

UNITATEA DE ÎNVĂȚARE ECHILIBRU CHIMIC

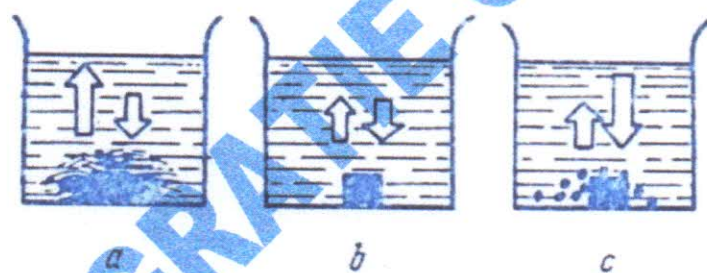
CONCEPTUL DE ECHILIBRU.

PROPRIETĂȚILE SISTEMELOR ÎN ECHILIBRU

Un sistem (un ansamblu de substanțe care reacționează sau nu între ele) se află într-o stare de echilibru dacă temperatura este aceeași în toate punctele sistemului, presiunea este constantă în sistem, iar compoziția sistemului nu variază în timp.

În funcție de natura proceselor care conduc la starea de echilibru, distingem echilibre fizice și echilibre chimice, după cum substanțele care intră în compoziția sistemului pot sau nu să reacționeze între ele în condițiile date.

Ne imaginăm că într-un vas în care se află apă se introduce o cantitate oarecare de azotat de sodiu. Agitând soluția, se constată că azotatul de sodiu se dizolvă (figura 1a) săgeata mare indicând sensul dizolvării, iar dacă acesta a fost luat în cantitate mai mare, o parte va rămâne în fază solidă (figura 1c). După un timp suficient de îndelungat se constată că dacă se mențin neschimbate condițiile exterioare, starea sistemului rămâne neschimbată (figura 1b). În această stare, cantitatea de azotat de sodiu solid rămâne constantă, deoarece viteza de dizolvare este egală cu viteza de cristalizare a acestuia în soluție saturată, ceea ce arată că s-a realizat starea de echilibru dintre faza solidă și soluție.



a — soluție nesaturată ; b — soluție saturată ; c — soluție suprasaturată.

Figura 1

Deci starea de echilibru este rezultatul a două procese care se desfășoară cu viteze egale, dar în sensuri opuse. Această proprietate subliniază caracterul *dinamic* al stării de echilibru.

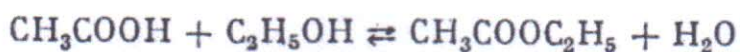
Pentru a demonstra faptul că acest echilibru este *stabil*, se variază temperatura sistemului. Se va observa că la ridicarea temperaturii se va dizolva o cantitate suplimentară de azotat de sodiu. Dacă acțiunea factorului perturbator (temperatura) încetează, iar temperatura este adusă la valoarea inițială se constată că sistemul revine la starea de echilibru anterioară. Dacă se coboară temperatura, o parte din azotatul de

sodiu recrystalizează din soluție. Toate aceste procese demonstrează, pe lângă stabilitate, și o altă proprietate a sistemului în echilibru – *mobilitatea*.

Cazul prezentat constituie un exemplu de echilibru fizic, deoarece se realizează și se menține în urma a două procese fizice antagonice: procesul de dizolvare a unui solid și de recrystalizare a acestuia din soluție. În general, în toate sistemele în care au loc fenomene ca: topirea, dizolvarea, vaporizarea, transformarea alotropică se pot stabili echilibre fizice.

În lecțiile de chimie se fac referiri cu precădere la echilibrele chimice care se pot stabili în procese chimice.

De exemplu se examinează o reacție în urma căreia se realizează o stare de echilibru chimic, și anume reacția de esterificare dintre acidul acetic și alcoolul etilic :



Amestecând un mol de acid acetic cu un mol de alcool etilic la o temperatură constantă de 100°C se obțin datele din tabelul următor, t reprezentând timpul, iar x numărul de moli de ester formați sau de acid transformați.

t	4 h	15 h	32 h	6 zile	15 zile
x	0,26	0,48	0,56	0,65	0,66

Reprezentând grafic variația lui x în funcție de t , se obține curba a din figura 2.

Urmărind reacția de hidroliză a acetatului de etil, reprezentată prin ecuația de mai jos pornind de la 1 mol de acetat de etil, se poate reprezenta grafic scăderea numărului de moli ai acestuia, curba b din figura 2.

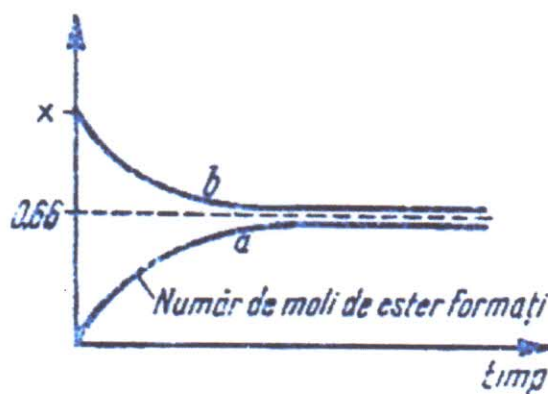
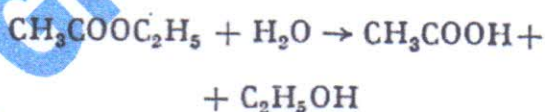
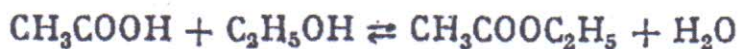
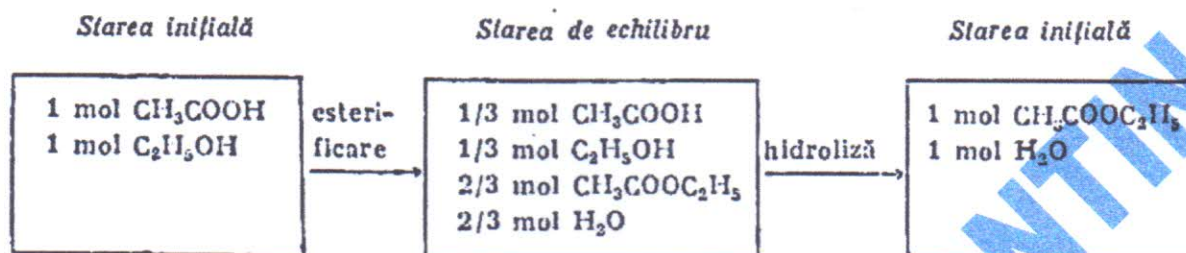


Figura 2

Deci, reacția de esterificare și de hidroliză sunt procese reversibile, în urma cărora se realizează o stare de echilibru. Aceste procese pot fi reprezentate prin reacția:



Procesele care au avut loc pot fi schematizate astfel:



Se constată că la echilibru, sistemul are o compoziție constantă, independentă de natura stărilor inițiale.

Constanța compoziției unui sistem nu constituie o dovadă suficientă pentru a afirma că acesta se află în starea de echilibru stabil, deoarece această condiție este îndeplinită și de echilibrul metastabil sau fals. Astfel, se consideră un recipient aflat la temperatura camerei, în care s-au introdus doi moli de hidrogen și un mol de oxigen.

Compoziția amestecului nu se schimbă în timp, deoarece, la această temperatură, hidrogenul și oxigenul nu reacționează. Dacă se perturbă starea sistemului prin acțiunea unui arc electric sau se introduce un catalizator se constată că se va produce o reacție chimică având ca rezultat formarea apei. După înlăturarea factorului perturbator, sistemul nu mai revine la starea inițială, ca în cazul echilibrului stabil, prin urmare la temperatura camerei amestecul de hidrogen și oxigen se află în echilibru metastabil.

În concluzie, orice sistem în echilibru, atât fizic cât și chimic, se caracterizează prin proprietățile :

- este *stabil* dacă se mențin constante condițiile exterioare ;
- prezintă *mobilitate*, adică revine spontan la starea inițială, când încetează acțiunea exterioară, perturbatoare ;
- este rezultatul a două procese care se desfășoară cu viteze egale dar în sensuri opuse.

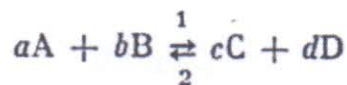
Această proprietate subliniază caracterul *dinamic* al stării de echilibru și dă posibilitatea realizării echilibrului din două sensuri opuse.

LEGEA ACȚIUNII MASELOR (LEGEA ECHILIBRULUI CHIMIC)

În 1862, Berthelot, studiind reacția de esterificare dintre acidul acetic și alcoolul etilic, a constatat influența variației concentrațiilor reactanților asupra echilibrului. Aceasta a permis ca în 1867 Guldberg și Waage să stabilească legea acțiunii maseilor:

Raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților este o constantă.

Astfel, pentru o reacție de tipul:

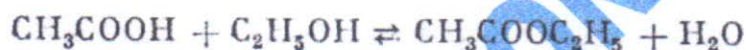


se poate scrie expresia constantei de echilibru:

$$K_c = \frac{[C]^{n_c}[D]^{n_d}}{[A]^{n_a}[B]^{n_b}}$$

unde [A], [B], [C], [D] reprezintă concentrațiile substanțelor exprimate în mol/l, iar n_a , n_b , n_c și n_d sunt ordinele de reacție.

Astfel, pentru reacția de esterificare



expresia constantei de echilibru este:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Legea acțiunii maseilor poate fi dedusă folosind proprietatea potrivit căreia echilibrul chimic este dinamic și se caracterizează prin egalitatea vitezelor reacțiilor directe și inverse. S-a stabilit în lecțiile referitoare la viteza de reacție că aceasta este egală cu produsul concentrațiilor reactanților ridicați la puteri numerice egale cu coeficienții lor stoechiometrici.

Astfel, viteza reacției directe, v_1 , respectiv a reacției inverse, v_2 , se exprimă prin relațiile :

$$v_1 = k_1[A]^{n_a}[B]^{n_b}$$

$$v_2 = k_2[C]^{n_c}[D]^{n_d}$$

unde k_1 și k_2 reprezintă constantele de viteză. La echilibru vitezele sunt egale:

$$v_1 = v_2$$

$$k_1[A]^{n_a}[B]^{n_b} = k_2[C]^{n_c}[D]^{n_d}$$

De aici rezultă:

$$\frac{[C]^{n_c}[D]^{n_d}}{[A]^{n_a}[B]^{n_b}} = \frac{k_1}{k_2} = K_c.$$

Din relația de mai sus se vede că raportul constantelor de viteză este egal cu constanta de echilibru K_c a sistemului.

Această metodă de calcul a constantei de echilibru nu poate fi aplicată decât în cazul reacțiilor simple, deoarece numai pentru acestea puterile concentrațiilor care intervin în ecuația vitezei procesului direct și invers sunt numeric egale cu coeficienții stoichiometrici ai reactanților, respectiv produșilor.

Compoziția sistemului în echilibru se poate exprima nu numai în funcție de concentrație ci și în funcție de presiune sau de fracții molare. Dacă reacția are loc între substanțe în stare gazoasă se calculează constanta în funcție de presiunile parțiale K_p , ea fiind egală cu

$$K_p = \frac{P_C^{n_c} \cdot P_D^{n_d}}{P_A^{n_a} \cdot P_B^{n_b}}$$

unde P_C, P_D sunt presiunile parțiale ale produșilor de reacție iar P_A, P_B , ale reactanților.

FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ ECHILIBRUL CHIMIC. PRINCIPIUL LUI LE CHÂTELIER

S-a observat până acum că echilibrul chimic este o stare care se menține constantă atâta timp cât nu variază condițiile de reacție.

La variația unui parametru, ca spre exemplu temperatură, presiune, concentrație, are loc imediat o variație a compoziției sistemului, deci o deplasare a echilibrului.

Cunoașterea modului în care se deplasează chimic echilibrul la variația unui parametru are o importanță practică deosebită, întrucât astfel, reacțiile chimice pot fi controlate, adică pot fi alese condițiile optime de reacție în vederea obținerii de randamente maxime ale produșilor care interesează.

Pe baza unui mare număr de date experimentale, chimistul francez Henry Louis Le Châtelier a emis un principiu general valabil pentru stările de echilibru supuse unor variații de condiții, principiu care îi poartă numele.

Conform principiului lui Le Châtelier:

Dacă un sistem în echilibru suferă o constrângere, echilibrul se deplasează în sensul diminuării constrângerii.

Aceasta înseamnă că la variația unui parametru, echilibrul se deplasează astfel încât să anuleze parțial influența parametrului.

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Pentru a observa modul în care echilibrul chimic este influențat de variația temperaturii, se poate studia următoarea experiență.

În două baloane (sau două eprubete) prevăzute cu dopuri etanșe, prin care trece un tub în U, prevăzut cu un robinet, se umplu cu hipoazotidă, la temperatura camerei.

Inițial culoarea gazului în cele două baloane este brună și de aceeași intensitate, ceea ce indică aceeași compoziție chimică a gazului. Se știe că hipoazotida (gaz roșu-brun) suferă o reacție de dimerizare, dimerul fiind incolor.



Reacția de dimerizare este exotermă

$$\Delta H = -58,5 \text{ kJ.}$$

Se scufundă cele două baloane în două pahare Berzelius cu apă cu gheață (fig. 3a) și, respectiv, cu apă la fierbere (fig. 3b). Se observă intensificarea culorii gazului din balonul încălzit, devenind brun închis, iar culoarea gazului în balonul răcit scade în intensitate, devenind aproape incolor.

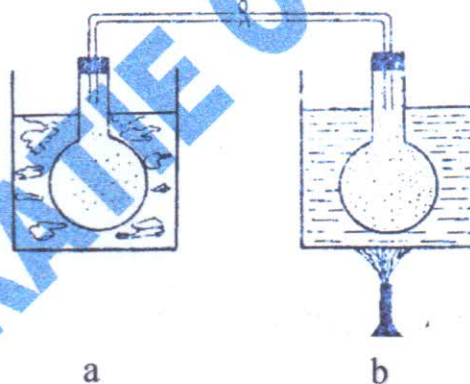


Figura 3

Schimbând repede baloanele în cele două pahare Berzelius, se observă că, prin răcire, culoarea gazului scade în intensitate, iar gazul din balonul încălzit devine roșu-brun. Scoase din cele două băi de apă și aduse la temperatura camerei, gazele din cele două baloane revin la aceeași culoare.

Cum se explică aceste variații de culoare? Prin încălzire, amestecul de N_2O_4 și NO_2 aflat în echilibru se deplasează spre descompunerea dimerului, spre formarea hipoazotidei. Acest proces fiind endoterm, înseamnă că la creșterea temperaturii echilibrul este deplasat astfel încât sistemul să absoarbă parțial energia calorică primită din exterior.

Deci, la creșterea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul favorizării reacției endoterme.

Prin răcire, amestecul de N_2O_4 și NO_2 se decolorează, deoarece echilibrul se deplasează spre formarea dimerului N_2O_4 . Echilibrul se deplasează în sensul în care reacția cedează căldură, anulând astfel parțial scăderea de temperatură.

Deci, la scăderea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul favorizării reacției exoterme.

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Un alt factor care poate modifica echilibrul chimic îl constituie variația concentrației unuia din componenți. Astfel, dacă variază concentrația unui reactant sau a unui produs de reacție în sistemul de reacție, la echilibru, se observă o variație a concentrației celorlalți componenți, sistemul tinzând spre o nouă stare de echilibru, astfel încât constanta de echilibru să rămână neschimbată.

Dacă se adaugă într-o soluție foarte diluată de clorură de cupru $CuCl_2$ câteva picături de soluție diluată de iodură de potasiu KI se observă apariția unei soluții coloidale de culoare galbenă de iodură cuprică CuI conform reacției:



După ce se adaugă 20 – 30 ml cloroform și se agită bine se observă că stratul de cloroform se colorează în violet datorită extracției iodului din stratul apos. În același timp se observă o intensificare a culorii galbene a stratului apos și chiar apariția unei turbureli. Aceasta se explică prin deplasarea echilibrului către formarea de CuI , datorită scăderii concentrației iodului format, prin extracția cu cloroform.

În continuare se adaugă o soluție concentrată de amoniac până la colorarea stratului apos în albastru și se agită energic pâlnia de separare. Se observă că stratul de cloroform se decolorează. Aceasta se explică prin deplasarea echilibrului în sens invers, iodul reintrând în sistemul de reacție datorită scăderii concentrației ionilor Cu^{2+} prin blocarea lor cu NH_3 în ionul complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Se poate trage concluzia că la scăderea concentrației unui component într-o reacție la echilibru, echilibrul se deplasează în sensul formării componentului respectiv.

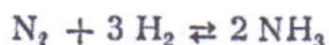
Invers, la creșterea concentrației unui component dintr-un sistem în reacție la echilibru, echilibrul chimic se deplasează în sensul consumării componentului respectiv.

INFLUENTA PRESIUNII ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Dacă variația concentrației unui component conduce la deplasarea echilibrului, concentrația reprezentând numărul de moli în unitatea de volum, rezultă că și variația de volum poate deplasa echilibrul unei reacții chimice.

Într-un sistem gazos, variația de volum corespunde unei variații de presiune, prin urmare variația de presiune conduce la deplasarea echilibrului chimic.

Dacă analizăm reacția de sinteză a amoniacului, constatăm care are loc conform ecuației :



Dacă asupra sistemului aflat în stare de echilibru se exercită o creștere a presiunii, conform principiului lui Le Châtelier, echilibrul se deplasează astfel încât să anuleze parțial această creștere a presiunii. Într-adevăr, se constată practic că echilibrul se deplasează în sensul formării amoniacului. De ce? Din ecuația chimică se observă că numărul de moli de produși de reacție în stare gazoasă este mai mic decât numărul de moli de gaz, care intră în reacție.

La creșterea presiunii, echilibrul se deplasează spre formarea compușilor cu volum mai mic, respectiv în sensul formării unui număr mai mic de moli de gaz.

Dacă din contră, presiunea se micșorează, echilibrul se deplasează în sensul formării unui număr mai mare de moli de gaz, ceea ce corespunde produșilor care, ocupând un volum mai mare, duc la o compensare a scăderii presiunii. În cazul luat în studiu, scăderea presiunii deplasează echilibrul în sensul descompunerii NH_3 :



Așa se explică de ce în procedeul industrial de obținere a amoniacului prin sinteză se lucrează la presiuni mari.

Se pune întrebarea, cum se deplasează echilibrul la variația presiunii în cazul reacțiilor în care nu are loc o variație de volum, respectiv numărul de moli de gaz ce intră și ce ies din reacție este același, ca spre exemplu în reacția :



Dat fiind că nici reacția directă, nici cea inversă nu este însoțită de scădere de volum, nici una nu poate fi favorizată de creșterea presiunii; prin urmare, ne putem aștepta la faptul ca presiunea să nu influențeze echilibrul.

Toate aceste cazuri în care unul din parametrii: temperatură, concentrație, presiune (volum) sunt modificate, într-un sistem care a atins starea de echilibru, verifică principiul lui Le Châtelier.

Cunoașterea acestui principiu teoretic are o mare importanță practică, așa cum am mai arătat, în scopul obținerii de randamente maxime ale compușilor care ne interesează, prin modificarea sau alegerea științifică a condițiilor de lucru.

PRODUSUL IONIC AL APEI

Moleculele de apă pot ioniza conform ecuației:



deci K_c capătă forma :

$$K_c = \frac{[\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Întrucât ionizarea apei este foarte redusă, concentrația în molecule de apă este practic constantă și poate fi înglobată în constanta K_c . Astfel, putem scrie:

$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

unde $K_{\text{H}_2\text{O}}$ se numește *produsul ionic al apei*. La temperatura camerei acest produs are o valoare constantă:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2.$$

În apa pură, numărul ionilor hidroniu $[\text{H}_3\text{O}^+]$ este egal cu numărul ionilor hidroxil $[\text{HO}^-]$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{HO}^-]^2 = 10^{-14}; [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}.$$

Această stare de echilibru este modelată în figura 4a. Pentru simplificare, în locul ionului hidroniu H_3O^+ s-a modelat protonul H^+ . Trebuie menționat faptul că în soluție apoasă nu există ioni H^+ , ci numai H_3O^+ .

Prin adaosul unei mici cantități de acid (fig. 4b) numărul ionilor hidroniu din soluție crește (acizii sunt substanțe care cedează protoni), echilibrul este perturbat.

O parte dintre ionii hidroniu se leagă de grupările hidroxil, pentru a se stabili un nou echilibru. În acest caz, în soluție, numărul ionilor hidroniu este mai mare decât cel de grupări hidroxil (fig. 4c), deci concentrația este mai mare decât 10^{-7} .

Adăugând o cantitate de bază (substanța care acceptă protoni), echilibrul este și în acest caz perturbat (fig. 4b'). Un număr de grupări hidroxil introduse se vor uni cu ionii hidroniu din soluție, formându-se molecule de apă neionizate (fig. 4c').

Astfel, concentrația de ioni de hidroniu va scădea în soluție, deci, concentrația ionilor H^+ va fi mai mică decât 10^{-7} .

Caracterul acid sau bazic al unei soluții este dat de concentrația în ioni de hidrogen $[H^+]$, și se exprimă în numere de tipul 10^{-pH} . Întrucât această exprimare este greoaie, s-a introdus noțiunea de pH.

pH-ul unei soluții indică concentrația în ioni de hidrogen și se exprimă prin logaritmul cu semn schimbat al $[H^+]$:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$pH = -\lg [H^+]$$

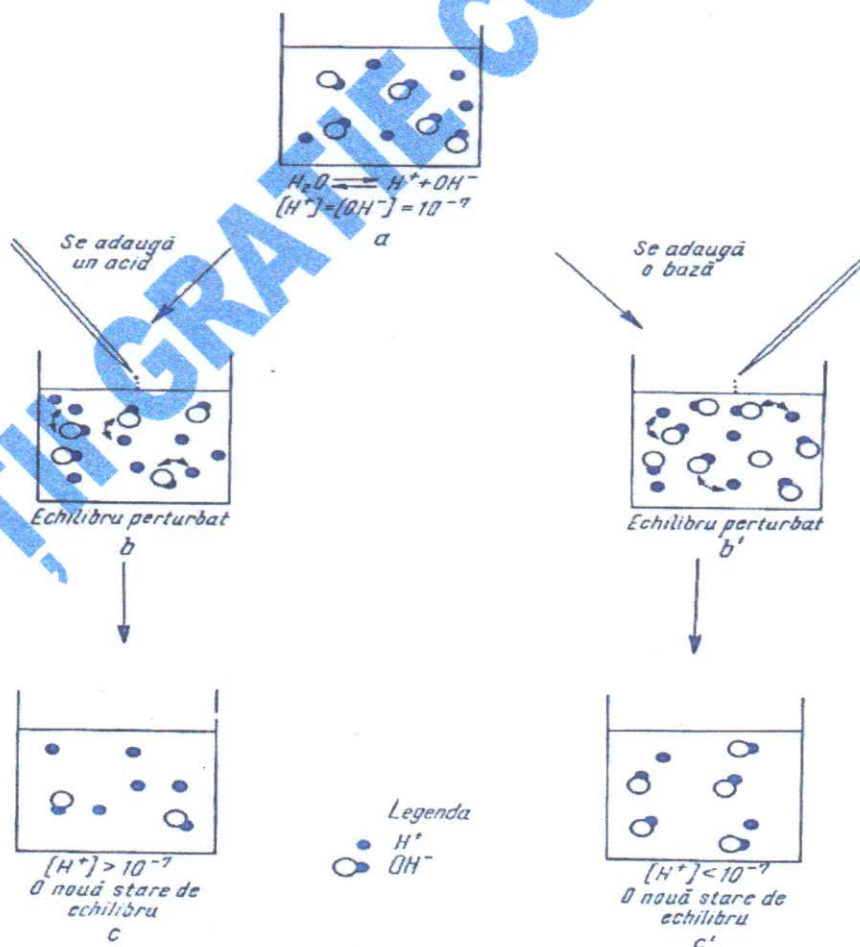


Figura 4