

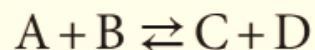
Unità didattica 3.2

equilibrio chimico

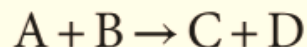
- Equilibrio chimico. Reazioni reversibili ed irreversibili. Costante di equilibrio e legge d'azione di massa. Variazione di energia libera e equilibrio di reazione.
- Differenza tra equilibrio chimico e stato stazionario. Principio dell'equilibrio mobile. Il quoziente di reazione. Effetto della temperatura sulla costante di equilibrio. Equilibri multipli. Equilibri eterogenei solido-liquido. Prodotto di solubilità, effetto dello ione in comune.
- Rilevanza degli equilibri chimici nei processi biologici.

EQUILIBRIO CHIMICO

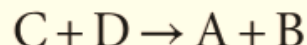
Consideriamo una reazione generica reversibile



Potremo dire che, oltre alla reazione



esiste anche la reazione



quindi dovremo considerare le velocità di entrambe le reazioni:

$$v_1 = k_1 [A] [B] \quad v_2 = k_2 [C] [D]$$

Molte reazioni chimiche sono reversibili:
i prodotti di una reazione possono a loro volta reagire per formare nuovamente i reagenti.

EQUILIBRIO DINAMICO

EQUILIBRIO DINAMICO

La **condizione di equilibrio** si manifesta sempre quando $v_1 = v_2$, per cui:

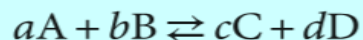
$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$$

Allora, portando tutte le costanti cinetiche nel membro di sinistra, e tutte le concentrazioni nel membro di destra, avremo:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_{eq}$$

dove K_{eq} , chiamata **costante di equilibrio della reazione**, è il rapporto tra le due costanti di velocità delle reazioni diretta e inversa, k_1 e k_2 .

Nel caso più generale di una reazione del tipo



dove a , b , c e d sono i coefficienti stechiometrici, la costante di equilibrio sarà:

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

LEGGE DI AZIONE DI MASSA

in una reazione all'equilibrio, il prodotto tra le concentrazioni dei prodotti, diviso per il prodotto tra le concentrazioni dei reagenti, ciascuna elevata a un esponente pari al proprio coefficiente stechiometrico, è costante a temperatura costante.

NB: *gli esponenti che compaiono nella legge di azione di massa sono i coefficienti stechiometrici.*

COSTANTE DI EQUILIBRIO

All'equilibrio ΔG , la differenza di energia libera tra reagenti e prodotti, è uguale a zero.

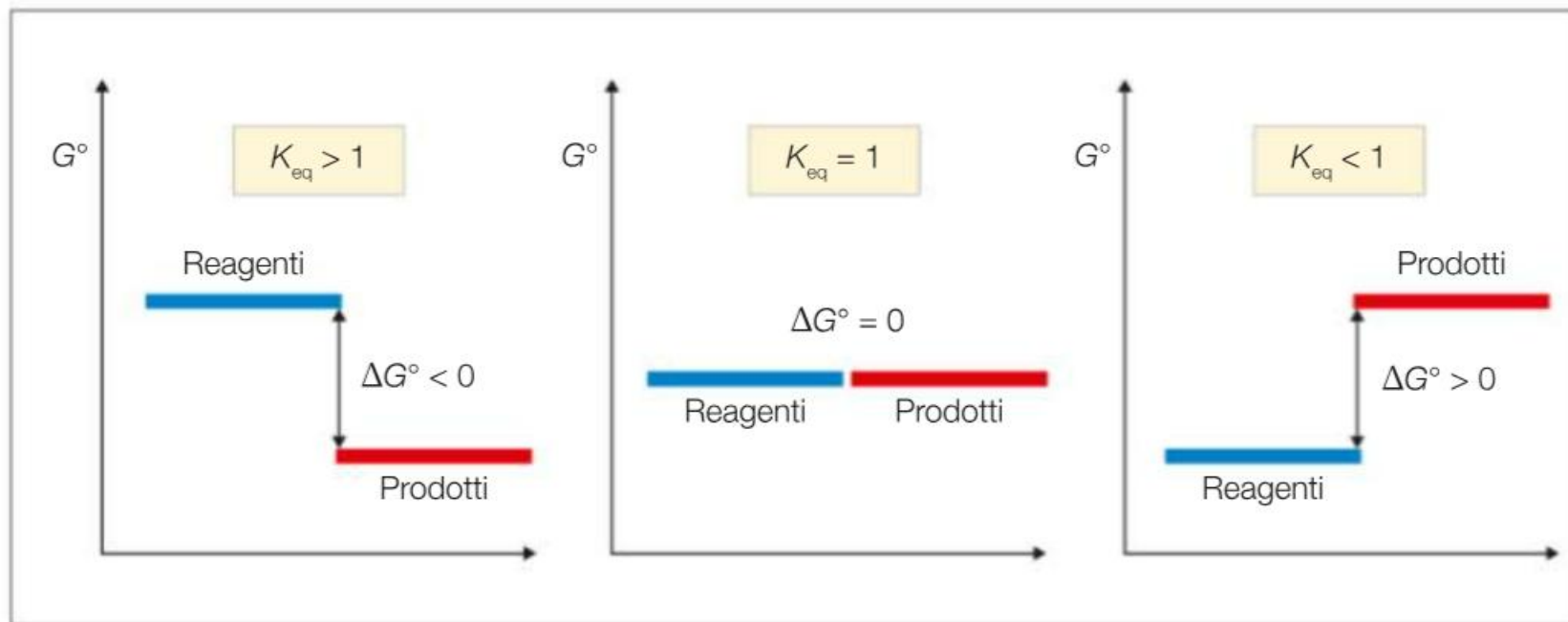
$$G = G^\circ + RT \cdot \ln a \quad \text{per una generica sostanza } A \text{ in soluzione, a corrisponde alla concentrazione molare della sostanza stessa, } [A]. \quad \longrightarrow \quad G = G^\circ + RT \cdot \ln[A]$$

$$G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}} = 0 \quad \longrightarrow \quad G_{\text{prodotti}}^\circ - G_{\text{reagenti}}^\circ + RT \cdot \ln[\text{prodotti}] - RT \cdot \ln[\text{reagenti}] = 0$$

Ricordando che la differenza tra logaritmi è uguale al logaritmo del rapporto tra gli argomenti, e indicando con ΔG° la differenza di energia libera standard ($G_{\text{prodotti}}^\circ - G_{\text{reagenti}}^\circ$), avremo:

$$\Delta G^\circ + RT \cdot \ln \frac{[\text{prodotti}]}{[\text{reagenti}]} = 0$$

$$RT \cdot \ln K_{\text{eq}} = -\Delta G^\circ$$



- se $\Delta G^\circ < 0$, allora $K_{eq} > 1$; in questo caso all'equilibrio sono favoriti i prodotti;
- se $\Delta G^\circ = 0$, allora $K_{eq} = 1$; in questo caso nessuna delle due specie è favorita;
- se $\Delta G^\circ > 0$, allora $K_{eq} < 1$; ciò significa che all'equilibrio sono favoriti i reagenti.

Poiché la costante di equilibrio dipende solo dalla differenza di energia libera standard tra reagenti e prodotti, ΔG° , la presenza di catalizzatori non modifica la costante di equilibrio.

Se il sistema non è all'equilibrio, definiamo **quoziente di reazione**, Q , il rapporto [prodotti]/[reagenti], dove le concentrazioni sono elevate a esponenti pari ai coefficienti di reazione; in generale, l'espressione di Q ha la stessa forma dell'espressione di K_{eq} , ma le attività (le concentrazioni) si riferiscono a un momento qualsiasi della reazione.

Utilizzando Q , potremo dire che:

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

Da questa relazione si ricava che:

- se $Q > K_{eq}$, allora $\Delta G > 0$;
- se $Q = K_{eq}$, allora $\Delta G = 0$;
- se $Q < K_{eq}$, allora $\Delta G < 0$.

Il principio dell'equilibrio mobile (il principio di Le Chatelier)

Un sistema all'equilibrio reagisce a ogni perturbazione producendo un effetto contrario a ciò che ha turbato l'equilibrio.

Ogni perturbazione che porta il sistema a non essere più in equilibrio produce un aumento o una diminuzione delle concentrazioni di reagenti e prodotti, fino a ottenere una *nuova condizione di equilibrio* (uno “spostamento dell'equilibrio”), in cui le singole concentrazioni saranno differenti da quelle di partenza, e tuttavia **il loro rapporto, espresso dalla costante di equilibrio, sarà invariato.**

Tabella 8.1 Effetto della variazione delle concentrazioni sull'equilibrio.

Aumentando la concentrazione dei reagenti [A] e/o [B]	l'equilibrio si sposta a destra
Aumentando la concentrazione dei prodotti [C] e/o [D]	l'equilibrio si sposta a sinistra
Diminuendo la concentrazione dei reagenti [A] e/o [B]	l'equilibrio si sposta a sinistra
Diminuendo la concentrazione dei prodotti [C] e/o [D]	l'equilibrio si sposta a destra

Effetto della temperatura sulla costante di equilibrio

Figura 8.13 Energia di attivazione nelle reazioni endotermiche ed esotermiche.

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{(E_2^\# - E_1^\#)/RT}$$

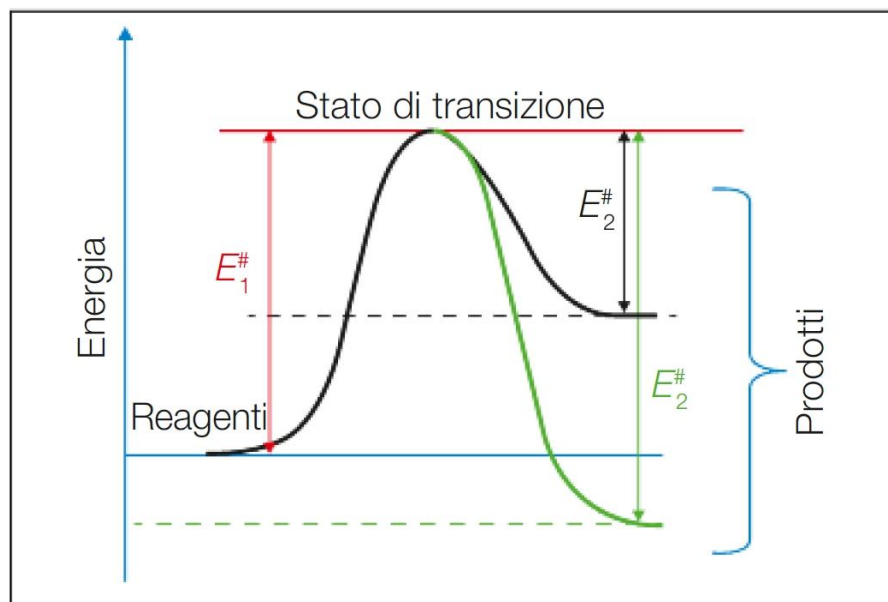


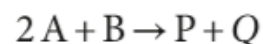
Tabella 8.2 Spostamento dell'equilibrio e variazioni di temperatura.

Aumentando la temperatura	l'equilibrio si sposta a destra nelle reazioni endotermiche
	l'equilibrio si sposta a sinistra nelle reazioni esotermiche
Diminuendo la temperatura	l'equilibrio si sposta a sinistra nelle reazioni endotermiche
	l'equilibrio si sposta a destra nelle reazioni esotermiche

Equilibri multipli

la costante di equilibrio della reazione complessiva è il prodotto tra le costanti di equilibrio dei singoli stadi.

In generale:



dove gli stadi della reazione sono:

- stadio 1 $A + B \rightleftharpoons X$ $K_1 = \frac{[X]}{[A][B]}$
- stadio 2 $X \rightleftharpoons Y$ $K_2 = \frac{[Y]}{[X]}$
- stadio 3 $Y + A \rightleftharpoons P + Q$ $K_3 = \frac{[P][Q]}{[Y][A]}$

La costante di equilibrio della reazione sarà data dal prodotto delle tre costanti:

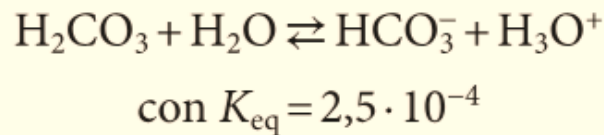
$$\begin{aligned} K_{eq} &= K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{[X]}{[A][B]} \cdot \frac{[Y]}{[X]} \cdot \frac{[P][Q]}{[Y][A]} = \\ &= \frac{[P][Q]}{[A]^2[B]} \end{aligned}$$

Esempio:

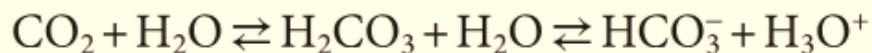
Per esempio, in acqua CO_2 reagisce formando acido carbonico:



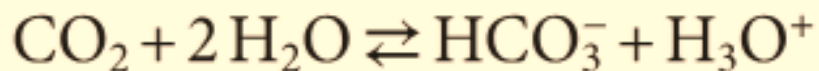
meno dello 0,2% del CO_2 disciolto è presente sotto forma di acido carbonico. L'acido carbonico a sua volta si dissocia secondo la reazione:



Abbiamo quindi un equilibrio multiplo:



In soluzione la concentrazione di H_2CO_3 sarà assolutamente trascurabile rispetto alla concentrazione di CO_2 e le specie chimiche più rappresentate sono CO_2 e HCO_3^-



La costante di equilibrio della reazione complessiva è data, dal prodotto tra le due costanti di equilibrio che descrivono i singoli passaggi:

$$K_{\text{eq}} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{H}_2\text{O}]} =$$
$$= \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]} = 4,2 \cdot 10^{-7}$$

Equilibri eterogenei

- Quando in una reazione reagenti e prodotti sono presenti in diverse fasi fisiche (solido, liquido, soluzione, gas) si parla di **equilibri eterogenei**. Anche questi equilibri sono soggetti alla legge di azione di massa: la misura della concentrazione da utilizzare dipende dalla fase chimica in cui si trova la sostanza.
- La concentrazione molare si usa per le soluzioni diluite, mentre per solidi e liquidi si usa la frazione molare e per i gas la pressione parziale.

Per esempio, se consideriamo l'equilibrio liquido-vapore come un comune equilibrio chimico, possiamo scrivere l'espressione della K_{eq} :

$$K_{eq} = \frac{P_{vap} \text{ (concentrazione del vapore)}}{\chi_{liq} \text{ (concentrazione del liquido)}}$$

Se il liquido è puro, la sua frazione molare è $\chi = 1$, quindi la **costante di equilibrio è la pressione di vapore saturo** del liquido puro, cioè $K_{eq} = P_{vap}^{\circ}$.

Se il liquido non è puro, la sua frazione molare è $\chi < 1$ e la pressione di vapore all'equilibrio deve diminuire per mantenere costante il rapporto tra le concentrazioni di vapore e liquido; avremo quindi la **legge di Raoult**:

$$K_{\text{eq}} \cdot \chi = P_{\text{vap}}^{\circ} \cdot \chi = P_{\text{vap}}$$

Anche la legge di Henry, che descrive la solubilità dei gas nei liquidi, è un caso di equilibrio chimico, in cui il coefficiente di solubilità altro non è che una costante di equilibrio. Infatti si ha:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{gas}](\text{concentrazione del gas in soluzione})}{P_{\text{gas}}(\text{pressione parziale del gas})}$$

da cui si ricava facilmente che

$$[\text{gas}] = K_{\text{eq}} \cdot P_{\text{gas}}$$

cioè la solubilità di un gas è proporzionale alla sua pressione parziale.

STATO STAZIONARIO

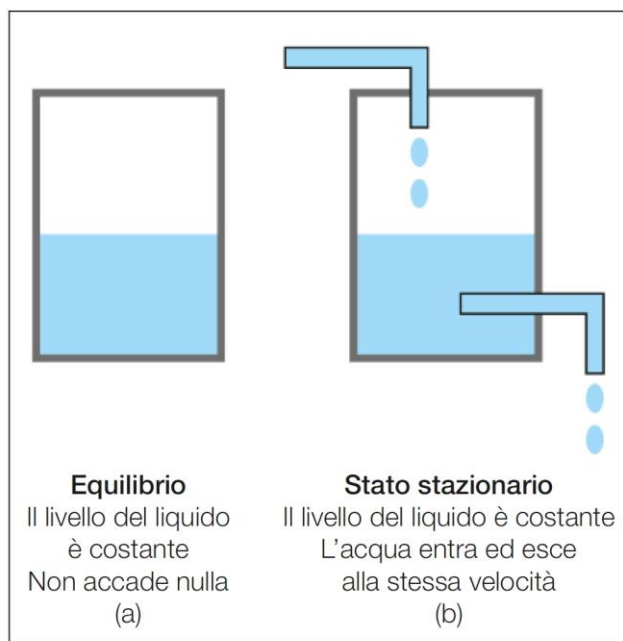
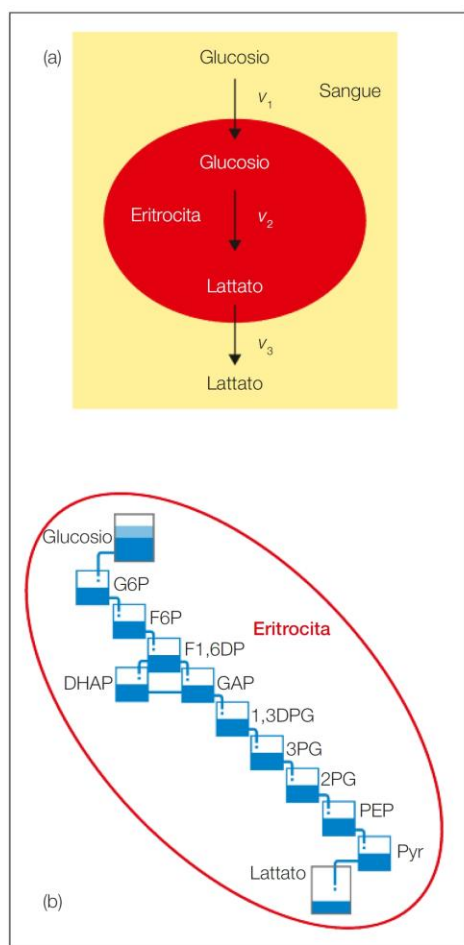


Figura 8.14 Differenze tra equilibrio e stato stazionario. (a) Condizione di equilibrio, in cui la velocità con cui si formano i prodotti è uguale alla velocità con cui si formano i reagenti: pertanto, la quantità di liquido che evapora è la stessa che condensa, restando così costante il livello del liquido. (b) Condizione di stato stazionario, in cui la velocità del liquido che entra nel recipiente è uguale alla velocità del liquido che esce.

Quando un sistema ha raggiunto l'equilibrio, le reazioni continuano ad avvenire, ma non si ha né consumo né liberazione di energia. La concentrazione di reagenti e prodotti *viene mantenuta costante da due reazioni opposte*, in cui l'energia prodotta è uguale all'energia assorbita: il bilancio energetico è zero.

Quando un sistema è in uno stato stazionario, invece, la concentrazione di una sostanza è *mantenuta costante da due differenti reazioni*: una che la sintetizza, e una che la consuma, ed entrambe avvengono con liberazione di energia.

Figura 8.15 Catabolismo anaerobico del glucosio nell'eritrocita. (a) Il glucosio dal sangue entra nell'eritrocita, viene trasformato in piruvato e quindi in lattato, che a sua volta viene rilasciato nel sangue. (b) Il glucosio viene trasformato in lattato attraverso i dieci passaggi della glicolisi, più una reazione finale che converte il piruvato in lattato. Gli intermedi della reazione sono: G6P, glucosio 6-fosfato; F6P, fruttosio 6-fosfato; DHAP, diidrossi acetone fosfato; GAP, gliceraldeide 3-fosfato; 1,3DPG, 1,3 bisfosfoglicerato; 3PG, 3-fosfoglicerato; 2PG, 2-fosfoglicerato; PEP, fosfoenolpiruvato; Pyr, piruvato



Gli intermedi della glicolisi hanno una concentrazione costante, che non dipende dalle costanti di equilibrio delle singole reazioni, ma dalla velocità con cui gli intermedi vengono formati e da quella con cui vengono ulteriormente trasformati: tali intermedi sono quindi in stato stazionario, cioè vengono formati e trasformati alla stessa velocità (Figura 8.15b).

PRODOTTO DI SOLUBILITA', EFFETTO DELLO IONE IN COMUNE

Si definisce **solubilità** di una sostanza in un solvente la massima quantità di soluto che si scioglie in una data quantità di solvente, ovvero la **massima concentrazione possibile di soluto in un determinato solvente**.

Una soluzione si dice **satura** quando ha raggiunto la massima concentrazione di soluto che può contenere. Aggiungendo ulteriore soluto a una soluzione satura, l'eccesso di soluto tenderà a separarsi dalla soluzione costituendo una fase separata, il cosiddetto *corpo di fondo*, instaurando così un equilibrio eterogeneo.

In una soluzione satura:

$$K_{eq} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB_{solido}]}$$

$$K_{eq} = [A^+][B^-]$$

in una soluzione satura di un sale in equilibrio con il solido indisciolto, **il prodotto tra le concentrazioni degli ioni in soluzione è costante**; questa costante è detta **prodotto di solubilità, K_{ps}** . Poiché K_{ps} è una costante di equilibrio, il suo valore, come per tutte le altre costanti di equilibrio, dipende dalla temperatura e dalla pressione.

Possiamo pertanto dire che per un sale generico AB che in soluzione forma ioni A^{n+} e altrettanti ioni B^{n-} , si possono verificare tre possibili situazioni:

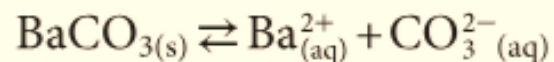
- se $[A^{n+}] [B^{n-}] < K_{ps}$, la soluzione non è satura;
- se $[A^{n+}] [B^{n-}] = K_{ps}$, la soluzione è satura;
- se $[A^{n+}] [B^{n-}] > K_{ps}$, la soluzione è sovrassatura.

In generale, i principali fattori che possono influenzare la solubilità di un sale sono:

- ❑ il pH della soluzione
- ❑ l'effetto dello ione comune.

Esempio di un sale poco solubile:

pH della soluzione. In questo esempio, essendo CO_3^{2-} lo ione che si ottiene per dissociazione dell'acido carbonico, la sua concentrazione sarà influenzata dal pH della soluzione. Se la soluzione è basica, CO_3^{2-} rimane inalterato, mentre se la soluzione è acida, CO_3^{2-} , essendo la base coniugata di un acido debole, leggerà gli idrogenioni trasformandosi in bicarbonato e poi in CO_2 e acqua. In questo modo lo ione CO_3^{2-} viene sottratto dalla soluzione e, per il principio dell'equilibrio mobile, altro BaCO_3 si scioglierà per rispettare l'equilibrio definito dalla K_{ps} . Quindi la solubilità del carbonato di bario è diversa a seconda del pH della soluzione, mentre il prodotto di solubilità, che è una costante di equilibrio, rimarrà sempre uguale.

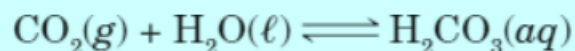


$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

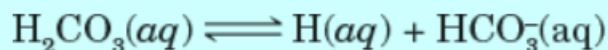
Effetto dello ione comune. Se alla soluzione satura di BaCO_3 aggiungiamo un sale di bario molto solubile, come BaCl_2 , la concentrazione degli ioni Ba^{2+} aumenta: per il principio dell'equilibrio mobile, l'equilibrio si sposta verso la forma indissociata di BaCO_3 , facendo aumentare la quantità di corpo di fondo. In questo modo, la diminuzione dello ione CO_3^{2-} compensa l'aumento di ioni Ba^{2+} in modo che il prodotto di solubilità sia rispettato. La presenza di un sale molto solubile (nell'esempio, BaCl_2) *con uno ione in comune con il sale poco solubile fa diminuire la solubilità*: questo fenomeno va sotto il nome di *effetto dello ione comune*.

Rilevanza degli equilibri chimici nei processi biologici

Uno dei principali esempi riguarda l'**equilibrio tra CO_2 , H_2CO_3 e HCO^- nel sangue umano**, che è determinante per il mantenimento del pH fisiologico. L'anidride carbonica, prodotta come scarto del metabolismo cellulare, si dissolve nel plasma sanguigno reagendo con l'acqua per formare acido carbonico:



L'acido carbonico si dissocia poi parzialmente in ioni idrogeno e ioni bicarbonato:



Questi due equilibri accoppiati consentono al sistema ematico di tamponare le variazioni di pH: un aumento di CO_2 provoca un aumento di H^+ e quindi una diminuzione del pH; viceversa, una riduzione della CO_2 determina un aumento del pH. Questo sistema tampone viene modulato anche dall'intervento dei polmoni e dei reni, che regolano rispettivamente la concentrazione di CO_2 e HCO_3^- , mantenendo l'equilibrio chimico in condizioni fisiologiche.

Un esempio di applicazione di equilibrio chimico che viene influenzato dalla concentrazione (pressione parziale nel caso di gas) di uno dei componenti dell'equilibrio stesso è l'**interazione emoglobina-ossigeno** (che produce l'ossiemoglobina) **all'interno del corpo umano**. L'emoglobina è una proteina che, tra le varie funzioni, ha anche quella di legare l'ossigeno e trasportarlo ai vari tessuti. Il legame tra emoglobina e O_2 che produce l'ossiemoglobina è facilmente reversibile, e ciò fa sì che l'ossigeno, catturato all'interno dei capillari polmonari dove la sua pressione parziale è elevata, possa staccarsi nei tessuti dove la sua pressione parziale è bassa.

