'equilibrio $Fe^{3+}(aq) + SCN^{-}(aq) \rightleftarrows [Fe(SCN)]^{2+}(aq)$. Gli ioni Fe^{3+} sono giallo pallido, gli ioni SCN^{-} incolori, lo ione complesso $[Fe(SCN)]^{2+}$ rosso sangue: l'intensità del colore rosso indica da che parte è spostato l'equilibrio.

Materiali. Soluzioni diluite (0,1 mol/L) di nitrato di ferro(III), preparata dall'insegnante, e di tiocianato di potassio KSCN; idrogenofosfato di sodio Na_2HPO_4 solido, che sottrae gli ioni Fe^{3+} legandoli; acqua distillata; un becher da 250 mL; sei provette con portaprovette; contagocce; un bagno di acqua calda (circa 60 °C) e uno di acqua e ghiaccio.

Procedimento. 1) Nel becher versa 100 mL di acqua distillata e aggiungi 5 gocce di ciascuna delle due soluzioni: si forma una soluzione rosso-arancio chiaro. 2) Distribuiscila in sei provette, circa 2 cm di altezza ciascuna. La provetta 1 è il riferimento. 3) Nella 2 aggiungi 3 gocce di nitrato di ferro(III); nella 3, 3 gocce di KSCN; nella 4 una punta di spatola di Na_2HPO_4. 4) Metti la 5 nel bagno caldo e la 6 in quello freddo per cinque minuti. 5) Confronta ogni provetta con il riferimento su un foglio bianco e annota il colore.

Sicurezza. Occhiali e guanti per tutta l'esperienza. Il tiocianato di potassio è nocivo: non va mai mescolato con acidi, con cui può liberare gas tossici. La soluzione di nitrato di ferro(III) è irritante e macchia la pelle. Il bagno caldo non deve bollire. Alla fine raccogli tutte le soluzioni nel contenitore dei rifiuti indicato dall'insegnante: non vanno versate nel lavandino.

Risultati attesi. Le provette 2 e 3 diventano più rosse: l'aggiunta di un reagente sposta l'equilibrio verso il complesso. La 4 si schiarisce: sottraendo Fe^{3+} l'equilibrio si sposta a sinistra. La 5 si schiarisce e la 6 diventa un po' più scura: la formazione del complesso è esotermica, quindi il riscaldamento la sfavorisce.

Domande. a) Perché si usano soluzioni così diluite? b) Quale provetta dimostra che il valore di K è cambiato? c) Spiega la provetta 4 con il quoziente di reazione.

3.5 Gli equilibri di solubilità

3.5.1 Il prodotto di solubilità

Molti composti ionici sono considerati «insolubili», ma in realtà una piccolissima quantità si scioglie sempre. Se si mette un eccesso di cloruro d'argento in acqua, si stabilisce un **equilibrio di solubilità** fra il solido e i suoi ioni in soluzione: gli ioni lasciano il cristallo con la stessa velocità con cui vi tornano, e la soluzione è satura (Figura 3.6).

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^{+}] \cdot [Cl^{-}]$$

È un equilibrio eterogeneo, quindi il solido non compare nella costante, che si chiama **prodotto di solubilità** K_{ps}: il prodotto delle concentrazioni degli ioni in una soluzione satura, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico. Per un sale di formula A_2B o AB_2 compaiono dei quadrati; per il fluoruro di calcio, per esempio:

$$CaF_2(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq) \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2$$

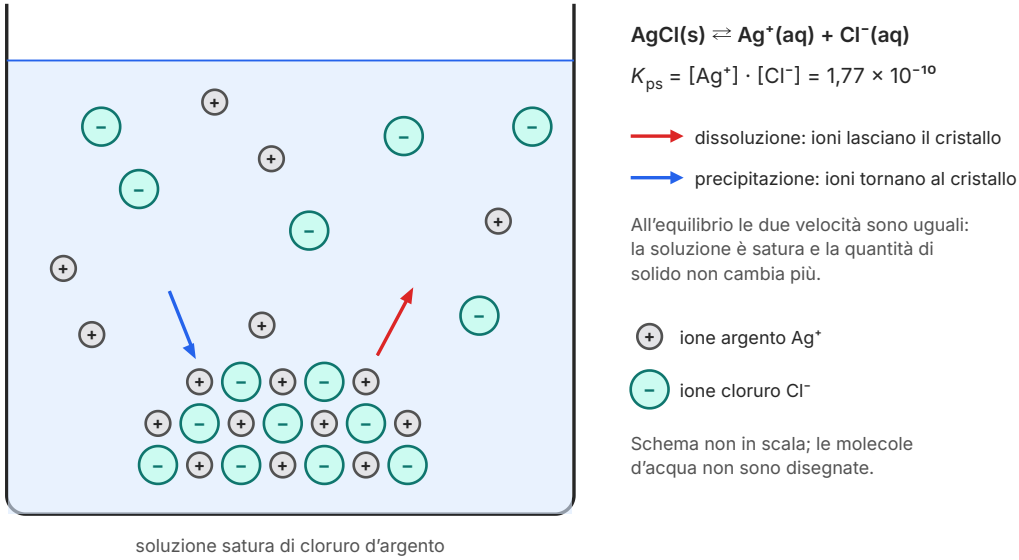


Figura 3.6 L'equilibrio di solubilità del cloruro d'argento. Dal cristallo in fondo al recipiente gli ioni passano in soluzione (dissoluzione) e dalla soluzione tornano al cristallo (precipitazione) con la stessa velocità; gli ioni Ag^+ e Cl^- disciolti sono in numero uguale. Il valore di K_{ps} è quello della Tabella F.1 dell'appendice.

I valori di K_{ps} a 25 °C sono raccolti nella Tabella F.1 dell'appendice. Come ogni costante di equilibrio, il prodotto di solubilità dipende solo dalla temperatura.

3.5.2 Dal prodotto di solubilità alla solubilità

La **solubilità molare** s di un composto è la quantità che se ne scioglie in un litro di soluzione satura, in mol/L. Se un sale AB si scioglie in acqua pura, ogni mole che si scioglie libera una mole di A e una di B: $[A] = [B] = s$, quindi $K_{ps} = s^2$ e $s = \sqrt{K_{ps}}$. Per un sale AB_2 si ha $[A] = s$ e $[B] = 2s$, quindi $K_{ps} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$. Il ragionamento si estende a qualunque formula: basta scrivere le concentrazioni degli ioni in funzione di s rispettando i coefficienti.

Tabella 3.3 Prodotto di solubilità a 25 °C (Tabella F.1 dell'appendice) e solubilità in acqua pura calcolata da esso. Calcolo semplificato: per i carbonati e gli idrossidi la solubilità reale è diversa (per $CaCO_3$ sensibilmente maggiore), perché gli ioni CO_3^{2-} e OH^- partecipano anche a equilibri acido-base (cap. 4).

Composto	Formula tipo	K_{ps}	s (mol/L)	s (g/L)
AgCl	AB	$1{,}77 \times 10^{-10}$	$1{,}33 \times 10^{-5}$	$1{,}91 \times 10^{-3}$
AgBr	AB	$5{,}35 \times 10^{-13}$	$7{,}31 \times 10^{-7}$	$1{,}37 \times 10^{-4}$
AgI	AB	$8{,}52 \times 10^{-17}$	$9{,}23 \times 10^{-9}$	$2{,}17 \times 10^{-6}$
$BaSO_4$	AB	$1{,}08 \times 10^{-10}$	$1{,}04 \times 10^{-5}$	$2{,}43 \times 10^{-3}$
$CaCO_3$	AB	$3{,}36 \times 10^{-9}$	$5{,}80 \times 10^{-5}$	$5{,}80 \times 10^{-3}$
CaF_2	AB_2	$3{,}45 \times 10^{-11}$	$2{,}05 \times 10^{-4}$	$1{,}60 \times 10^{-2}$
$Mg(OH)_2$	AB_2	$5{,}61 \times 10^{-12}$	$1{,}12 \times 10^{-4}$	$6{,}53 \times 10^{-3}$
PbI_2	AB_2	$9{,}8 \times 10^{-9}$	$1{,}3 \times 10^{-3}$	0,62

ESEMPIO SVOLTO

Solubilità, prodotto di solubilità e ione comune

Problema. a) Calcola la solubilità del fluoruro di calcio in acqua pura a 25 °C, in mol/L e in g/L. b) La solubilità del carbonato d'argento, Ag_2CO_3, è $1{,}3 \times 10^{-4}$ mol/L (dato di esempio): calcola K_{ps}. c) Calcola la solubilità del cloruro d'argento in una soluzione di NaCl 0,10 mol/L.

Soluzione. a) $CaF_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2F^-$, quindi $[Ca^{2+}] = s$, $[F^-] = 2s$ e $4s^3 = 3{,}45 \times 10^{-11}$. Da qui $s = (8{,}63 \times 10^{-12})^{1/3} = 2{,}05 \times 10^{-4}$ mol/L; con la massa molare 78,08 g/mol, $2{,}05 \times 10^{-4} \cdot 78{,}08 = 1{,}60 \times 10^{-2}$ g/L, cioè 16 mg per litro.

b) $Ag_2CO_3 \rightleftarrows 2Ag^+ + CO_3^{2-}$, quindi $[Ag^+] = 2s$, $[CO_3^{2-}] = s$ e $K_{ps} = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 = 4 \cdot (1{,}3 \times 10^{-4})^3 = 8{,}8 \times 10^{-12}$.

c) In NaCl 0,10 mol/L c'è già cloruro. Se si scioglie s mol/L di AgCl, $[Ag^+] = s$ e $[Cl^-] = 0{,}10 + s \approx 0{,}10$ mol/L, perché s è piccolissima rispetto a 0,10. Quindi $s \cdot 0{,}10 = 1{,}77 \times 10^{-10}$ e $s = 1{,}8 \times 10^{-9}$ mol/L. In acqua pura la solubilità era $1{,}33 \times 10^{-5}$ mol/L: la presenza dello ione cloruro l'ha ridotta di circa 7500 volte. L'approssimazione è giustificata, perché $1{,}8 \times 10^{-9}$ è trascurabile rispetto a 0,10.

L'ultimo calcolo mostra l'**effetto dello ione comune**: la solubilità di un sale poco solubile diminuisce se la soluzione contiene già uno dei suoi ioni. È il principio di Le Châtelier applicato all'equilibrio di solubilità: aumentando la concentrazione di un prodotto, l'equilibrio si sposta verso il solido. In laboratorio si sfrutta per far precipitare uno ione nel modo più completo possibile, aggiungendo un eccesso dello ione che lo accompagna nel precipitato.

ERRORE FREQUENTE

«Il fluoruro di calcio ha K_{ps} più piccolo del cloruro d'argento, quindi è meno solubile». Falso: come mostra la Tabella 3.3, CaF_2 ($3{,}45 \times 10^{-11}$) si scioglie circa quindici volte più di AgCl ($1{,}77 \times 10^{-10}$), perché per un sale AB_2 la solubilità è la radice cubica di $K_{ps}/4$, per un sale AB la radice quadrata di K_{ps}. Il confronto diretto dei K_{ps} vale solo fra composti con la stessa formula tipo, per esempio fra AgCl, AgBr e AgI; altrimenti bisogna calcolare s.

3.5.3 Si forma un precipitato?

Quando si mescolano due soluzioni che contengono gli ioni di un sale poco solubile, si calcola il *prodotto ionico* Q con le concentrazioni subito dopo il mescolamento e lo si confronta con K_{ps}. Se $Q > K_{ps}$, la soluzione è sovrassatura e si forma un precipitato finché il prodotto delle concentrazioni non scende a K_{ps}; se $Q \le K_{ps}$, non precipita nulla. Attenzione: mescolando due soluzioni il volume aumenta, e ogni concentrazione diminuisce di conseguenza.

ESEMPIO SVOLTO

La diluizione che cambia la risposta

Problema. Si mescolano 50,0 mL di una soluzione di cloruro di calcio 0,0120 mol/L e 50,0 mL di una soluzione di solfato di sodio 0,0120 mol/L. Precipita solfato di calcio? ($K_{ps}(CaSO_4) = 4{,}93 \times 10^{-5}$.)

Soluzione. Dopo il mescolamento il volume è 100,0 mL, il doppio: ogni concentrazione si dimezza. $[Ca^{2+}] = 0{,}0120 \cdot 50{,}0/100{,}0 = 0{,}006\,00$ mol/L e lo stesso vale per $[SO_4^{2-}]$. Quindi $Q = 0{,}006\,00 \cdot 0{,}006\,00 = 3{,}60 \times 10^{-5}$, minore di $K_{ps} = 4{,}93 \times 10^{-5}$: **non si forma precipitato**.

Commento. Chi dimentica la diluizione calcola $Q = 0{,}0120^2 = 1{,}44 \times 10^{-4} > K_{ps}$ e arriva alla conclusione sbagliata. Con soluzioni 0,0150 mol/L, invece, $Q = 0{,}007\,50^2 = 5{,}63 \times 10^{-5} > K_{ps}$ e il precipitato si forma.

3.5.4 Solubilità, ambiente e salute

Gli equilibri di solubilità spiegano molti fenomeni naturali. Il carbonato di calcio è pochissimo solubile in acqua pura, ma si scioglie nell'acqua che contiene diossido di carbonio, come quella piovana che attraversa il suolo:

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

Nel sottosuolo, dove il CO_2 è abbondante, l'equilibrio è spostato a destra e l'acqua scava le rocce calcaree. Quando la stessa acqua gocciola dal soffitto di una grotta, perde CO_2 verso l'aria: l'equilibrio si sposta a sinistra e il carbonato di calcio si deposita, formando stalattiti e stalagmiti. È il carsismo che hai studiato in *Scienze naturali 1*, cap. 16; e lo stesso equilibrio, spostato a si-

nistra dal riscaldamento che allontana il CO_2, deposita il calcare nei bollitori (*Scienze naturali 3*, cap. 10).

COLLEGAMENTI

Salute · Denti, calcoli e un sale che non avvelena. Lo smalto dei denti è formato soprattutto da idrossiapatite, $Ca_5(PO_4)_3OH$, in equilibrio con i suoi ioni nella saliva. Gli acidi prodotti dai batteri della placca a partire dagli zuccheri consumano gli ioni OH^- e fosfato: l'equilibrio si sposta verso la dissoluzione e lo smalto si demineralizza. Gli ioni fluoruro dei dentifrici possono sostituire gli OH^- e formare fluoroapatite, $Ca_5(PO_4)_3F$, più resistente agli acidi.

I calcoli renali più comuni sono formati da ossalato di calcio. Si formano quando nell'urina il prodotto delle concentrazioni degli ioni calcio e ossalato supera a lungo il prodotto di solubilità; un'urina più diluita abbassa Q, ed è uno dei motivi per cui ai pazienti si raccomanda di bere (cap. 11).

Infine, gli ioni bario sono tossici, eppure per le radiografie dell'apparato digerente si fa bere una sospensione di solfato di bario: il bario assorbe bene i raggi X e mette in evidenza le pareti di esofago, stomaco e intestino. Non è pericoloso perché è pochissimo solubile: in una soluzione satura $[Ba^{2+}] = \sqrt{(1{,}08 \times 10^{-10})} = 1{,}04 \times 10^{-5}$ mol/L, circa 1,4 mg di bario per litro, e il solido viene eliminato con le feci senza sciogliersi in quantità apprezzabili.

3.6 Equilibrio ed energia libera

Nel capitolo 1 hai visto che una reazione è spontanea quando l'energia libera di Gibbs diminuisce, $\Delta G < 0$. Ora sappiamo che ogni reazione in un sistema chiuso procede finché non raggiunge l'equilibrio. Le due idee sono la stessa idea vista da due lati: una miscela di reagenti e prodotti evolve nel verso in cui G diminuisce, e si ferma, all'equilibrio, nel punto in cui G è minima, dove $\Delta G = 0$ e $Q = K$. Lontano dall'equilibrio, dalla parte dei reagenti ($Q < K$), la reazione diretta è spontanea; dalla parte dei prodotti ($Q > K$) è spontanea quella inversa.

Il legame fra la grandezza termodinamica $\Delta G°$ e il valore di K è quantitativo, e permette di calcolare le costanti di equilibrio dai dati tabulati, come si è fatto per la Tabella 3.1. Una regola qualitativa basta però per il programma di quest'anno: **quanto più $\Delta G°$ è negativo, tanto più K è grande**; se $\Delta G°$ è positivo, K è minore di 1. Un valore di $\Delta G°$ di poche decine di kilojoule basta a spostare K di molti ordini di grandezza.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Energia libera e costante di equilibrio

La termodinamica dimostra che l'energia libera di reazione in una miscela di composizione qualsiasi è legata al quoziente di reazione da

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

dove ΔG° è l'energia libera standard di reazione (cap. 1), $R = 8{,}314$ J/(mol·K) e Q è calcolato con le attività (concentrazioni in mol/L, pressioni in bar). All'equilibrio $\Delta G = 0$ e $Q = K$, quindi

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad \text{cioè} \qquad K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

Esempio. Per $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$ a 298 K, dalla Tabella C.1: $\Delta H^\circ = -91{,}8$ kJ e $\Delta S^\circ = 2 \cdot 192{,}8 - 191{,}6 - 3 \cdot 130{,}7 = -198{,}1$ J/K. Quindi $\Delta G^\circ = -91{,}8 \text{ kJ} - 298{,}15 \text{ K} \cdot (-0{,}1981 \text{ kJ/K}) = -32{,}7$ kJ, e $K = e^{32\,740/(8{,}314 \cdot 298{,}15)} = e^{13{,}21} \approx 5 \times 10^5$. Se invece in un recipiente si trova una miscela con $Q = 1{,}0 \times 10^7$, $\Delta G = -32{,}7 + 8{,}314 \times 10^{-3} \cdot 298{,}15 \cdot \ln(1{,}0 \times 10^7) = +7{,}2$ kJ: in quella miscela l'ammoniaca tende a decomporsi, perché $Q > K$.

Lo stesso calcolo a 700 K, con ΔH° e ΔS° supposti costanti, dà $\Delta G^\circ = +46{,}9$ kJ e $K \approx 3 \times 10^{-4}$: è la ragione quantitativa della diminuzione della resa ad alta temperatura vista nella Figura 3.5.

IN SINTESI

Costante di equilibrio per $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$: $K_c = [C]^c[D]^d/([A]^a[B]^b)$, con le concentrazioni di equilibrio; solidi e liquidi puri non compaiono.
Gas: $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, con $R = 0{,}083\,14$ L·bar/(mol·K) e Δn = moli di gas prodotti − moli di gas reagenti.
Reazione inversa: $1/K$; **coefficienti × *n*:** K^n; **somma di reazioni:** prodotto delle K.
Quoziente di reazione: $Q < K \rightarrow$ verso destra; $Q = K \rightarrow$ equilibrio; $Q > K \rightarrow$ verso sinistra.
Prodotto di solubilità: AB: $K_{ps} = s^2$; AB_2 o A_2B: $K_{ps} = 4s^3$; precipita se $Q > K_{ps}$ (concentrazioni dopo il mescolamento).
***K* cambia solo con la temperatura**: diminuisce scaldando una reazione esotermica, aumenta scaldando una endotermica.

SINTESI

- Una reazione reversibile avviene nei due versi; in un sistema chiuso raggiunge l'equilibrio chimico, in cui la reazione diretta e quella inversa hanno la stessa velocità e le concentrazioni restano costanti, ma non uguali.
- L'equilibrio è dinamico e non dipende dal lato da cui si parte: dipende dalle quantità di ciascun elemento, dal volume e dalla temperatura.
- Legge dell'azione di massa (Guldberg e Waage, 1864): per $a\text{A} + b\text{B} \rightleftarrows c\text{C} + d\text{D}$, $K_c = [\text{C}]^c[\text{D}]^d/([\text{A}]^a[\text{B}]^b)$; gli esponenti sono i coefficienti stechiometrici.
- Negli equilibri eterogenei i solidi e i liquidi puri non compaiono nella costante. Per i gas $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$.
- Una K molto grande indica una reazione praticamente completa, una K molto piccola una reazione trascurabile. Per la reazione inversa la costante è $1/K$; moltiplicando i coefficienti per n diventa K^n.
- Il quoziente di reazione Q ha la forma di K ma usa le concentrazioni del momento: se $Q < K$ la reazione procede verso destra, se $Q > K$ verso sinistra.
- La tabella iniziale – variazione – equilibrio permette di calcolare K dalle concentrazioni o le concentrazioni da K; delle soluzioni di un'equazione di secondo grado si tiene quella con senso chimico.
- Principio di Le Châtelier (1884): un sistema in equilibrio perturbato evolve in modo da opporsi in parte alla perturbazione. Concentrazione e pressione spostano l'equilibrio senza cambiare K; il gas inerte a volume costante e il catalizzatore non lo spostano.
- Solo la temperatura cambia K: scaldando, K diminuisce per le reazioni esotermiche e aumenta per quelle endotermiche.
- Il processo Haber–Bosch è un compromesso fra resa all'equilibrio (bassa temperatura, alta pressione) e velocità (temperatura elevata, catalizzatore al ferro), con separazione dell'ammoniaca e riciclo dei gas.
- Il prodotto di solubilità K_{ps} è la costante dell'equilibrio fra un sale poco solubile e i suoi ioni; per un sale AB $K_{ps} = s^2$, per AB_2 $K_{ps} = 4s^3$. Le solubilità si confrontano con i K_{ps} solo a parità di formula tipo.
- Un precipitato si forma se il prodotto ionico, calcolato dopo il mescolamento, supera K_{ps}; uno ione comune riduce la solubilità. Questi equilibri spiegano il carsismo, la carie, i calcoli renali e l'uso del solfato di bario in radiologia.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● In un sistema chiuso all'equilibrio chimico:
   A. le velocità della reazione diretta e della reazione inversa sono uguali
   B. la reazione diretta e quella inversa si sono fermate
   C. le concentrazioni dei reagenti sono uguali a quelle dei prodotti
   D. la costante di equilibrio vale 1

2. ● Per la reazione $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$ l'espressione di K_c è:
   A. $[SO_3]/([SO_2] \cdot [O_2])$
   B. $[SO_2]^2 \cdot [O_2]/[SO_3]^2$
   C. $[SO_3]^2/([SO_2]^2 \cdot [O_2])$
   D. $2[SO_3]/(2[SO_2] + [O_2])$

3. ● Per l'equilibrio $CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$ la costante K_c è:
   A. $[CaO] \cdot [CO_2]/[CaCO_3]$
   B. $[CO_2]$
   C. $[CaCO_3]/[CO_2]$
   D. $[CaO] \cdot [CO_2]$

4. ●● A 25 °C la reazione $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows 2HCl(g)$ ha $K \approx 2 \times 10^{33}$. Questo significa che:
   A. la reazione è molto veloce
   B. all'equilibrio ci sono quantità simili di reagenti e prodotti
   C. la reazione è endotermica
   D. all'equilibrio restano quasi soltanto molecole di HCl

5. ●● Se per $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$ $K_c = 50$ a una certa temperatura, alla stessa temperatura la costante di $2HI(g) \rightleftarrows H_2(g) + I_2(g)$ è:
   A. 50
   B. −50
   C. 0,020
   D. 2500

6. ●● Una miscela ha quoziente di reazione Q maggiore della costante di equilibrio K. Allora:
   A. la reazione procede verso sinistra finché Q diventa uguale a K
   B. la reazione procede verso destra finché Q diventa uguale a K
   C. la costante di equilibrio aumenta fino a raggiungere Q
   D. il sistema è già in equilibrio

7. ●● La sintesi dell'ammoniaca è esotermica. Se si aumenta la temperatura di un sistema $N_2/H_2/NH_3$ in equilibrio:
   - **A.** *K* aumenta e si forma altra ammoniaca
   - **B.** *K* non cambia e l'equilibrio non si sposta
   - **C.** *K* non cambia ma la reazione accelera verso i prodotti
   - **D.** *K* diminuisce e una parte dell'ammoniaca si decompone

8. ●●● A un sistema $N_2/H_2/NH_3$ in equilibrio si aggiunge argon mantenendo costanti volume e temperatura. Che cosa succede?
   - **A.** l'equilibrio si sposta verso NH_3 perché la pressione totale aumenta
   - **B.** l'equilibrio non si sposta, perché le pressioni parziali dei gas che reagiscono non cambiano
   - **C.** l'equilibrio si sposta verso N_2 e H_2 perché l'argon diluisce i gas
   - **D.** *K* aumenta perché aumenta la pressione

9. ●●● Quale di questi composti ha la maggiore solubilità molare in acqua pura a 25 °C? (K_{ps}: AgCl $1{,}77 \times 10^{-10}$; $BaSO_4$ $1{,}08 \times 10^{-10}$; CaF_2 $3{,}45 \times 10^{-11}$; AgBr $5{,}35 \times 10^{-13}$)
   - **A.** AgCl
   - **B.** $BaSO_4$
   - **C.** CaF_2
   - **D.** AgBr

Vero o falso

10. ● All'equilibrio la reazione si ferma, perché i reagenti non si trasformano più in prodotti.

11. ● A una data temperatura il valore di *K* non dipende dalle concentrazioni iniziali dei reagenti.

12. ●● Aggiungendo carbonato di calcio solido a un sistema $CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$ in equilibrio in un recipiente chiuso, la pressione di CO_2 aumenta.

13. ●● Un catalizzatore aumenta la quantità di prodotto presente all'equilibrio.

14. ●●● Per la reazione $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$ K_p e K_c hanno lo stesso valore.

Applicare

15. ● Scrivi l'espressione di K_c e, dove ha senso, di K_p per: a) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2NO(g)$; b) $PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$; c) $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightleftarrows 2Fe(s) + 3CO_2(g)$; d) $AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$.

16. ● A 25 °C la sintesi $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$ ha $K = 5{,}4 \times 10^5$ (Tabella 3.1). Calcola, alla stessa temperatura, la costante di: a) $2NH_3(g) \rightleftarrows N_2(g) + 3H_2(g)$; b) $\frac{1}{2}N_2(g) + 3/2H_2(g) \rightleftarrows NH_3(g)$.

17. ●● A 1000 K una miscela $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$ all'equilibrio contiene $[SO_2] = 0{,}040$ mol/L, $[O_2] = 0{,}020$ mol/L e $[SO_3] = 0{,}16$ mol/L (dati di esempio). Calcola K_c e K_p.

18. ●● Per $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$ $K_c = 50$ (dato di esempio). Per ciascuna miscela calcola Q e indica se è in equilibrio o in quale verso procederà: a) $[H_2] = [I_2] = 0{,}010$ mol/L, $[HI] = 0{,}10$ mol/L; b) $[H_2] = 0{,}050$ mol/L, $[I_2] = 0{,}020$ mol/L, $[HI] = 0{,}20$ mol/L; c) $[H_2] = 0{,}010$ mol/L, $[I_2] = 0{,}020$ mol/L, $[HI] = 0{,}10$ mol/L.

19. ●● In un recipiente da 2,00 L si introducono 0,200 mol di PCl_5, che si decompone in parte: $PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$. All'equilibrio $[Cl_2] = 0{,}0400$ mol/L (dati di esempio). Costruisci la tabella iniziale – variazione – equilibrio e calcola K_c.

20. ●●● Per $CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$, a una certa temperatura, $K_c = 4{,}0$ (dato di esempio). Si parte da $[CO] = 0{,}100$ mol/L e $[H_2O] = 0{,}200$ mol/L, senza prodotti. Calcola le concentrazioni all'equilibrio e la percentuale di CO trasformata.

21. ●● Per $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$ calcola $\Delta H°$ con i dati della Tabella C.1 dell'appendice. Poi prevedi l'effetto sulla quantità di SO_3 all'equilibrio di: a) aggiunta di O_2; b) sottrazione di SO_3; c) dimezzamento del volume; d) aumento della temperatura; e) aggiunta di un catalizzatore; f) aggiunta di elio a volume costante. In quali casi cambia K?

22. ● Calcola la solubilità molare e la solubilità in g/L, in acqua pura a 25 °C, del solfato di bario e dello ioduro di piombo(II), PbI_2 (Tabella F.1).

23. ●● Una soluzione satura di solfato d'argento, Ag_2SO_4, contiene $1{,}4 \times 10^{-2}$ mol/L di sale disciolto (dato di esempio). Calcola K_{ps}.

24. ●●● a) Si mescolano 100,0 mL di nitrato d'argento $2{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L e 100,0 mL di cloruro di sodio $2{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L. Si forma un precipitato di AgCl? b) Calcola la solubilità molare di AgCl in una soluzione di NaCl 0,050 mol/L e confrontala con quella in acqua pura.

Leggere dati e figure

25. ● Osserva la Figura 3.1. a) Dopo quanto tempo, all'incirca, il sistema di sinistra ha raggiunto l'equilibrio? b) Leggi le concentrazioni di equilibrio e verifica che $K_c \approx 50$. c) Perché il sistema di destra arriva alle stesse concentrazioni?

26. ●● Osserva la Figura 3.5. a) Qual è la percentuale di ammoniaca all'equilibrio a 450 °C e 200 bar? b) E a 400 °C e 300 bar? c) A 200 °C e 300 bar la percentuale supera l'85 %: perché gli impianti non lavorano a quella temperatura? d) Perché non si lavora a pressioni molto più alte di 300 bar?

27. ●●● Osserva la Figura 3.4. a) Perché la concentrazione dell'idrogeno sale bruscamente a 10 min, mentre le altre cambiano gradualmente? b) Calcola Q subito dopo l'aggiunta, sapendo che prima dell'aggiunta $[H_2] = [I_2] = 0{,}0221$ mol/L e $[HI] = 0{,}1559$ mol/L. c) Quali concentrazioni aumentano e quali diminuiscono nel nuovo equilibrio rispetto al vecchio? d) Il principio di Le Châtelier è rispettato? Motiva.

Indagare e argomentare

28. ●● Progetta un esperimento per stabilire se la formazione dello ione $[Fe(SCN)]^{2+}$ è esotermica o endotermica, a partire dall'esperienza di laboratorio del capitolo. Indica la variabile indipendente, quella dipendente, le variabili da tenere costanti, il campione di controllo e le norme di sicurezza.

29. ●●● Usa l'equilibrio $CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)$ e il principio di Le Châtelier per spiegare perché l'acqua scava le grotte nel sottosuolo e costruisce stalattiti quando gocciola nella grotta. Che effetto può avere sulle rocce calcaree e sulle conchiglie l'aumento del CO_2 atmosferico?

30. ●●● «La scienza è neutrale: buone o cattive sono solo le sue applicazioni». Discuti questa affermazione alla luce della vicenda di Fritz Haber e del processo Haber–Bosch, in un testo di 15–20 righe.

Approfondimento

31. ●● Con i dati della Tabella C.1 calcola $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$ a 298 K per $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$, e da $\Delta G° = -RT \ln K$ ricava K. Confronta con la Tabella 3.1.

32. ●●● Per la sintesi dell'ammoniaca a 298 K $\Delta G° = -32{,}7$ kJ. a) Calcola ΔG per una miscela con $Q = 1{,}0 \times 10^3$ e dì in quale verso procede. b) Per quale valore di Q si ha $\Delta G = 0$?

PER APPROFONDIRE

- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: i capitoli sull'equilibrio chimico e sugli equilibri di solubilità, con il legame fra energia libera e costante di equilibrio.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: molti esempi svolti con la tabella iniziale – variazione – equilibrio e con il principio di Le Châtelier.
- [CRC] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*: le tavole dei dati termodinamici e dei prodotti di solubilità da cui sono ricavati i valori dell'appendice.

Glossario del capitolo

Costante di equilibrio
il valore costante del rapporto della legge dell'azione di massa; K_c con le concentrazioni, K_p con le pressioni parziali. Dipende solo dalla temperatura.

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

Equilibrio chimico
stato di un sistema chiuso in cui la reazione diretta e quella inversa avvengono con la stessa velocità, così che le concentrazioni restano costanti.

Equilibrio di solubilità
equilibrio dinamico fra un solido ionico e i suoi ioni in una soluzione satura.

Equilibrio dinamico
equilibrio in cui due processi opposti continuano ad avvenire con la stessa velocità, senza effetto netto.

Equilibrio eterogeneo
equilibrio fra specie in fasi diverse; solidi e liquidi puri non compaiono nella costante.

Equilibrio omogeneo
equilibrio in cui tutte le specie si trovano nella stessa fase.

Legge dell'azione di massa
a temperatura costante, il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni di equilibrio dei prodotti e quello dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente, è costante (Guldberg e Waage, 1864).

Principio di Le Châtelier
un sistema in equilibrio sottoposto a una modifica evolve verso un nuovo equilibrio in modo da opporsi in parte alla modifica (1884).

Processo Haber–Bosch
sintesi industriale dell'ammoniaca da azoto e idrogeno, ad alta pressione, a 400–500 °C circa, con catalizzatore di ferro.

Prodotto di solubilità
costante K_{ps} dell'equilibrio di solubilità: prodotto delle concentrazioni degli ioni nella soluzione satura, ciascuna elevata al proprio coefficiente.

Quoziente di reazione
espressione con la forma della costante di equilibrio, calcolata con le concentrazioni di un istante qualsiasi; il confronto con K indica il verso della reazione.

Reazione diretta e inversa
la reazione scritta da sinistra a destra e quella da destra a sinistra di un'equazione reversibile.

Reazione reversibile
reazione che può avvenire nei due versi nelle stesse condizioni; si scrive con la doppia freccia $\rightleftarrows$.

Solubilità molare
quantità di soluto, in moli, contenuta in un litro di soluzione satura.

Tabella ICE
tabella con le concentrazioni iniziali, le loro variazioni espresse con un'incognita e le concentrazioni di equilibrio, usata per i calcoli sugli equilibri.

Soluzioni

1. A. Le concentrazioni restano costanti perché le due velocità sono uguali; la reazione non si ferma.

2. C. Ogni concentrazione è elevata al proprio coefficiente; i prodotti stanno al numeratore.

3. B. I solidi puri non compaiono nella costante.

4. D. K enorme: equilibrio tutto spostato verso i prodotti. K non dice nulla sulla velocità né sul segno di ΔH.

5. C. Per la reazione inversa $K' = 1/K = 1/50 = 0{,}020$.

6. A. Se $Q > K$ ci sono troppi prodotti: la reazione procede verso i reagenti; K non cambia.

7. D. Per una reazione esotermica K diminuisce con la temperatura, e l'equilibrio si sposta verso i reagenti.

8. B. A volume costante le pressioni parziali di N_2, H_2 e NH_3 non cambiano: Q resta uguale a K.

9. C. AgCl e $BaSO_4$ (tipo AB): $s = \sqrt{K_{ps}} = 1{,}33 \times 10^{-5}$ e $1{,}04 \times 10^{-5}$ mol/L; AgBr $7{,}31 \times 10^{-7}$ mol/L; CaF_2 (tipo AB_2): $s = (K_{ps}/4)^{1/3} = 2{,}05 \times 10^{-4}$ mol/L, la maggiore, pur avendo un K_{ps} più piccolo di AgCl e $BaSO_4$.

10. F. L'equilibrio è dinamico: diretta e inversa continuano con la stessa velocità.

11. V. K dipende solo dalla temperatura (le concentrazioni iniziali determinano le concentrazioni di equilibrio, non K).

12. F. Il solido non compare in $K_c = [CO_2]$: a temperatura costante la pressione di CO_2 resta la stessa.

13. F. Il catalizzatore fa raggiungere più in fretta lo stesso equilibrio; non cambia né la composizione di equilibrio né K.

14. V. $\Delta n = 2 - 2 = 0$, quindi $K_p = K_c(RT)^0 = K_c$.

15. a) $K_c = [NO]^2/([N_2][O_2])$; $K_p = P_{NO}{}^2/(P_{N_2}P_{O_2})$. b) $K_c = [PCl_3][Cl_2]/[PCl_5]$; $K_p = P_{PCl_3}P_{Cl_2}/P_{PCl_5}$. c) $K_c = [CO_2]^3/[CO]^3$; $K_p = P_{CO_2}{}^3/P_{CO}{}^3$ (Fe_2O_3 e Fe solidi non compaiono). d) $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$; nessuna K_p perché non ci sono gas.

16. a) $K' = 1/(5{,}4 \times 10^5) = 1{,}9 \times 10^{-6}$. b) Coefficienti dimezzati: $K' = (5{,}4 \times 10^5)^{1/2} = 7{,}3 \times 10^2$.

17. $K_c = 0{,}16^2/(0{,}040^2 \cdot 0{,}020) = 0{,}0256/(3{,}2 \times 10^{-5}) = 8{,}0 \times 10^2$. $\Delta n = 2 - 3 = -1$, quindi $K_p = K_c(RT)^{-1} = 800/(0{,}083\,14 \cdot 1000) = 9{,}6$.

18. a) $Q = 0{,}10^2/(0{,}010 \cdot 0{,}010) = 1{,}0 \times 10^2 > 50$: procede verso sinistra (si decompone HI). b) $Q = 0{,}20^2/(0{,}050 \cdot 0{,}020) = 40 < 50$: procede verso destra. c) $Q = 0{,}10^2/(0{,}010 \cdot 0{,}020) = 50 = K$: è in equilibrio.

19. $[PCl_5]_{iniziale} = 0{,}200/2{,}00 = 0{,}100$ mol/L. Iniziale: 0,100 | 0 | 0; variazione: $-x$ | $+x$ | $+x$; equilibrio: $0{,}100 - x$ | x | x. Con $x = 0{,}0400$: $[PCl_5] = 0{,}0600$, $[PCl_3] = [Cl_2] = 0{,}0400$ mol/L. $K_c = 0{,}0400^2/0{,}0600 = 2{,}67 \times 10^{-2}$.

20. $4{,}0 = x^2/[(0{,}100 - x)(0{,}200 - x)] \rightarrow 3x^2 - 1{,}2x + 0{,}080 = 0 \rightarrow x = 0{,}0845$ (l'altra soluzione, 0,315, darebbe concentrazioni negative). Equilibrio: $[CO] = 0{,}015$ mol/L, $[H_2O] = 0{,}115$ mol/L, $[CO_2] = [H_2] = 0{,}085$ mol/L. CO trasformato: 0,0845/0,100 ≈ 85 %. Verifica: $0{,}0845^2/(0{,}0155 \cdot 0{,}1155) \approx 4{,}0$.

21. $\Delta H^\circ = 2(-395{,}7) - 2(-296{,}8) - 0 = -197{,}8$ kJ (esotermica; 3 moli di gas → 2). a) aumenta; b) aumenta (l'equilibrio si sposta a destra); c) aumenta (verso il lato con meno moli di gas); d) diminuisce; e) nessun effetto sulla quantità all'equilibrio, che si raggiunge prima; f) nessun effetto. K cambia solo nel caso d), e diminuisce.

22. $BaSO_4$: $s = \sqrt{(1{,}08 \times 10^{-10})} = 1{,}04 \times 10^{-5}$ mol/L; × 233,4 g/mol = $2{,}43 \times 10^{-3}$ g/L. PbI_2: $4s^3 = 9{,}8 \times 10^{-9} \rightarrow s = 1{,}3 \times 10^{-3}$ mol/L; × 461,0 g/mol = 0,62 g/L.

23. $Ag_2SO_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + SO_4{}^{2-}$: $[Ag^+] = 2s$, $[SO_4{}^{2-}] = s$; $K_{ps} = 4s^3 = 4 \cdot (1{,}4 \times 10^{-2})^3 = 1{,}1 \times 10^{-5}$.

24. a) Dopo il mescolamento (200,0 mL) $[Ag^+] = [Cl^-] = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L; $Q = 1{,}0 \times 10^{-8} > 1{,}77 \times 10^{-10}$: sì, precipita AgCl. b) $s \cdot 0{,}050 = 1{,}77 \times 10^{-10} \rightarrow s = 3{,}5 \times 10^{-9}$

mol/L, circa 3800 volte meno di $1{,}33 \times 10^{-5}$ mol/L in acqua pura (effetto dello ione comune).

25. a) Dopo circa 20–30 min le curve diventano orizzontali. b) $[H_2] = [I_2] \approx 0{,}022$ mol/L, $[HI] \approx 0{,}156$ mol/L; $K_c \approx 0{,}156^2/0{,}022^2 \approx 50$. c) 0,200 mol/L di HI contengono gli stessi atomi di 0,100 mol/L di H_2 e 0,100 mol/L di I_2; alla stessa temperatura e nello stesso volume l'equilibrio è lo stesso, da qualunque lato si parta.

26. a) Circa 36 %. b) Circa 53 %. c) A 200 °C la reazione è troppo lenta, anche con il catalizzatore: la resa all'equilibrio sarebbe alta, ma l'equilibrio si raggiungerebbe in tempi troppo lunghi; la temperatura di lavoro è un compromesso fra resa e velocità. d) Pressioni più alte richiedono impianti più robusti e costosi e consumano più energia per la compressione; il guadagno di resa non lo giustifica, e aumentano i rischi.

27. a) L'idrogeno viene aggiunto dall'esterno in un istante; le altre concentrazioni cambiano solo per effetto della reazione, che richiede tempo. b) $Q = 0{,}1559^2/(0{,}0721 \cdot 0{,}0221) = 15{,}3 < 50$: il sistema procede verso destra. c) Nel nuovo equilibrio $[H_2] = 0{,}0606$ (più alta di 0,0221), $[HI] = 0{,}1789$ (più alta), $[I_2] = 0{,}0106$ mol/L (più bassa). d) Sì: il sistema consuma una parte dell'idrogeno aggiunto (che passa da 0,0721 a 0,0606 mol/L), opponendosi in parte alla modifica; $K_c = 0{,}1789^2/(0{,}0606 \cdot 0{,}0106) \approx 50$ resta invariata.

28. Traccia: variabile indipendente la temperatura (per esempio bagni a 5, 20, 40, 60 °C); variabile dipendente l'intensità del colore rosso, confrontata su sfondo bianco con una provetta di riferimento a temperatura ambiente o, meglio, misurata con un colorimetro; da tenere costanti le concentrazioni, i volumi, il tipo di provetta e il tempo di permanenza nel bagno (almeno 5 minuti). Controllo: la provetta che resta a temperatura ambiente; verificare anche che il colore torni quello iniziale riportando le provette a temperatura ambiente (reversibilità). Se il colore si schiarisce scaldando, K diminuisce con T e la reazione è esotermica. Sicurezza: occhiali e guanti, niente acidi a contatto con il KSCN, bagno non bollente, rifiuti raccolti.

29. Traccia: nel suolo l'attività biologica produce molto CO_2, che si scioglie nell'acqua: aumentando $[CO_2]$ l'equilibrio si sposta verso destra e il calcare si scioglie, scavando cavità. Nella grotta l'aria contiene meno CO_2: la goccia ne perde, l'equilibrio si sposta verso sinistra e $CaCO_3$ si deposita (stalattiti e stalagmiti). Più CO_2 nell'atmosfera significa più CO_2 disciolto nelle acque superficiali e nei mari: l'equilibrio favorisce la dissoluzione del carbonato di calcio, che diventa più difficile da costruire e conservare per gli organismi con conchiglie e scheletri calcarei.

30. Traccia: la conoscenza dell'equilibrio dell'ammoniaca è la stessa, sia che serva a produrre fertilizzanti sia che serva a produrre esplosivi; in questo senso il sapere non sceglie da solo i suoi usi. Ma Haber non si limitò a scoprire: scelse di dirigere la guerra chimica, una decisione personale che non era implicita nella sua scienza. Un buon testo distingue fra conoscenza e applicazioni, riconosce la responsabilità individuale dello scienziato e il ruolo della società (leggi, trattati internazionali sulle armi chimiche, etica della ricerca), e cita i benefici del processo (fertilizzanti, sicurezza alimentare) senza usarli per assolvere l'uso bellico.

31. $\Delta H° = -197{,}8$ kJ; $\Delta S° = 2 \cdot 256{,}8 - 2 \cdot 248{,}2 - 205{,}2 = -188{,}0$ J/K; $\Delta G° = -197{,}8 - 298 \cdot (-0{,}1880) = -141{,}8$ kJ (con $T = 298{,}15$ K: −141,7 kJ). $\ln K = 141\,750/(8{,}314 \cdot 298{,}15) = 57{,}2 \rightarrow K \approx 7 \times 10^{24}$, in accordo con la Tabella 3.1 ($6{,}8 \times 10^{24}$).

32. a) $\Delta G = -32{,}7 + 8{,}314 \times 10^{-3} \cdot 298{,}15 \cdot \ln(1{,}0 \times 10^3) = -32{,}7 + 17{,}1 = -15{,}6$ kJ < 0: la reazione procede verso destra, si forma ammoniaca ($Q < K$). b) $\Delta G = 0$ quando $Q = K = e^{32\,700/(8{,}314 \cdot 298{,}15)} \approx 5 \times 10^5$.