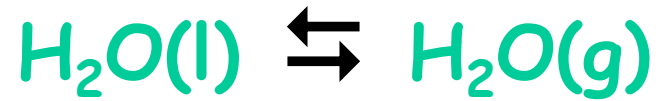


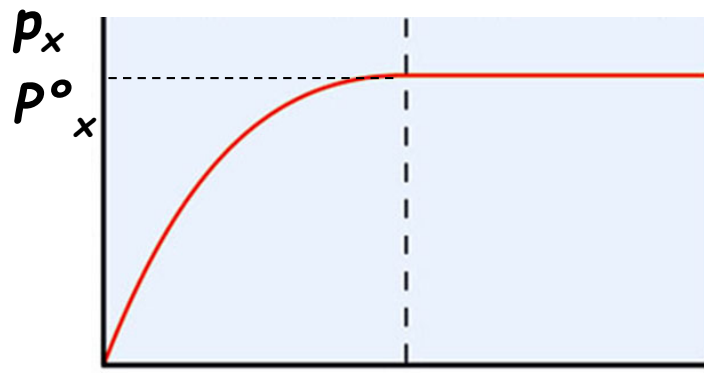
Equilibrio Chimico

- Fenomenologia dell'equilibrio chimico (variazione composizione in una reazione)
- Legge dell'azione di massa: quoziente di reazione Q e costante di equilibrio K di una reazione
- relazioni tra ΔG , ΔG^0 e Q , K
- Principio di Le Chatelier
- Effetto di P , V e T sulla composizione all'equilibrio

Equilibrio chimico: $A \rightleftharpoons B$



- Le reazioni, in condizioni opportune, raggiungono l'equilibrio: una composizione di reagenti e prodotti che resta costante
- Non si ha "mai" trasformazione "completa" reagenti \Rightarrow prodotti
- All'equilibrio: velocità con cui reagenti si trasformano in prodotti \equiv velocità con cui i prodotti si trasformano in reagenti (equilibrio dinamico)



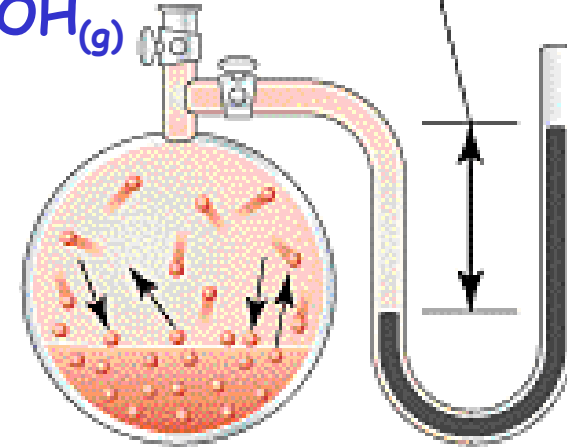
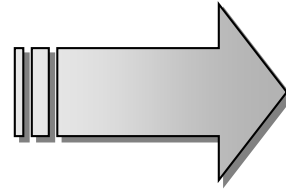
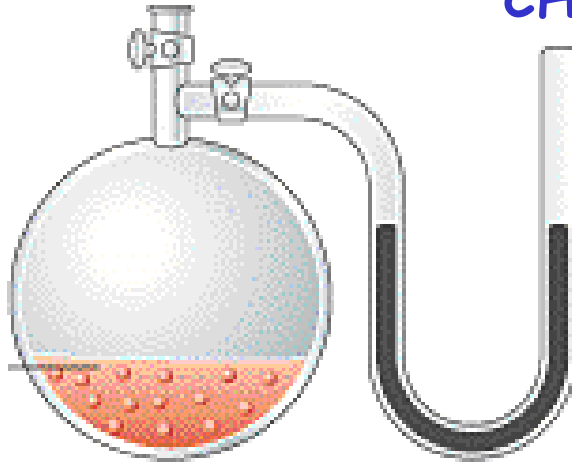
Pressione di Vapore

$$P(\text{gas}) = p^{\circ}_{\text{etanolo}} = \text{tensione di vapore}$$

P_{gas} = Equilibrium
vapor pressure

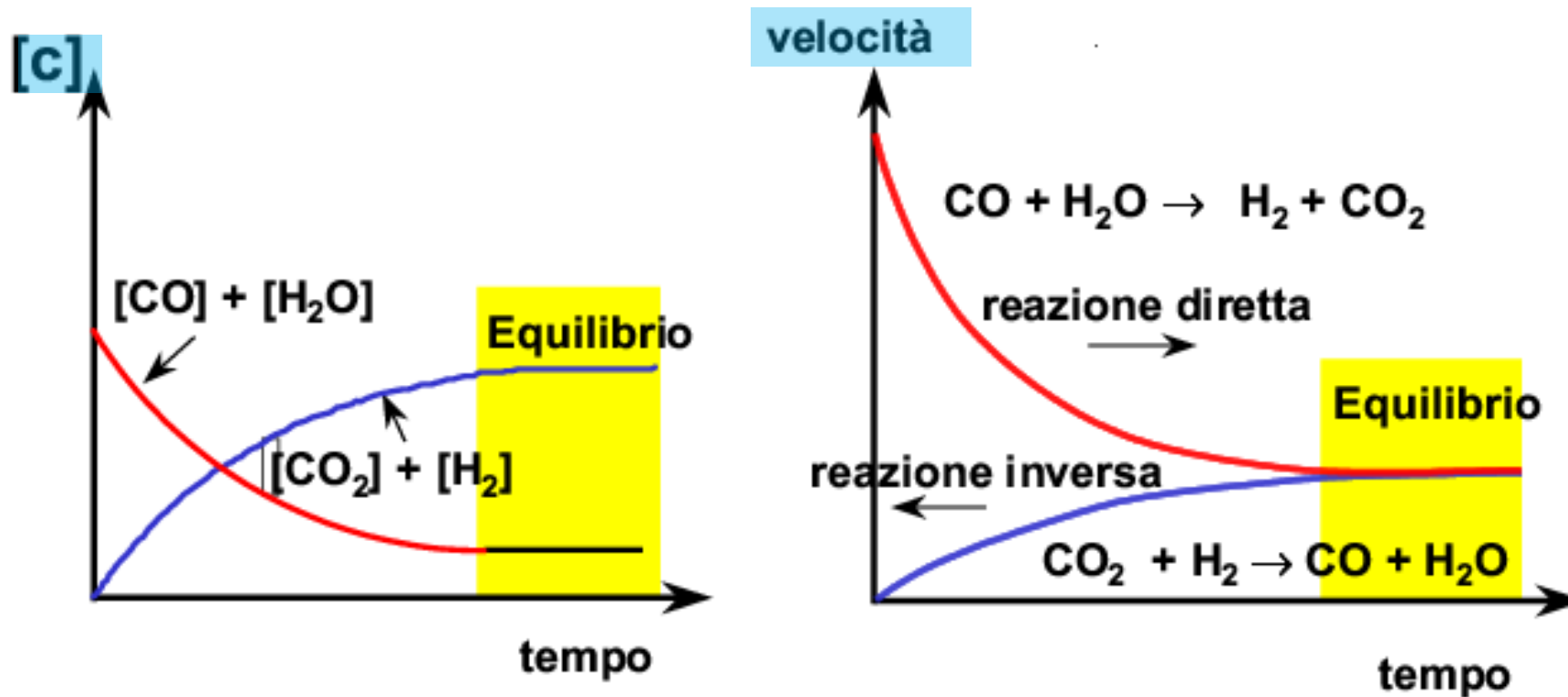
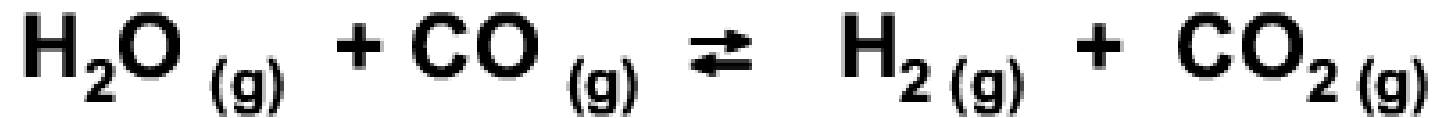


Etanolo
liquido



- La **pressione del gas X in equilibrio con il liquido X** ad una data temperatura T , raggiunge il valore della **pressione o tensione di vapore** di X , ed è indicata con p°_x .
- in presenza di altri gas, $p_x (= P \text{ parziale}) \Rightarrow p^{\circ}_x < P_{\text{tot}}$

L'equilibrio chimico è **dinamico**



Anche raggiunto l'equilibrio, la trasformazione
reagenti \rightleftharpoons **prodotti** continua

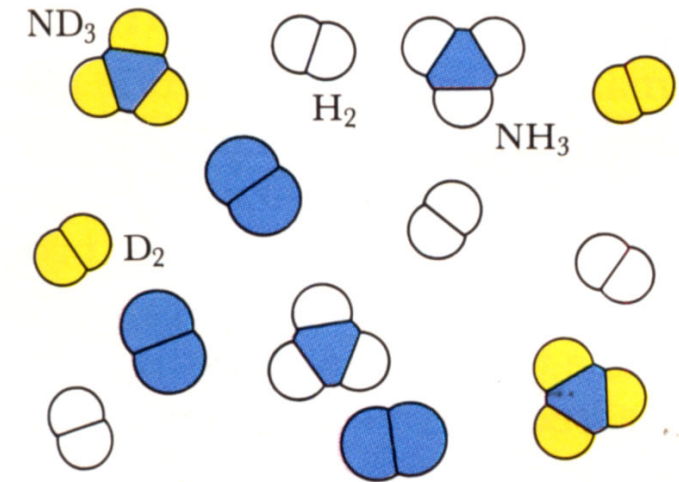
L'equilibrio chimico è **dinamico**



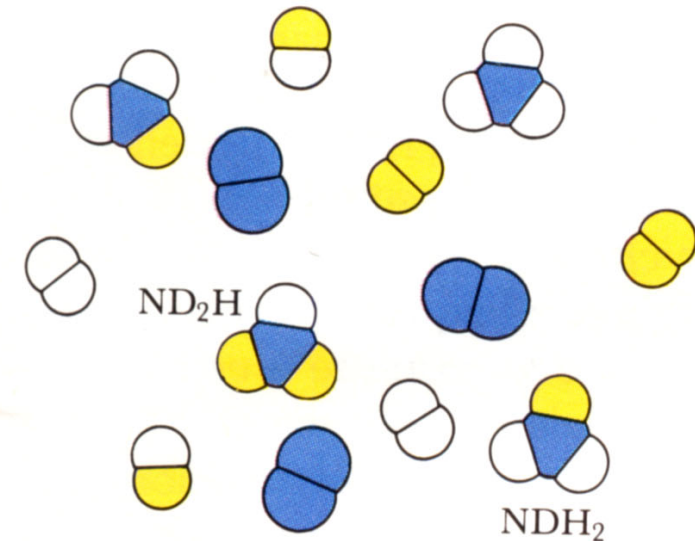
Aggiungiamo D_2 , N_2 e ND_3 nelle giuste proporzioni, ad un reattore in cui N_2 , H_2 , e NH_3 sono in equilibrio dinamico.

Anche se si è già all'equilibrio, si formano una serie di specie nuove: HD , NH_2D , NHD_2 , ND_3 .

La reazione continua anche dopo che l'equilibrio è stato raggiunto, senza alterare le proporzioni tra reagenti e prodotti.



(a)



(b)

Legge azione di massa (Guldberg e Waage 1864)

Per la generica reazione : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

indipendentemente dalle condizioni iniziali, all'equilibrio, le concentrazioni di reagenti e prodotti soddisfano la relazione:

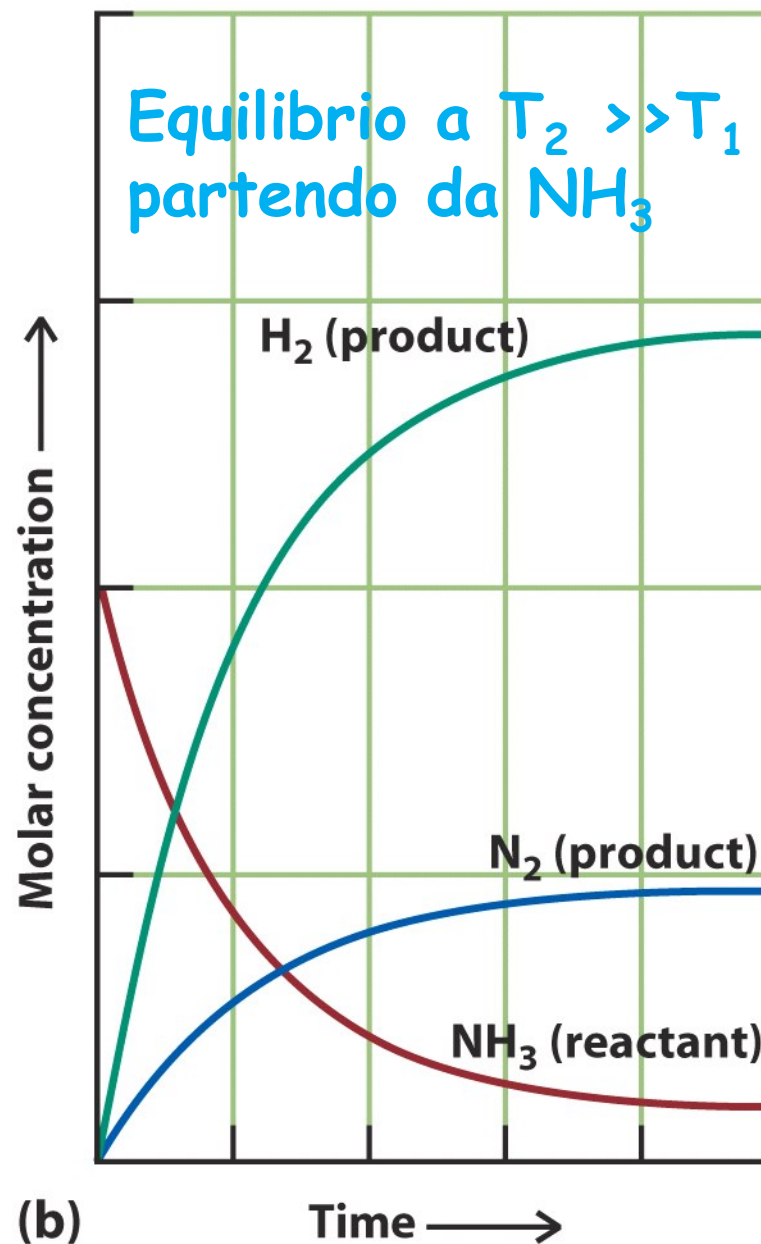
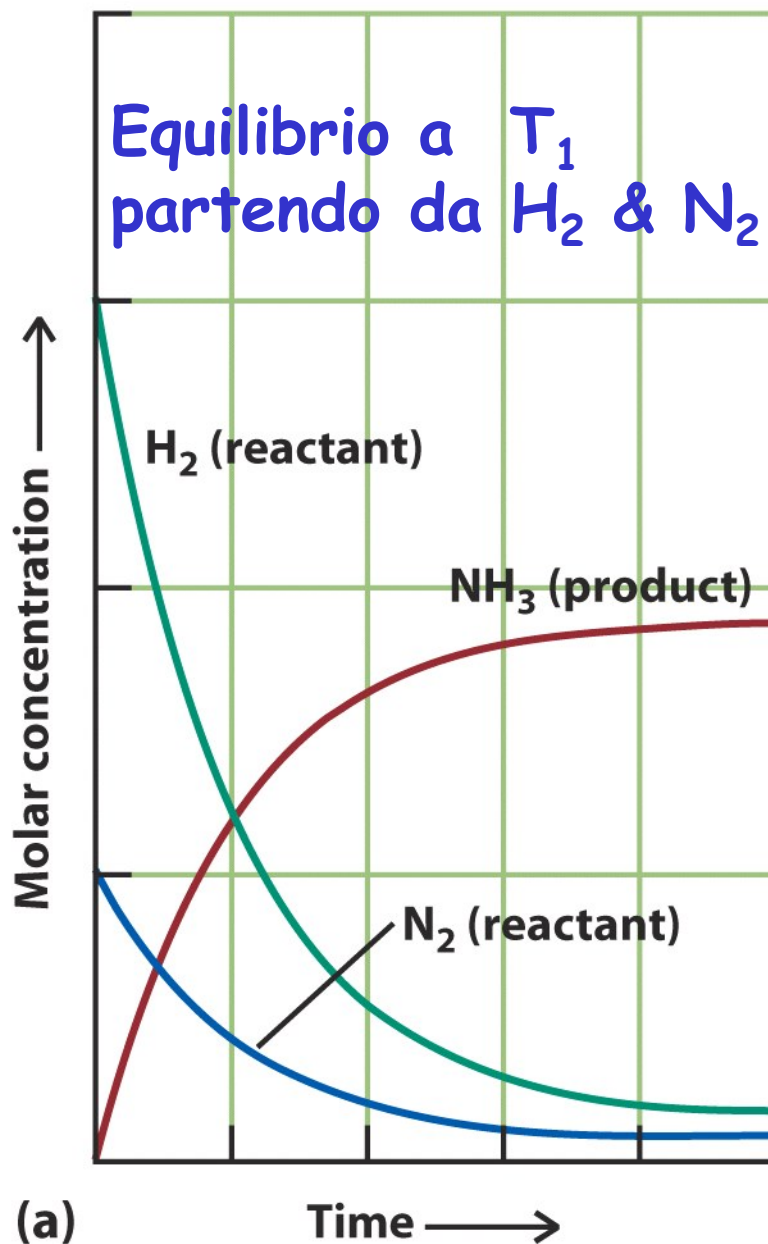
$$\frac{[C]_{(eq)}^c [D]_{(eq)}^d}{[A]_{(eq)}^a [B]_{(eq)}^b} = K_C$$

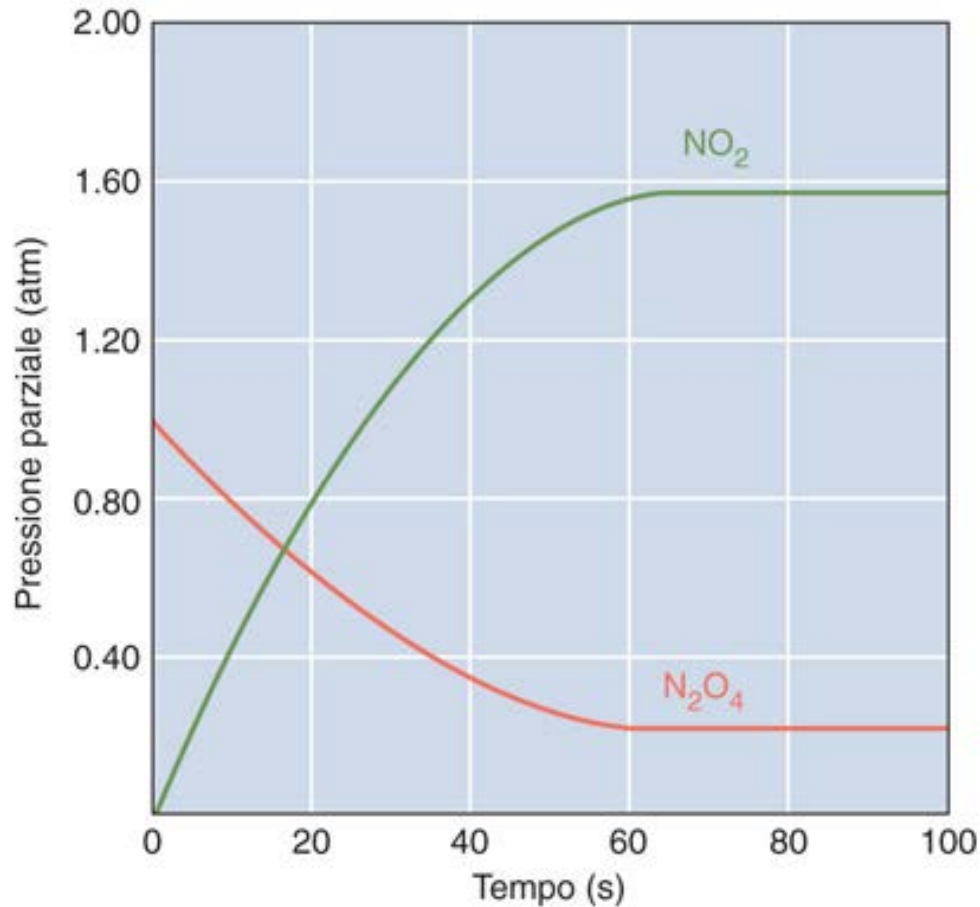
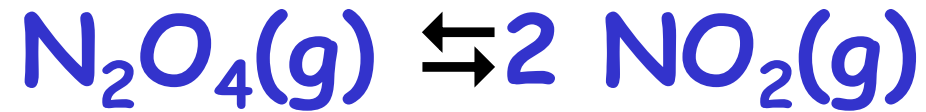
nel caso di gas, possiamo scrivere:
$$\frac{(p_{C(eq)})^c (p_{D(eq)})^d}{(p_{A(eq)})^a (p_{B(eq)})^b} = K_P$$

infatti , assumendo i gas ideali, si ha:

$$p_X = \frac{n_X}{V} RT = [X] RT \quad \Rightarrow \quad K_P = K_C (RT)^{c+d-a-b} = K_C (RT)^{\Delta n}$$

K_C (e K_P) dipendono solo da T .





Sperimentalmente, all'equilibrio:

la composizione di reagenti e prodotti non varia nel tempo

e

le pressioni parziali soddisfano la relazione:

$$K_P = \frac{(p_{\text{NO}_2(\text{eq})})^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}_4(\text{eq})})} =$$

costante (per $T = \text{cost.}$)

G di gas a una P generica (condizioni non standard) ?

Dipendenza di G dalla pressione (gas ideale)

Abbiamo visto che per un gas ideale, che si espande a $T = \text{costante}$, E e H sono costanti e :

$$w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{essendo} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

$$\text{inoltre, a } T = \text{cost.}: \quad \Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ e, per un gas ideale $H = E + PV = \text{cost}$ a $T = \text{cost}$.

si ha $\Delta G = -T\Delta S$. Quindi portando n moli di un gas ideale, alla temperatura T , dalla pressione parziale p_1 alla p_2 : $\Delta G = -T\Delta S = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$

Se porto a moli di un gas ideale A , alla temperatura T , da p_A° ($= 1$) dello stato standard alla pressione arbitraria p_A :

$$\Delta G_A = a G_A - a G_A^\circ = aRT \ln \frac{p_A}{p_A^\circ} \quad \text{e} \quad a G_A = a G_A^\circ + aRT \ln \frac{p_A}{p_A^\circ}$$

con G_A e G_A° rispettivamente G_{molari} di A alla pressione parziale p_A e alla pressione parziale standard p_A° a quella T .

Per la generica reazione : $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{reaz}} &= c G_C + d G_D - a G_A - b G_B = c G_C^\circ + cRT \ln \frac{p_C}{p_C^\circ} + d G_D^\circ + dRT \ln \frac{p_D}{p_D^\circ} - \\ &\quad - a G_A^\circ - aRT \ln \frac{p_A}{p_A^\circ} - b G_B^\circ - bRT \ln \frac{p_B}{p_B^\circ} = \\ \Delta G_{\text{reaz}} &= c G_C^\circ + d G_D^\circ - a G_A^\circ - b G_B^\circ + RT \ln \frac{\left(\frac{p_C}{p_C^\circ} \right)^c \left(\frac{p_D}{p_D^\circ} \right)^d}{\left(\frac{p_A}{p_A^\circ} \right)^a \left(\frac{p_B}{p_B^\circ} \right)^b} \end{aligned} \quad (1)$$

l'argomento del \ln in (1) è adimensionale!

L'equazione (1) può essere semplificata perché:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reaz}} = c G_C^{\circ} + d G_D^{\circ} - a G_A^{\circ} - b G_B^{\circ} \quad \text{e} \quad p_A^{\circ} = p_B^{\circ} = p_C^{\circ} = p_D^{\circ} = 1.0 \text{ atm}$$

e quindi:
$$\Delta G_{\text{reaz}} = \Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} + RT \ln \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} \quad (2)$$

L'espressione :
$$\frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} = Q_P = \text{quoziante di reazione}$$

Q_P può avere qualsiasi valore compreso tra 0 e ∞

All'equilibrio :
$$\Delta G_{\text{reaz}} = 0 = \Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} + RT \ln \frac{(p_{C(\text{eq})})^c (p_{D(\text{eq})})^d}{(p_{A(\text{eq})})^a (p_{B(\text{eq})})^b}$$

$$K_P = \frac{(p_{C(\text{eq})})^c (p_{D(\text{eq})})^d}{(p_{A(\text{eq})})^a (p_{B(\text{eq})})^b} = \text{costante di equilibrio}$$

da cui:
$$\Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} = -RT \ln \frac{(p_{C(\text{eq})})^c (p_{D(\text{eq})})^d}{(p_{A(\text{eq})})^a (p_{B(\text{eq})})^b} = -RT \ln K_P \quad (3)$$

$\Delta G^{\circ}_{\text{reaz}}$ e K_P , per ogni reazione ad una data T , hanno un ben preciso valore costante.

In generale possiamo scrivere:

$$\Delta G_{\text{reaz}} = \Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} + RT \ln \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} = -RT \ln K_P + RT \ln Q_P$$
$$\Rightarrow \Delta G_{\text{reaz}} = RT \ln \frac{Q_P}{K_P} \quad (4)$$

Confronto tra Q e K



Criterio di spontaneità equivalente a ΔG

$$Q/K > 1 \quad Q > K \quad \Delta G > 0$$

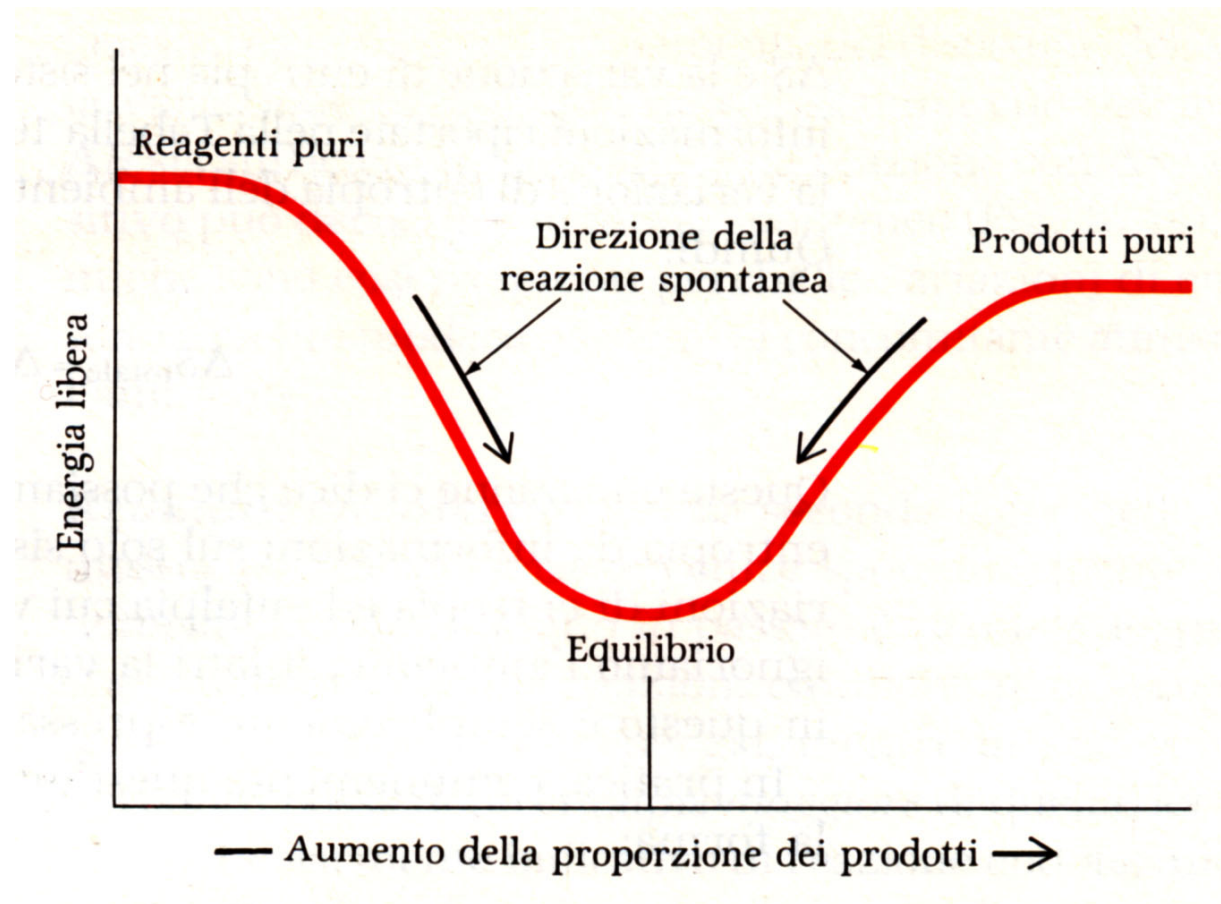
$$Q/K < 1 \quad Q < K \quad \Delta G < 0$$

$$Q/K = 1 \quad Q = K \quad \Delta G = 0$$

$$\Delta G \rightarrow 0 \quad \Leftrightarrow \quad Q \rightarrow K$$

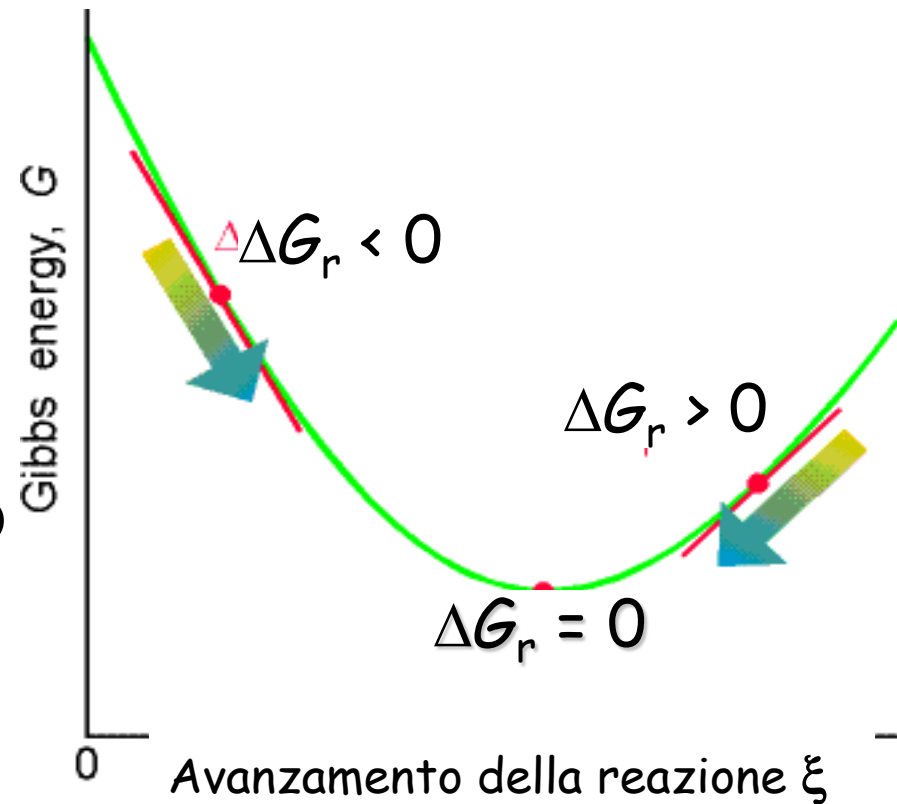
Il minimo di G per una reazione non si ha (quasi) mai nel caso dei prodotti (o dei reagenti) puri.

Il minimo di G in genere si ha per certi valori relativi di concentrazioni o pressioni parziali di miscele all'equilibrio di reagenti e prodotti.
Questo perché G di una miscela dipende anche dalle p_x (o dalle $[X]$)

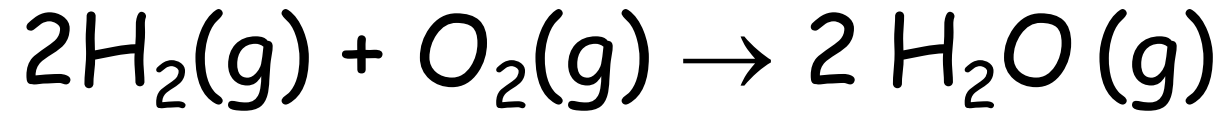


G e la Condizione di Equilibrio

- G tende a un valore minimo
- Il ΔG_r (o dG_r) è la pendenza della curva di G all'avanzare della reazione
- L'equilibrio si raggiunge quando $\Delta G_r = 0$



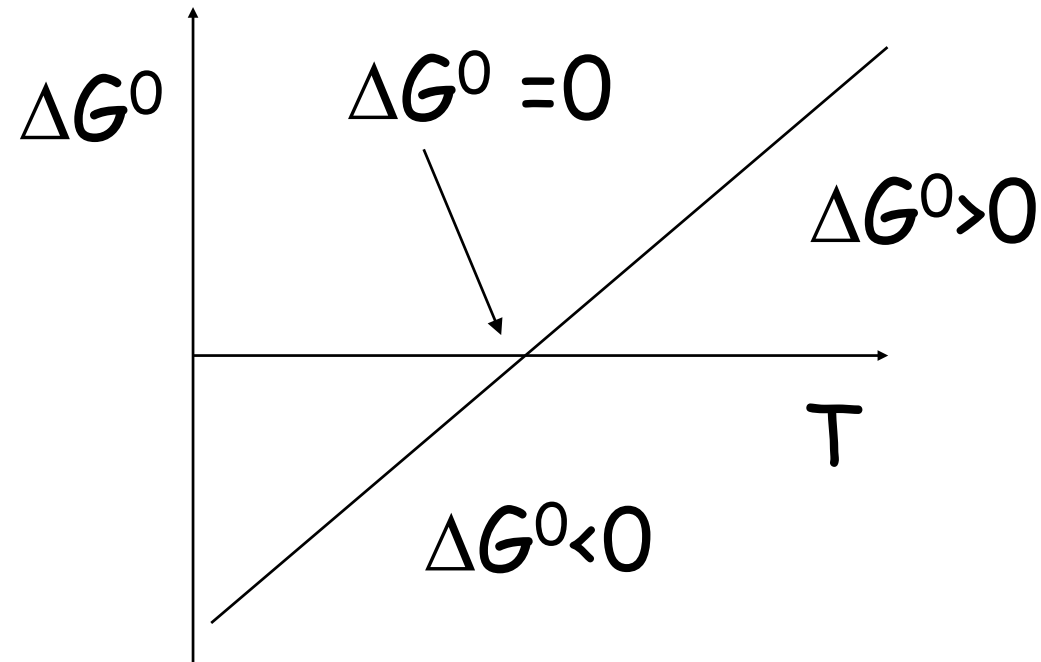
$$\Delta G \rightarrow 0$$

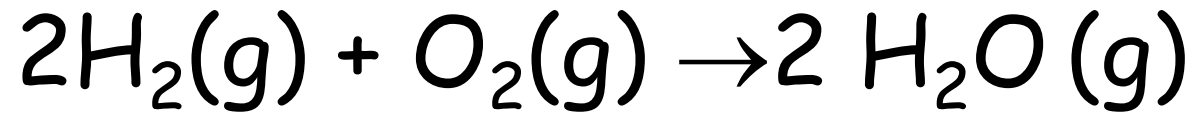


Combustione, diminuiscono moli gas

$$\Delta H^0 < 0 \text{ e } \Delta S^0 < 0$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

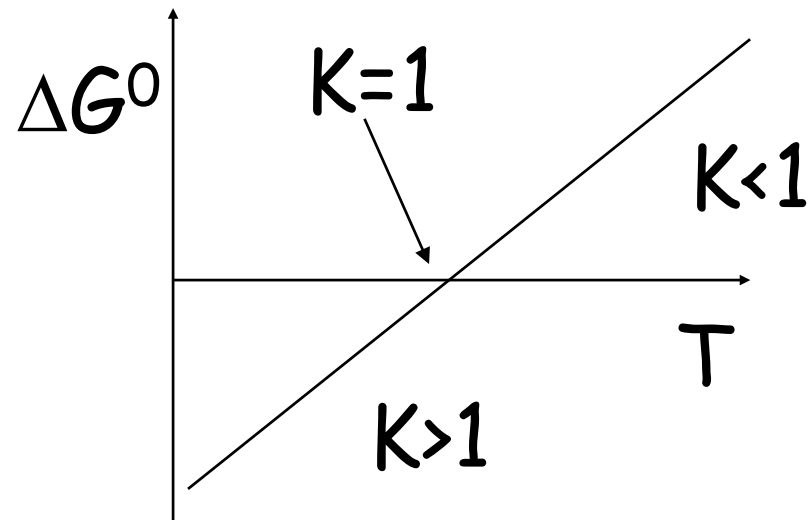




$$\Delta H^0 < 0 \text{ e } \Delta S^0 < 0$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

$$\begin{array}{ll} \Delta G^0 < 0 & K > 1 \\ \Delta G^0 = 0 & K = 1 \\ \Delta G^0 > 0 & K < 1 \end{array}$$



dalla $\Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} = -RT \ln K_p$ ho che, per una generica reazione,

se $\Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} < 0 \Rightarrow K > 1 \Rightarrow$ all'equilibrio prevarranno i prodotti

se $\Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} > 0 \Rightarrow K < 1 \Rightarrow$ all'equilibrio prevarranno i reagenti

Quando si ha : $\Delta G_{\text{reaz}} = \Delta G_{\text{reaz}}^{\circ}$? L'abbiamo già visto:

se ho $p_A = p_B = p_C = p_D = 1.0 \text{ atm}$ nella miscela iniziale.

Reagenti e prodotti sono quindi nello stato standard:

$$\Delta G_{\text{reaz}} = \Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} + RT \ln \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} \quad \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} = Q_P = 1$$

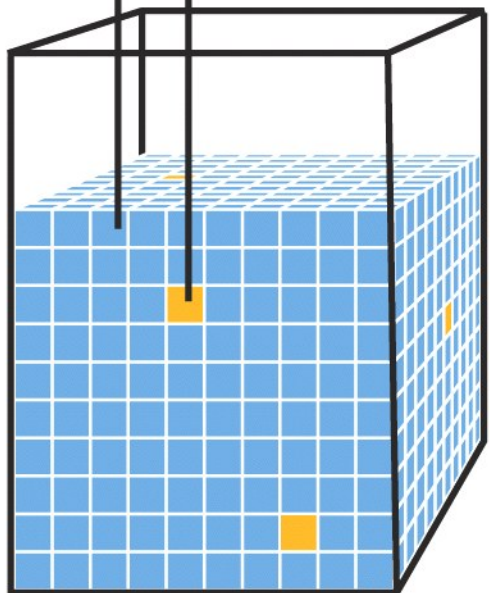
Se, per una reazione a una certa T, $\Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} = 0$

$\Rightarrow K_p = 1$ e $p_{A(\text{eq})} = p_{B(\text{eq})} = p_{C(\text{eq})} = p_{D(\text{eq})} = 1.0 \text{ atm}$

Quindi, se $\Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} = 0$, reagenti e prodotti possono essere assunti, all'equilibrio, nello stato standard

Reagenti

Prodotti

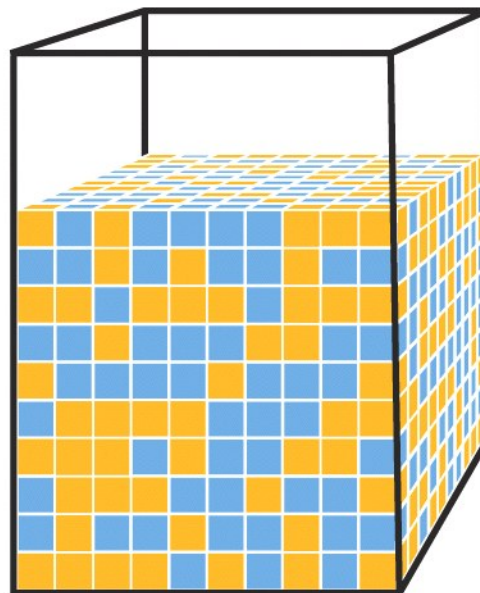


$$K = 10^{-3}$$

si è all'equilibrio.

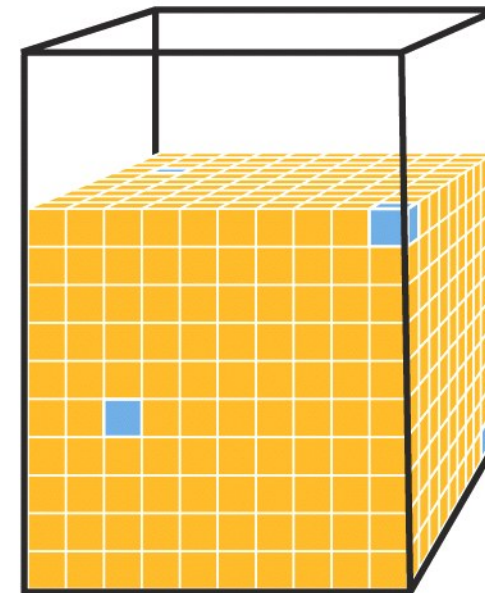
$$Q = 10^{-3}$$

non si è all'equilibrio



$$K = 1$$

$$Q = 1$$



$$K = 10^3$$

$$Q = 10^3$$

- **La composizione di un sistema all'equilibrio permette la misura della costante di equilibrio a $T = \text{cost.}$**

A 298 °K si hanno le seguenti pressioni parziali per i gas H_2 , N_2 e NH_3 :

$$p_{\text{N}_2} = 0,080 \text{ atm} \quad p_{\text{H}_2} = 0,050 \text{ atm} \quad p_{\text{NH}_3} = 2,60 \text{ atm}$$

la relativa K_p per la reazione : $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$

è :

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{(2,60)^2}{(0,080) (0,050)^3} = 6,8 \times 10^5 \text{ atm}^{-2}$$

- **La costante di equilibrio di una reazione è calcolabile dal ΔG° .**

A 298 °K il ΔG°_f di NH_3 è -16,67 kJ/mol, determinare la K

$$K = e^{-(\Delta G^\circ / RT)} = 6,8 \times 10^5$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = 2 \Delta G^\circ_f(\text{NH}_3)$$

$$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ con questi valori viene } K = 6.9 \times 10^5$$

Costante di Equilibrio Termodinamica

Affinchè valga la relazione: $K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$

- K deve essere la K di equilibrio termodinamica
- K deve essere un numero puro, adimensionale
(e p_x è in realtà p_x / p° con $p^\circ = 1 \text{ bar}$)

Per K bisogna rispettare le convenzioni relative agli stati di riferimento (standard) usate per i ΔG° .

Per i gas la K termodinamica è la K_p e non la K_c , perché lo stato standard dei gas è definito per le pressioni parziali $p^\circ = 1 \text{ bar}$ (e non a $[X] = 1 \text{ mol/L}$)

Equilibri in soluzione acquosa: K_c e Q_c

Per reazioni in soluzione acquosa, stato di riferimento definito
estrapolando il comportamento di soluzioni diluite⁽¹⁾ \Rightarrow a
concentrazioni $[X] = 1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1}$

Per la generica reazione : $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightleftharpoons cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$

in soluzione acquosa, si dimostra che, in analogia a quanto visto per la K_p :

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{reaz}} &= c G_C + d G_D - a G_A - b G_B & G_X &= G_X^\circ + RT \ln \frac{[X]}{[X]_0} \\ \Delta G_{\text{reaz}} &= c G_C^\circ + c RT \ln \frac{[C]}{[C]_0} + d G_D^\circ + d RT \ln \frac{[D]}{[D]_0} - \\ &\quad - a G_A^\circ - a RT \ln \frac{[A]}{[A]_0} - b G_B^\circ - b RT \ln \frac{[B]}{[B]_0} \\ \Delta G_{\text{reaz}} &= c G_C^\circ + d G_D^\circ - a G_A^\circ - b G_B^\circ + RT \ln \frac{\left(\frac{[C]}{[C]_0} \right)^c \left(\frac{[D]}{[D]_0} \right)^d}{\left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^a \left(\frac{[B]}{[B]_0} \right)^b}\end{aligned}$$

⁽¹⁾ in cui le molecole (o ioni) di soluto «vedono» solo il solvente

Per reazioni in soluzione acquosa, si ha quindi, semplificando:

$$\Delta G_{\text{reaz}} = \Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} + RT \ln Q_c = RT \ln \frac{Q_c}{K_c}$$

essendo, in analogia a quanto visto per la K_p :

$$\Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} = -RT \ln K_c$$

K termodinamica: caso generale

Generalizzando, definiamo concetto di **attività a** :

a è il **contributo efficace** di reagenti e prodotti all'equilibrio, e quindi a K e Q . Vale per gas, soluti, liquidi e solidi.

Ad es., per la reazione:



- Il Q di reazione e la K di equilibrio sono

$$Q = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} \qquad K = \frac{(a_{\text{NH}_3})_{eq}^2}{(a_{\text{N}_2})_{eq} (a_{\text{H}_2})_{eq}^3}$$

Attività

Per gas:

attività \approx pressione parziale (che assumeremo sempre valida; in realtà a P molto elevate sarebbe $a_x < p_x$)

Per soluti (in soluzione acquosa):

- **attività \approx concentrazione (mol/L)** (che assumeremo sempre valida; in realtà ad alte concentrazioni ho $a_x < [X]$)

Gas e soluti, nei loro stati di riferimento, e pure liquidi e solidi puri, hanno attività $a = 1$

Tutte le considerazioni fatte su Q e K , e le predizioni per equilibri di gas ideali, possono essere estese al caso generale.

In generale:

$$\Delta G_{\text{reaz.}} = \Delta G_{\text{reaz.}}^{\circ} + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \Delta G_{\text{reaz.}}^{\circ} + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Dove Q e K sono espresse in funzione delle attività:

$a_X = p_X$ per gas,

$a_X = [X]$ per soluto in soluz. acquosa,

$a_X = 1$ per X solido puro o liquido puro.

Equilibri eterogenei

- Consideriamo la reazione:



$$K = \frac{a_{\text{CaO}(eq)} a_{\text{CO}_2(eq)}}{a_{\text{CaCO}_3(eq)}}$$

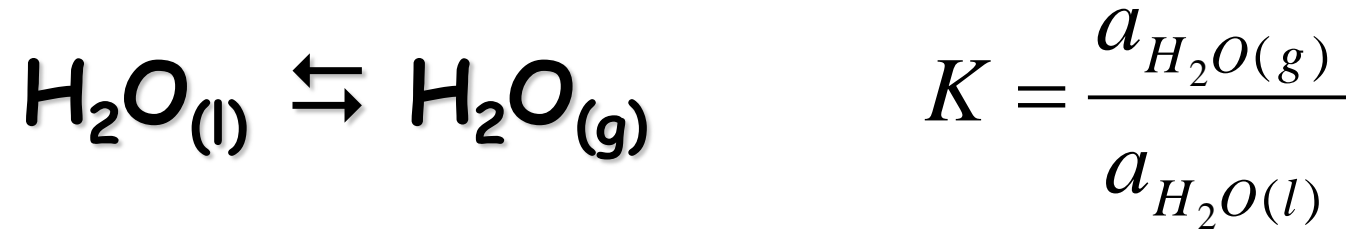
- Solidi puri, se presenti, hanno attività unitaria.

$$K = \frac{1 \cdot a_{\text{CO}_2(eq)}}{1} \approx p_{\text{CO}_2(eq)} / p^0 = p_{\text{CO}_2(eq)}$$

Dove p^0 è la P nello stato standard per i gas, quindi $p^0 = 1 \text{ bar}$

Equilibri eterogenei

- Consideriamo l'equilibrio



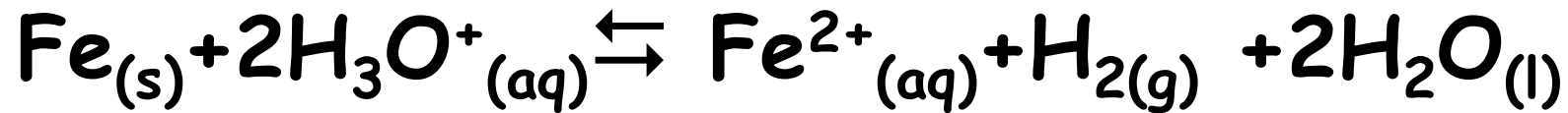
- Liquidi puri, se presenti, hanno attività unitaria

$$K = K_P = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{1} \approx \frac{p^\circ_{\text{H}_2\text{O}}}{1} = p^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$$

Dove $p^\circ(\text{H}_2\text{O})$ è la *tensione di vapore* di H_2O alla T in questione

Equilibri eterogenei

Consideriamo la reazione:



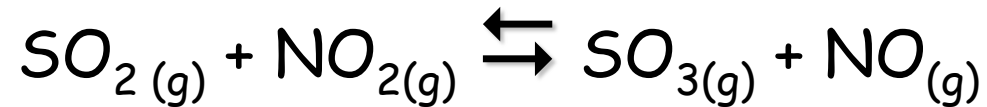
$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}(eq)} \cdot a_{\text{H}_2(eq)} \cdot \cancel{a_{\text{H}_2\text{O}(l,eq)}^2}}{\cancel{a_{\text{Fe}(s,eq)}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+(eq)}^2}$$

- Solidi e liquidi puri, se presenti, hanno $a = 1$, indipendentemente dalla quantità
- Per gas $a_x \approx p_x$, per soluti $a_x \approx [X]$,

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]p_{\text{H}_2(eq)} \cdot \cancel{a_{\text{H}_2\text{O}(l)}^2}}{\cancel{a_{\text{Fe}(s)}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]p_{\text{H}_2(eq)} \cdot 1}{1 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Esercizio

A 25°C per la reazione $\text{SO}_{2(g)} + \text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(g)} + \text{NO}_{(g)}$ la costante di equilibrio $K_p = 0.13$. Calcolare il ΔG della reazione a 25°C per $p(\text{NO}_2) = p(\text{SO}_2) = 1 \text{ atm}$ e $p(\text{NO}) = p(\text{SO}_3) = 0.10 \text{ atm}$. Dire se in queste condizioni la reazione procede spontaneamente verso destra o verso sinistra e determinare ΔG° e ΔG di reazione.



$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ tutti gas: bisogna usare Q_p e K_p

$$Q = p(\text{SO}_3)p(\text{NO}) / p(\text{SO}_2)p(\text{NO}_2) = 0.010 \quad K = Q(\text{equilibrio})$$

$Q < K$ e quindi la reazione evolve verso dx.; ΔG sarà < 0

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -8.31 \text{ J/mol K} \times 298 \text{ K} \times \ln(0.13) = 5.05 \text{ kJ/mol.}$$

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

$$5.05 \text{ kJ/mol} + 8.31 \text{ J/mol K} \times 298 \text{ K} \times \ln(0.01) = -6.35 \text{ kJ/mol.}$$

Esercizio

- Inizialmente abbiamo 0.060 mol di SO_3 in 1.0 L a 1000K; all'equilibrio (a $V = \text{cost}$) troviamo che il 36.7% della SO_3 iniziale e' dissociata secondo la reazione:



- Calcolare la K_c e K_p

Concentrazioni:	$[\text{SO}_3]$	$[\text{SO}_2]$	$[\text{O}_2]$
Iniziali :	0.060	0	0
Equilibrio :	$0.060 - 2x$	$2x$	x

Calcolo di $2x$:

$$36.7\% \text{ di } \text{SO}_3 = 2x = 0.060 \text{ mol/L} \times 36.7/100 = 0.022 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]_{(eq)}^2 [\text{O}_2]_{(eq)}}{[\text{SO}_3]_{(eq)}^2} = \frac{[0.022]^2 [0.011]}{[0.038]^2} = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_p = K_c (RT)^{2+1-2} = K_c (RT) =$$

$$= 0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 1000 \text{ K } 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = 0.30 \text{ atm}$$

Perturbazioni dell'equilibrio

- Supponiamo di avere un sistema all'equilibrio
- "Disturbiamo" l'equilibrio:
 - Aggiungendo o sottraendo reagenti e/o prodotti
 - Variando le dimensioni del contenitore (V)
 - Variando P totale
 - Variando T
- Come reagisce il sistema?

Principio di Le Chatelier

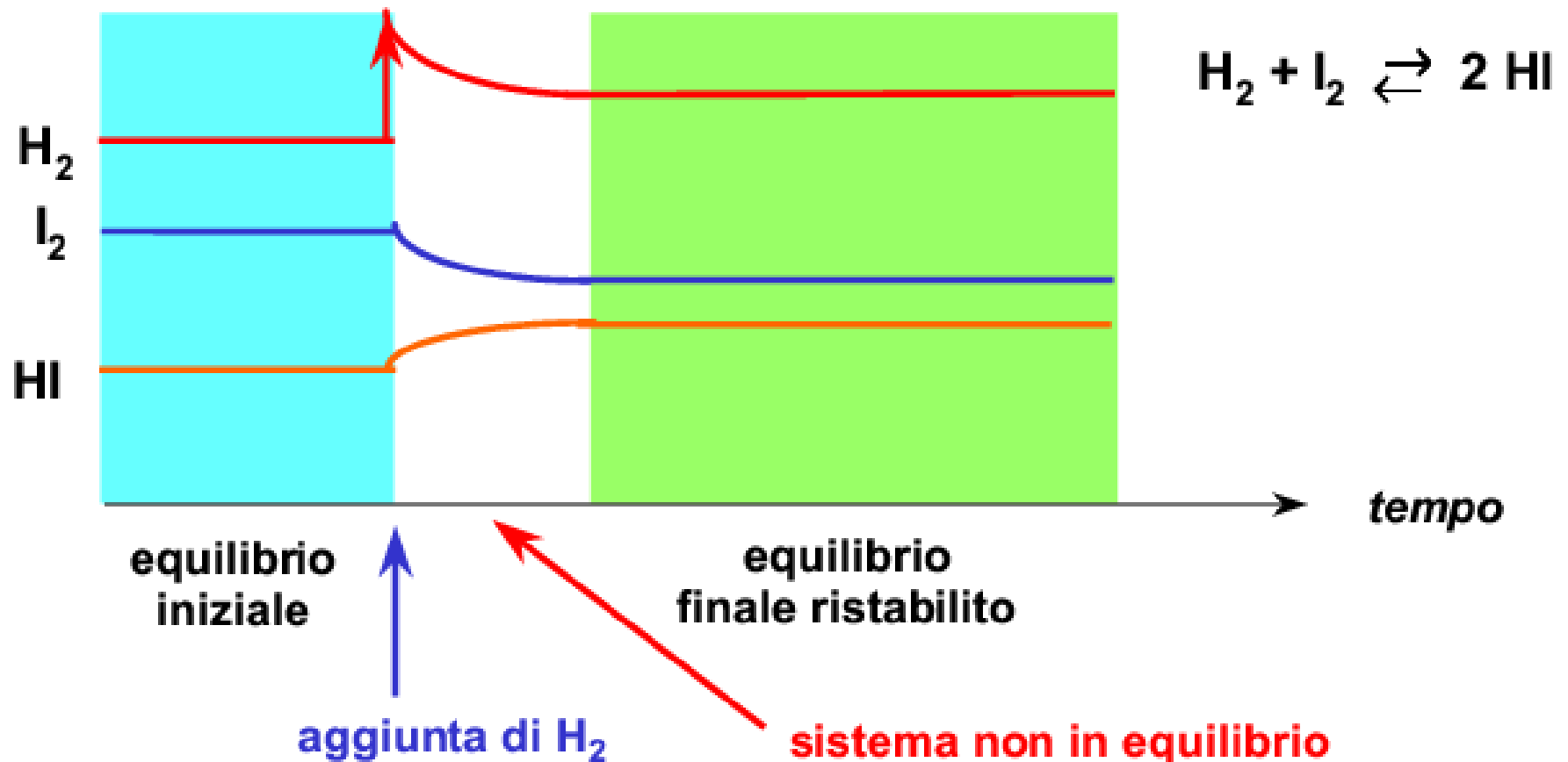


Henri Le Chatelier (1850 - 1936)

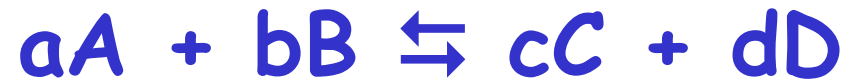
Un sistema chimico all'equilibrio reagisce a perturbazioni trasformandosi in modo da minimizzare l'effetto delle perturbazioni stesse

Equilibrio dinamico

Se perturbato, un sistema chimico all'equilibrio, risponde in modo da minimizzare l'effetto della perturbazione



Principio di Le Chatelier



Variazione di componenti che compaiono in Q :

- Se aggiungo reagenti, l'equilibrio si sposta a dx
- Se aggiungo prodotti, l'equilibrio si sposta a sin
- Se sottraggo reagenti, l'equilibrio si sposta a sin
- Se sottraggo prodotti, l'equilibrio si sposta a dx

K non varia, dipende solo da T !!

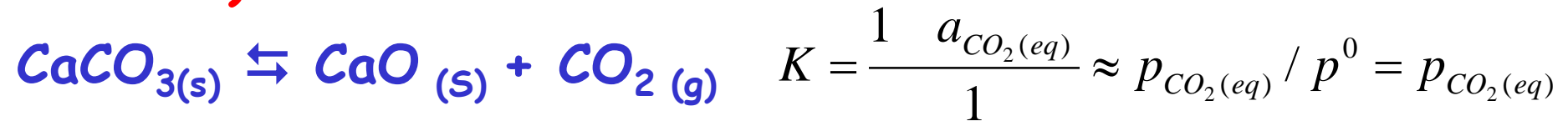


Solo quantità componenti variabili in Q influenzano equilibrio. Per altri conta solo presenza/assenza.

Principio di Le Chatelier



Se un componente ha attività costante = 1 (non compare nella K): attenzione!

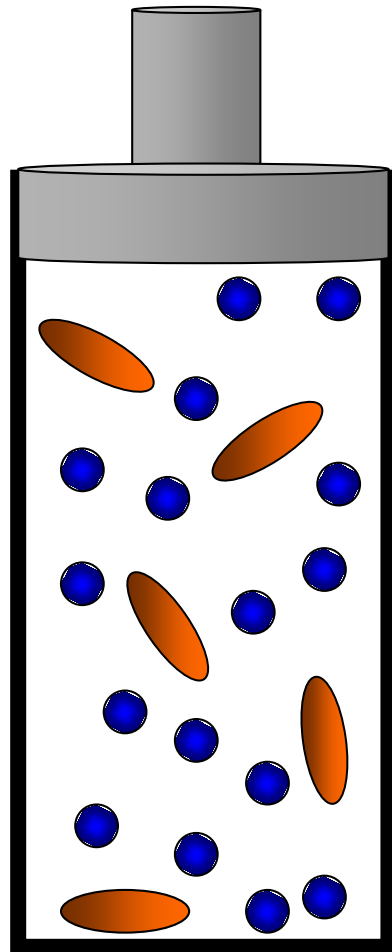


- Se aggiungo il reagente $\text{CaCO}_{3(s)}$ non succede nulla!
- Se aggiungo il prodotto $\text{CaO}_{(s)}$ non succede nulla!
- Se aggiungo il prodotto $\text{CO}_{2(g)}$ l'equilibrio si sposta a sin
- Se sottraggo prodotto $\text{CO}_{2(g)}$ l'equilibrio si sposta a dx

l'attività di solidi (e liquidi) puri non varia, a condizione che restino presenti ! \Rightarrow La quantità di solidi e liquidi puri presenti non influenza gli equilibri !

Compressione $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{g})$

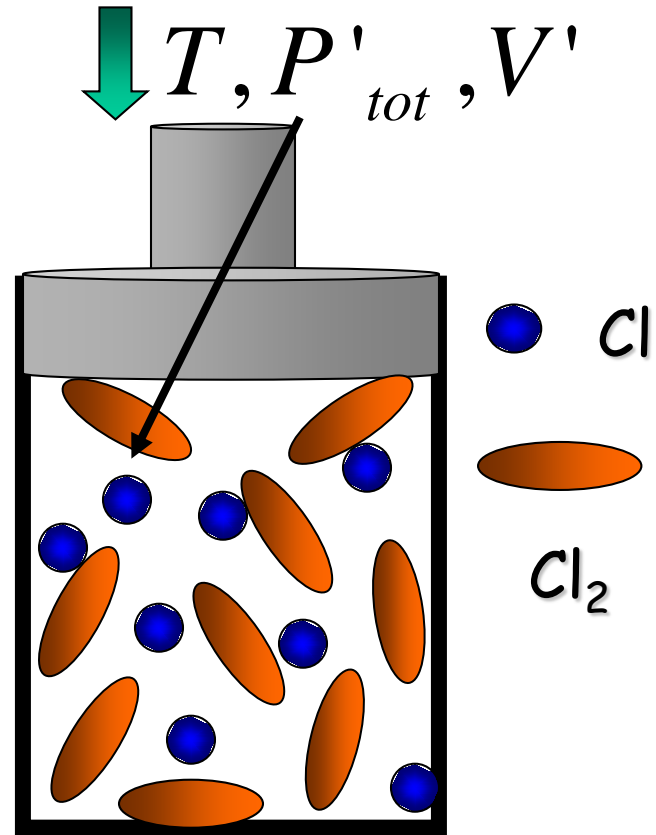
Si comprime il sistema all'equilibrio: p_{Cl_2} e p_{Cl} aumentano



La reazione si sposta nella direzione in cui diminuisce la P , cioè in cui diminuiscono n_{tot} gas

$$K = \frac{p_{\text{Cl}(\text{eq})}^2}{p_{\text{Cl}_2(\text{eq})}} = \frac{p_{\text{Cl}(\text{eq})}'^2}{p_{\text{Cl}_2(\text{eq})}'}$$

$$K = \frac{p_{\text{Cl}(\text{eq})}^2}{p_{\text{Cl}_2(\text{eq})}} = \frac{(P_{\text{tot}} x_{\text{Cl}(\text{eq})})^2}{(P_{\text{tot}} x_{\text{Cl}_2(\text{eq})})} = \frac{P_{\text{tot}} x_{\text{Cl}(\text{eq})}^2}{x_{\text{Cl}_2(\text{eq})}}$$



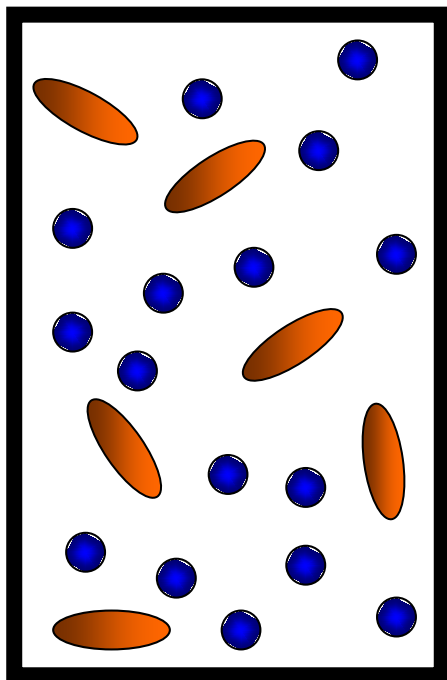
Se aumenta P_{tot} e K_p deve restare invariata \Rightarrow diminuisce $x(\text{Cl})$ ed aumenta $x(\text{Cl}_2)$. Accordo con principio Le Chatelier!

Aggiunta di Gas Inerte



$$K = \frac{p_{\text{Cl}(\text{eq})}^2}{p_{\text{Cl}_2(\text{eq})}} = \frac{p'_{\text{Cl}(\text{eq})}^2}{p'_{\text{Cl}_2(\text{eq})}}$$

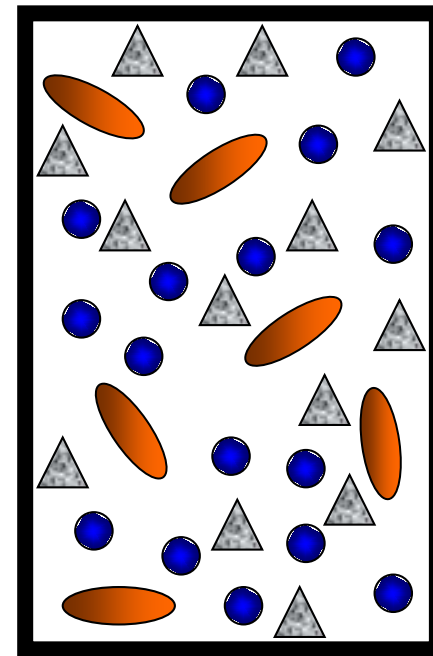
- Se P_{tot} viene aumentata con del gas inerte, ad es. Ne, mantenendo V cost., x_{Cl_2} e x_{Cl} diminuiscono ma p_{Cl_2} e p_{Cl} sono invariate, e l'equilibrio non si sposta.



$$p_{\text{Cl}} = p'_{\text{Cl}}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = p'_{\text{Cl}_2}$$

$$K = \frac{p_{\text{Cl}(\text{eq})}^2}{p_{\text{Cl}_2(\text{eq})}} = \frac{(P_{\text{tot}} x_{\text{Cl}(\text{eq})})^2}{(P_{\text{tot}} x_{\text{Cl}_2(\text{eq})})}$$



Variazione di T o scambio di calore

$$\Delta H^0 < 0$$



Aumentando T , l'equilibrio si sposta nella direzione endotermica (che assorbe Q)

Diminuendo T , l'equilibrio si sposta nella direzione esotermica (che sviluppa Q)

Con T varia K !

Equazione di van't Hoff

Dipendenza della K di equilibrio da T

- Parto dalla: $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ (a $T = \text{cost}$)
- Esplicito che $\Delta G^{\circ}(T) = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} = e^{\left(-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right)}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad \text{da cui:}$$

$$\boxed{\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}}$$

> 0 : $\ln K$ e K crescono se $\Delta H^{\circ} > 0$
 < 0 : $\ln K$ e K decrescono se $\Delta H^{\circ} < 0$

Equazione di van't Hoff

- L'equazione di van't Hoff (forma integrata) \Rightarrow determinazione delle K di equilibrio a diverse T .

$$\ln K_x = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{reaz}}}{RT_x} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{reaz}}}{R}$$

- Se si assume che ΔH° e ΔS° di reazione non varino con T , ricaviamo:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{reaz}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Esempio



- + $\text{SO}_3(\text{g})$ aumenta $p\text{SO}_3(\text{g})$

$$K = \frac{p_{\text{SO}_2(\text{eq})}^2 p_{\text{O}_2(\text{eq})}}{p_{\text{SO}_3(\text{eq})}^2}$$

l'equilibrio si sposta a dx

- + $\text{SO}_2(\text{g})$ o $\text{O}_2(\text{g})$ aumenta $p\text{SO}_2(\text{g})$ o $p\text{O}_2(\text{g})$

l'equilibrio si sposta a sinistra

- - $\text{SO}_3(\text{g})$ diminuisce $p\text{SO}_3(\text{g})$

l'equilibrio si sposta a sinistra

- - $\text{SO}_2(\text{g})$ o $\text{O}_2(\text{g})$ diminuisce $p\text{SO}_2(\text{g})$ o $p\text{O}_2(\text{g})$ l'equilibrio si sposta a dx

K non varia, dipende solo da T !!!!

Esempio



- Aumento P_{tot} (T costante) (riduco il V_{tot})

l'equil. si sposta a sin. riducendo le moli e P_{tot}

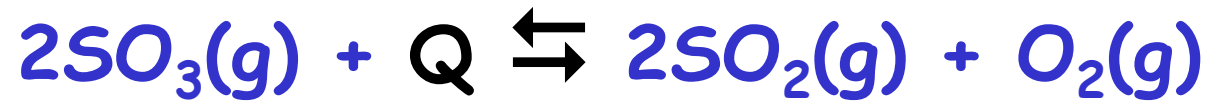
- Diminuisco P_{tot} (T costante) (aumento il V_{tot})

l'equil. si sposta a dx aumentando le moli e P_{tot}

K non varia, dipende solo da T!!!!

$$K = \frac{p_{\text{SO}_2(\text{eq})}^2 p_{\text{O}_2(\text{eq})}}{p_{\text{SO}_3(\text{eq})}^2} = \frac{P_{\text{tot}} x_{\text{SO}_2(\text{eq})}^2 x_{\text{O}_2(\text{eq})}}{x_{\text{SO}_3(\text{eq})}^2}$$

Esempio



$\Delta H^0 > 0$ endotermica

- Aumento T , fornisco Q (reagente)

l'equil. si sposta verso destra per assorbirlo

$\Rightarrow K$ aumenta!!

- Diminuisco T , sottraggo Q (reagente)

l'equil. si sposta verso sinistra per compensare

$\Rightarrow K$ diminuisce !!