

REVERSIBILITÀ REAZIONI

EQUILIBRI CHIMICI → DINAMICI

rispondono alle variazioni
di T, P e variazione delle
quantità di prodotti e reagenti

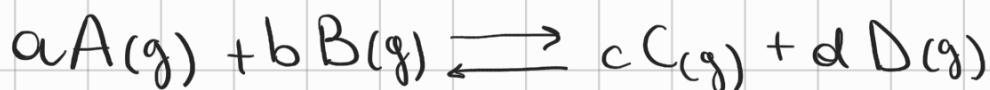
stato di equilibrio:

velocità della reazione diretta = inversa
e composizione non ha cambiamento netto

LEGGE DE' AZIONE DI MASS

K = costante di equilibrio

⇒ dipende dalla composizione all'equilibrio
e dalle T



$$K = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

← caratteristica della reazione
P parziali
coefficienti stechiometrici

per le soluzioni si usa la concentrazione
del soluto $[A]^a$

in generale si tratta di ATTIVITÀ a

$$\begin{cases} \text{Gas ideale} = P_A \\ \text{Soluto} = [A] \\ \text{Solido o liquido puro} = 1 \end{cases}$$

EQUILIBRIO OMogeneo: Reagenti e prodotti nella stessa fase

EQUILIBRIO ETERogeneo: Reagenti e prodotti in fasi diverse

a prescindere dalla composizione iniziale della miscela di reazione, la composizione tende a modificarsi fino a quando le attivita' danno luogo al valore di K caratteristico delle reazioni in esame e delle T

DESCRIZIONE TERMODINAMICA

CRITERIO DI EQUILIBRIO: $\Delta G = 0$ a T e P costanti

l'energia libera puo'
essere scritta come:

$$G = G^\circ + RT \ln a$$

attivita' di
quelle date sottose
non all'equilibrio

$$\Delta G_{\text{reas}} = \Delta G_{\text{reas}}^\circ + RT \ln \frac{a_3 a_4}{a_1 a_2}$$

$$= \Delta G_{\text{reas}}^\circ + RT \ln Q$$

Q = Quotiente di reazione
non all'equilibrio

Poiche' all'equilibrio $\Delta G_r = 0$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

e dunque

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Q ha stesse forme di K ma espone le reazioni non all'equilibrio, in qualsiasi momento della reazione

all'equilibrio $\Rightarrow Q = K$

da $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$

vediamo che

- $\Delta G_r^\circ < 0 \quad K > 1$
- $\Delta G_r^\circ > 0 \quad K < 1$

favoriti i PRODOTTI
favoriti i REAGENTI

da queste formule

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R}$$

oppure

$$K = e^{-\frac{\Delta H_r^\circ}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_r^\circ}{R}}$$

- Se $\Delta H_r^\circ > 0 \quad K < 1 \rightarrow$ reazione ENDOTERMICA
fornisce poco prodotto
a meno che $\Delta S_r^\circ \gg 0$ si puo' prevedere $K > 1$
- Se $\Delta H_r^\circ < 0 \quad K > 1 \rightarrow$ reazione ESOTERMICA
fornisce molto prodotto

~ raddoppio le moli della reazione $\Rightarrow K^2$

~ sommo due reazioni $\Rightarrow K_1 \cdot K_2$

Possiamo scrivere l'a di gas anche con concentrazioni molo/ri ma otteriamo K e non Kc

⇒ Si ricava da

$$K = \left(\frac{C^0 RT}{P^0} \right)^{\Delta n_r} \cdot K_c$$

e in modo più sintetico

$$K = (RT)^{\Delta n_r} \cdot K_c$$

Q e K

→ Q < K concentrazioni/pressioni troppo piccole rispetto ai reagenti
→ FORMAZIONE DI PRODOTTI.

→ Q = K all'equilibrio
→ NON TENDE NE' A PRODOTTI
NE' A REAGENTI

→ Q > K → REAGENTI per motivi intensivo
di Q < K

PRINCIPIO DI LE CHÂTEUER

l'equilibrio tende a modificarsi per rendere minima l'effetto della perturbazione

→ aggiungendo o sottraendo sostanza, varia Q di reazione (K caratteristica della reazione ⇒ costante)

all'equilibrio $Q = K \rightarrow$ A tenderà a riportarsi iguale a K perché in tale direzione diminuisce l'energia libera

- aggiunte di reagenti o sottrazione di prodotti

$$\Rightarrow Q < K \rightarrow \underline{\text{formazione di prodotti}}$$

- aggiunte di prodotti o sottrazione di reagenti

$$\Rightarrow Q > K \rightarrow \underline{\text{formazione di reagenti}}$$

→ Comprimendo o diminuendo P , si alterano tutte le attivitá/Pressioni lasciando il rapporto di K inalterato

- la compressione tende a spostare la reazione verso la riduzione delle molecole grosse
l'aumento di P dunque all'imminiose di gas invece NON ha effetto sull'equilibrio

→ Aumentando la T , K varia

- ESOTERMICHE → Reagenti (K diminuisce)

l'aumento di T copre una minore quantità di calore liberato in reazione

- ENDOTERMICHE → Prodotti (K aumenta)

poco calore da assorbire, copre l'aumento di T

EQUAZIONE DI VAN'T HOFF

$$\ln \frac{K_{\text{finale}}}{K_{\text{iniziale}}} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\}$$

Per poter calcolare le K raggiunte con l'aumento di T da T_1 a T_2

