

Fig. 3. Reprezentarea grafică a variației concentrațiilor reactanților și produșilor de reacție în timp în cazul unei valori subunitare a lui K .

-Pentru o valoare constantă a temperaturii, la echilibru, constanta de echilibru are o valoare constantă, indiferent de concentrațiile inițiale ale speciilor chimice din sistem.

-Atunci când raportul concentrațiilor este egal cu 1, valoarea lui K este egală cu unitatea (fig. 4).

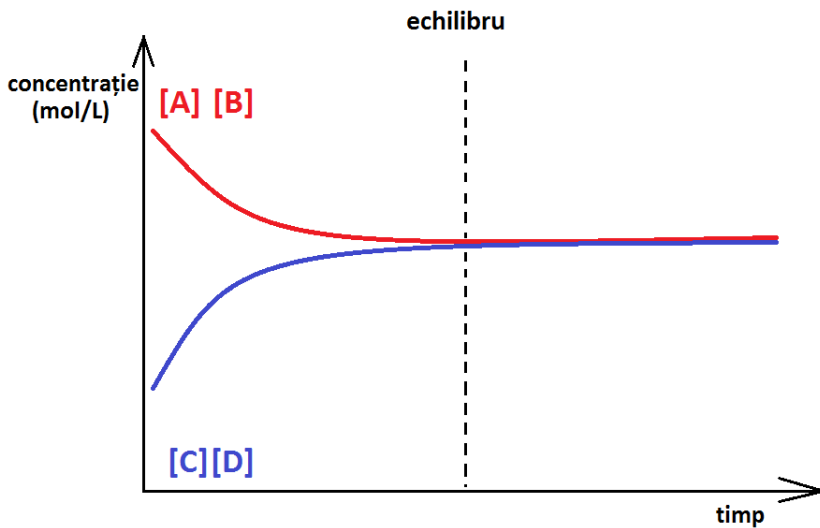


Fig. 4. Reprezentarea grafică a variației concentrațiilor reactanților și produșilor de reacție în timp în cazul unei valori a lui K egală cu unitatea.

II.2.1.1. Factorii care influențează echilibrul chimic

Cei mai importanți factori care influențează echilibrul chimic sunt:

- concentrația;
- temperatura;
- presiunea.

Așa cum s-a precizat mai sus, echilibrul chimic se caracterizează prin *stabilitate*, adică acesta rămâne neschimbat dacă condițiile de reacție nu se schimbă.

La variația unuia dintre cei trei parametri enumerați mai sus, are loc variația compoziției sistemului, adică deplasarea echilibrului chimic.

Dacă se cunoaște modul în care se deplasează echilibrul chimic la variația unui parametru, reacția chimică poate fi controlată în așa fel încât să se obțină randamente maxime.

Modul de deplasare al echilibrului chimic este enunțat de ***principiul lui le Châtelier (principiul diminuării constrângerii)***: când asupra unui sistem chimic aflat în echilibru se acționează cu o constrângere, echilibrul chimic se va deplasa astfel încât să se opună acestei constrângeri (adică în sensul diminuării constrângerii).

Principiul lui le Châtelier prevede astfel modul în care se va deplasa echilibrul chimic sub influența unor factori perturbatori precum concentrația, presiunea sau temperatura.

Dacă în sistem se adaugă un catalizator, acesta va grăbi atingerea stării de echilibru (prin scăderea energiei de activare a reacției și, implicit, creșterea vitezei – a se vedea subcapitolul *X.5.5.1.b.3.Catalizatorii*) dar nu va modifica raportul concentrațiilor dintre produșii de reacție și reactanți (deci nu va modifica valoarea constantei de echilibru, K).

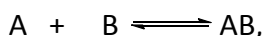
În continuare se va prezenta modul de deplasare al echilibrului chimic în funcție de variația fiecărui factor în parte.

II.2.1.1a.Efectul concentrației asupra echilibrului chimic

Conform principiului lui Le Châtelier, atunci când asupra unui sistem chimic aflat în stare de echilibru se acționează în așa fel încât concentrația unui produs sau a unui reactant să scadă, echilibrul chimic se va deplasa în sensul formării aceluși produs de reacție sau reactant.

Dacă, invers, asupra unui sistem chimic aflat în stare de echilibru se acționează în așa fel încât concentrația unui produs sau a unui reactant să crească, echilibrul chimic se va deplasa în sensul scăderii concentrației aceluși produs de reacție sau reactant.

Spre exemplu, se consideră echilibrul chimic prezentat mai sus:



unde A și B sunt reactanții iar AB este produsul de reacție.

În acest caz, concentrația influențează astfel echilibrul chimic:

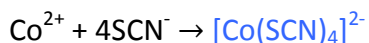
-Atunci când concentrația reactanților A sau B crește, echilibrul se deplasează în sensul consumării lor (adică spre dreapta).

-Atunci când concentrația reactanților A sau B scade, echilibrul se deplasează în sensul formării lor (adică spre stânga).

-Atunci când concentrația produsului AB crește, echilibrul se deplasează în sensul consumării lui (adică spre stânga).

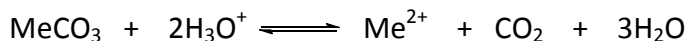
-Atunci când concentrația produsului AB scade, echilibrul se deplasează în sensul formării lui (adică spre dreapta).

De exemplu, ionul Co^{2+} formează cu ionul tiocianat un **complex albastru-ceruleu**, conform reacției Vogel:



Acest complex nu este stabil în soluție apoasă, motiv pentru care, în soluție apoasă, reacția este puțin deplasată spre dreapta. Echilibrul se poate deplasa spre dreapta dacă se adaugă în exces de tiocianat solid (echilibrul se deplasează în sensul consumării acestuia, deci spre dreapta), sau prin extracția complexului format în solvenții organici în care este stabil (de regulă se extrage într-un amestec alcool izoamilic:eter=1:1). Prin extracția complexului în solvent organic, concentrația complexului din soluția apoasă scade și astfel echilibrul de complexare se deplasează spre dreapta.

Un alt exemplu este reprezentat de reacția de dizolvare a carbonaților cationilor din grupa a IV-a analitică:

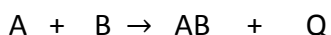


Echilibrul se deplasează spre dreapta prin scoaterea din sistem a CO_2 , care se poate face prin creșterea temperaturii. Practic, prin creșterea temperaturii solubilitatea și, implicit, concentrația dioxidului de carbon în apă scade, echilibrul deplasându-se spre dreapta în sensul formării lui. În acest caz, temperatura deplasează echilibrul indirect.

II.2.1.1.b.Efectul temperaturii asupra echilibrului chimic

Din punct de vedere al efectului termic, reacțiile sunt:

-reacții exoterme sau exoenergetice – reacții care au loc cu degajare de căldură, pentru care căldura (Q) poate fi considerată produs de reacție, de forma:



-reacții endoterme sau endoenergetice – reacții care au loc cu absorbție de căldură, pentru care căldura (Q) poate fi considerată reactant, de forma:

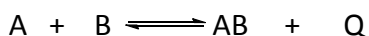


Conform principiului lui le Châtelier:

-creșterea temperaturii determină deplasarea echilibrului în sensul în care căldura se consumă (în sensul în care reacția este endotermă);

-scăderea temperaturii determină deplasarea echilibrului în sensul în care căldura se formează (în sensul în care reacția este exotermă).

De exemplu în cazul reacției exoterme:



-creșterea temperaturii determină deplasarea echilibrului în sensul în care căldura se consumă (adică spre stânga);

-scăderea temperaturii determină deplasarea echilibrului în sensul în care căldura se formează (adică spre dreapta).

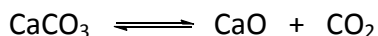
De exemplu în cazul reacției endoterme:



-creșterea temperaturii determină deplasarea echilibrului în sensul în care căldura se consumă (adică spre dreapta);

-scăderea temperaturii determină deplasarea echilibrului în sensul în care căldura se formează (adică spre stânga).

De exemplu reacția de descompunere a carbonatului de calciu este o reacție endotermă, având loc cu absorbție de căldură, la aproximativ 1000⁰C:



Prin scăderea temperaturii este favorizată carbonatarea oxidului de calciu (deplasarea echilibrului spre stânga). Creșterea temperaturii în jur de 1000⁰C determină descompunerea carbonatului de calciu (deplasarea echilibrului spre dreapta).

OBSERVAȚIE

-Reacțiile care nu sunt însoțite de niciun efect termic, nu sunt influențate de modificarea temperaturii.

II.2.1.1.c.Efectul presiunii asupra echilibrului chimic

Presiunea, în calitate de factor de constrângere, acționează numai asupra sistemelor în echilibru în care există cel puțin un component gazos care participă la reacție, respectiv asupra sistemelor în care există o diferență dintre suma numărului de moli a reactanților gazoși și cea a produșilor de reacție gazoși.

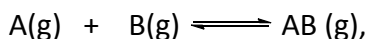
Presiunea nu influențează echilibrul chimic în cazul în care toți reactanții și produșii de reacție sunt în stare solidă sau lichidă.

Conform principiului lui Le Châtelier:

-creșterea presiunii determină deplasarea echilibrului în sensul în care volumul scade (în sensul scăderii numărului de moli);

-scăderea presiunii determină deplasarea echilibrului în sensul în care volumul crește (în sensul creșterii numărului de moli).

De exemplu în cazul reacției:

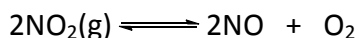


în care atât reactanții, cât și produșii de reacție sunt în stare gazoasă și care are loc cu variația numărului de moli (în reacție intră în total 2 moli de reactanți și se formează un mol de produs de reacție AB):

-creșterea presiunii determină deplasarea echilibrului în sensul în care volumul scade (în sensul scăderii numărului de moli), deci spre dreapta;

-scăderea presiunii determină deplasarea echilibrului în sensul în care volumul crește (în sensul creșterii numărului de moli), deci spre stânga.

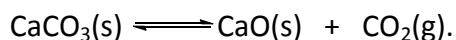
De exemplu, fie echilibrul de descompunere al NO_2 :



Creșterea presiunii determină deplasarea echilibrului spre formarea NO_2 , deoarece în acest sens reacția are loc cu scăderea numărului de moli.

Scăderea presiunii determină deplasarea echilibrului spre formarea NO , deoarece în acest sens reacția decurge cu creșterea numărului de moli.

Un alt exemplu este reprezentat de descompunere a carbonatului de calciu conform reacției:



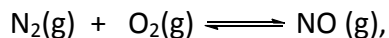
Reacția decurge în sistem eterogen solid-gaz, având un produs de reacție gazos, deci echilibrul este influențat de modificarea presiunii sistemului.

Creșterea presiunii favorizează reacția de carbonatare a oxidului de calciu, deoarece în acest sens reacția decurge cu scăderea numărului de moli de substanță gazoasă.

Scăderea presiunii favorizează reacția de descompunere a carbonatului de calciu, deoarece în acest sens reacția decurge cu creșterea numărului de moli de substanță gazoasă.

OBSERVAȚIE

- Echilibrele în fază gazoasă care decurg fără variația numărului de moli nu sunt influențate de variația presiunii. De exemplu, echilibrul de formare al NO din azot și oxigen:



evoluează fără variația numărului de moli, deci variația presiunii nu influențează acest echilibru.