



POLITECNICO
MILANO 1863

Corsa di Chimica Generale

Ing. Informatica/Automazione/Telecomunicazioni

Lezione 11 – Equilibrio chimico – AA 2024-25

✦ La reversibilità delle reazioni

Alcune reazioni terminano quando si sono consumati i reagenti.



Reazione del sodio con
l'ossigeno



Reazione di
combustione



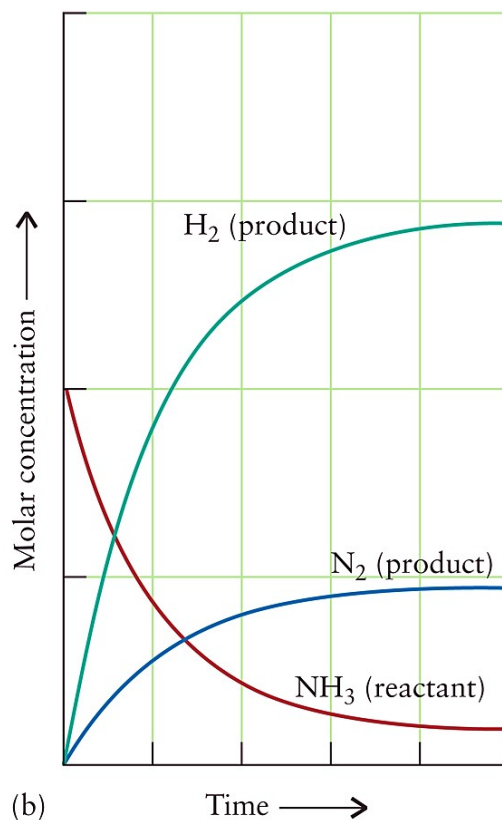
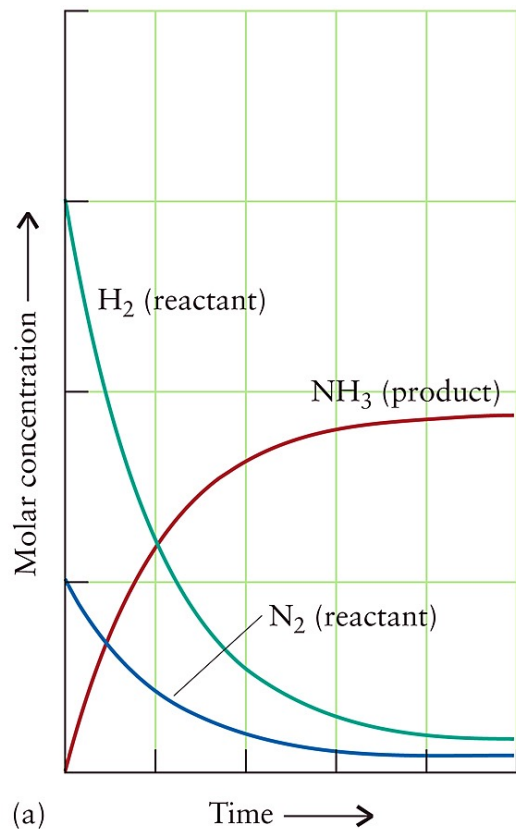
Reazione esplosiva
della polvere da sparo

In realtà ciò non accade sempre e in moltissimi casi la conversione dei reagenti nei prodotti è incompleta. L'incompletezza di moltissime reazioni chimiche si spiega con la loro **reversibilità**: cioè, **non solo i reagenti si trasformano in prodotti, ma avviene anche il contrario, cioè i prodotti si convertono in reagenti.**



✦ La reversibilità delle reazioni

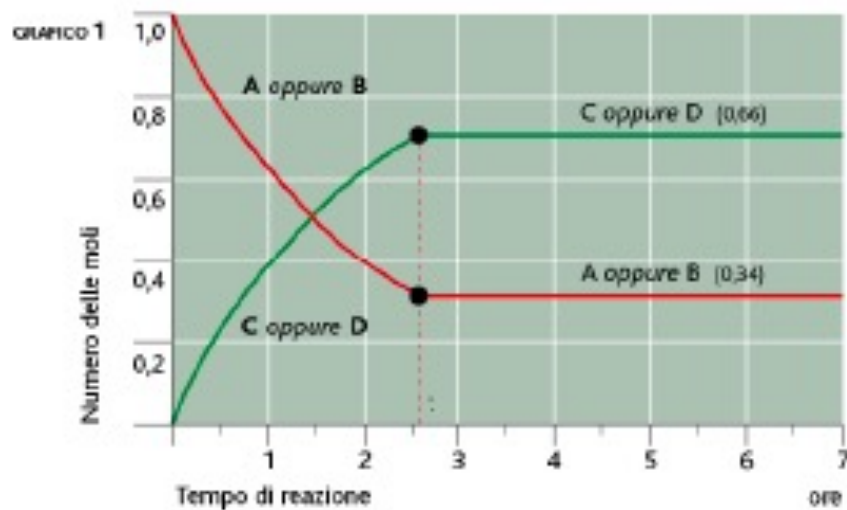
Consideriamo la reazione di formazione dell'ammoniaca:



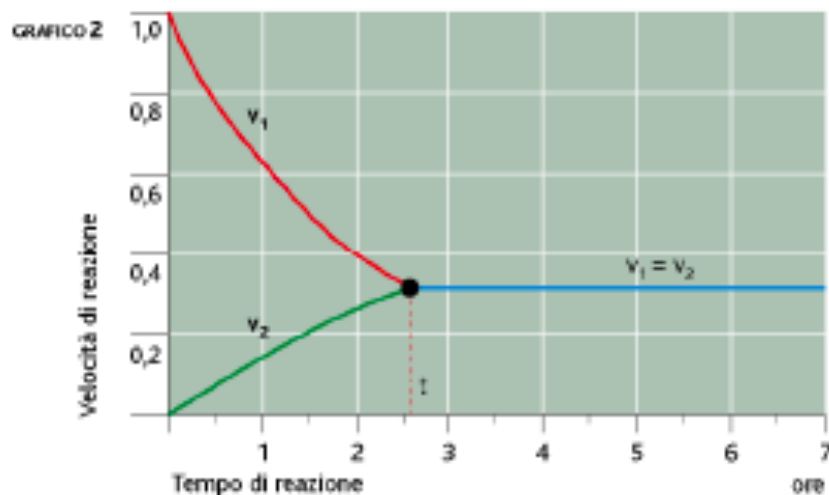
Quando la *reazione diretta* e quella *inversa* hanno la **stessa velocità**, non si ha **nessun cambiamento della composizione** del sistema. Il sistema è al suo stato di **equilibrio**!



✦ La reversibilità delle reazioni



La velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione di reagenti, per cui la velocità della reazione diretta diminuisce nel tempo, mentre la velocità della reazione inversa aumenta.



Da un certo momento in poi, le velocità delle due reazioni sono uguali e quindi le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti diventano costanti.



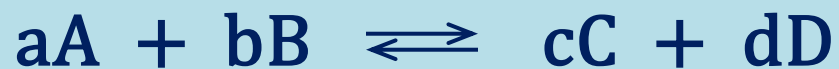
✦ Sistemi in equilibrio

- 1 Non mostrano a livello macroscopico nessuna variazione misurabile.
- 2 Sono raggiunti attraverso variazioni spontanee.
- 3 Mostrano un bilanciamento dinamico tra processo diretto e inverso che avvengono con la stessa velocità.
- 4 L'equilibrio è raggiunto sia partendo dai reagenti sia partendo dai prodotti.



✦ Reazioni ed equilibrio

- ✓ Lo stato di **equilibrio** è caratterizzato un *preciso rapporto quantitativo tra reagenti e prodotti*, descritto dalla cosiddetta **costante di equilibrio K_{eq}**
- ✓ Si arriva a tale stato in maniera indipendente rispetto allo stato iniziale
- ✓ In generale, data la reazione:



Attenzione al
tipo di frecce!!

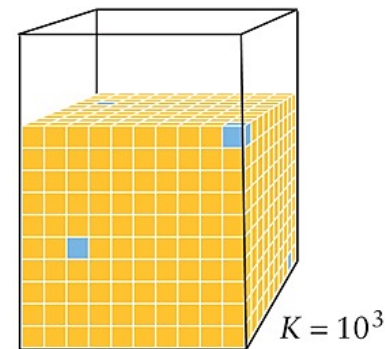
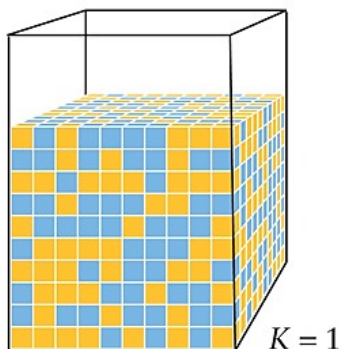
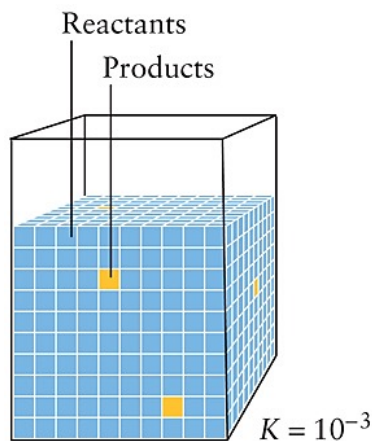
$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$



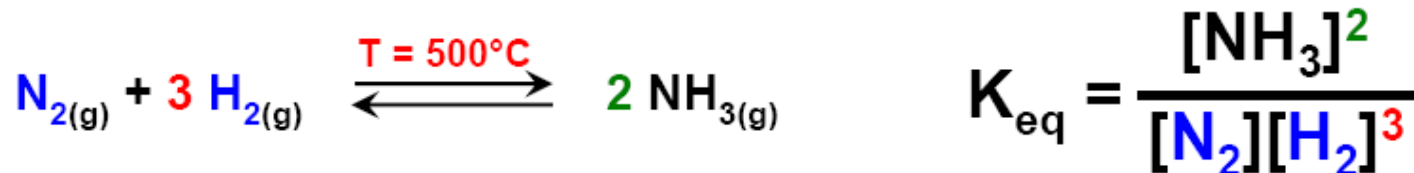


$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

- ✓ Per una data temperatura esiste un solo valore della K_{eq}
- ✓ La K_{eq} , per come è definita, è sempre positiva, e può essere:
 - $K_{eq} > 1$: la reazione è spostata **verso i prodotti**, cioè è **favorita**
 - $K_{eq} < 1$: la reazione è spostata **verso i reagenti**, cioè è **sfavorita**



✓ Esempio: reazioni ed equilibrio



$$\begin{aligned} [\text{N}_2]_0 &= 1.000 \text{ M} \\ [\text{H}_2]_0 &= 1.000 \text{ M} \\ [\text{NH}_3]_0 &= 0 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} [\text{N}_2]_0 &= 0.921 \text{ M} \\ [\text{H}_2]_0 &= 0.763 \text{ M} \\ [\text{NH}_3] &= 0.157 \text{ M} \end{aligned}$$

$$K = 6.02 \times 10^{-2} \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$\begin{aligned} [\text{N}_2]_0 &= 2.000 \text{ M} \\ [\text{H}_2]_0 &= 1.000 \text{ M} \\ [\text{NH}_3]_0 &= 3.000 \text{ M} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} [\text{N}_2]_0 &= 2.59 \text{ M} \\ [\text{H}_2]_0 &= 2.77 \text{ M} \\ [\text{NH}_3] &= 1.82 \text{ M} \end{aligned}$$

$$K = 6.02 \times 10^{-2} \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}$$



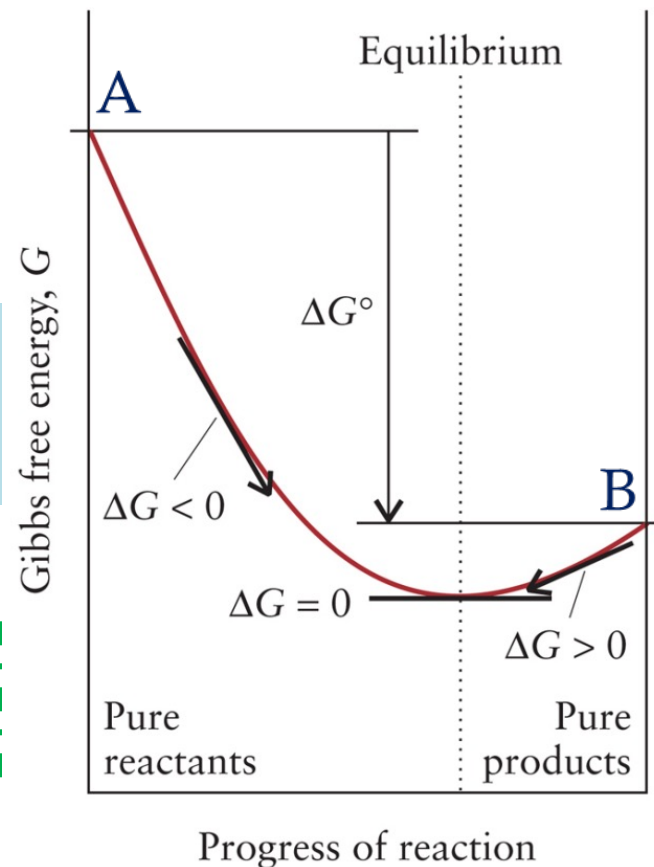
✦ Equilibrio ed energia

Una reazione può essere:

- **spontanea** se $\Delta G_r^\circ < 0$
- **«proibita»** se $\Delta G_r^\circ > 0$

$$\Delta G_{\text{reaz}}^0 = \sum_{\text{prodotti}} n_i \Delta G_f^0 - \sum_{\text{reagenti}} n_i \Delta G_f^0$$

Qualunque reazione tende spontaneamente a procedere verso l'equilibrio $\Delta G_{\text{reaz}}^0 = 0$

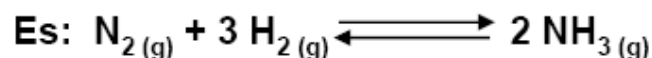


✓ *Equilibrio omogeneo*

Iniziamo ad occuparci dell'**equilibrio nei sistemi omogenei**, nei quali si distingue *una sola fase*.

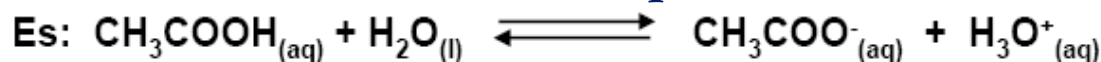
In particolare, abbiamo:

- **equilibrio fra gas:** si usano le **pressioni parziali delle specie coinvolte**. La costante di equilibrio è chiamata **K_p** :



$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} = 7,5 \times 10^2 \text{ atm}^{-2} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

- **equilibrio in soluzione:** si usano le **concentrazioni molari delle specie coinvolte**. La costante di equilibrio è chiamata **K_c** :



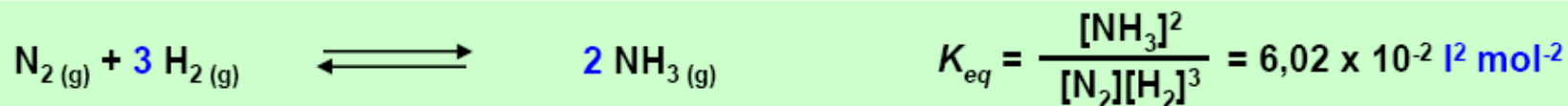
$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/l a } 25^\circ\text{C}$$



❖ *Le K di equilibrio*

K_p e K_c hanno valore ed unità di misura che dipendono da:

- *unità di misura di pressione o concentrazione*
- *coefficienti stechiometrici*
- *espressione della reazione chimica*

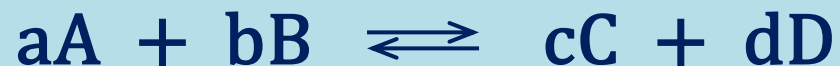


Moltiplicando un'equazione chimica per x , la rispettiva K_{eq} va elevata alla x !



❖ K_{eq} per i gas

Consideriamo le p_i all'equilibrio:



$$K_p = \frac{p_{eq}^c \cdot p_{eq}^d}{p_{eq}^a \cdot p_{eq}^b} = RT^{\Delta n} \cdot K_c$$

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

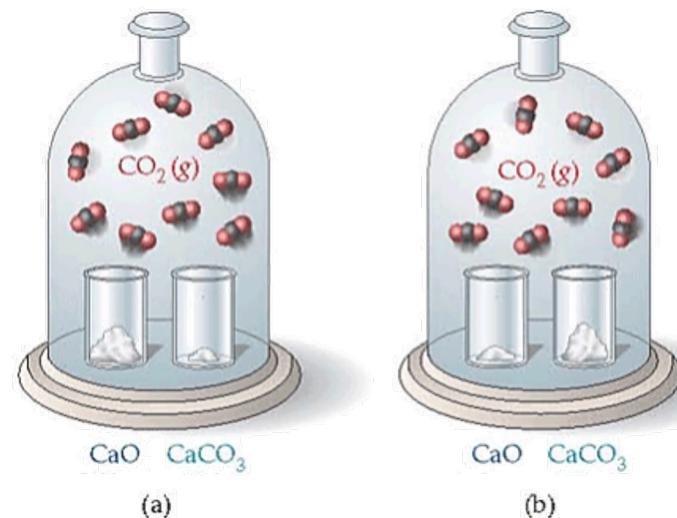
$$K_p = \frac{\left(\frac{n_c RT}{V_c}\right)^c * \left(\frac{n_d RT}{V_d}\right)^d}{\left(\frac{n_a RT}{V_a}\right)^a * \left(\frac{n_b RT}{V_b}\right)^b} = \frac{([C]RT)^c * ([D]RT)^d}{([A]RT)^a * ([B]RT)^b} = RT^{c+d-a-b} \frac{([C])^c \cdot ([D])^d}{([A])^a \cdot ([B])^b} = RT^{\Delta n} \cdot K_c$$

Per i gas, si possono quindi usare sia K_p che K_c , facendo attenzione alla correlazione che le lega.

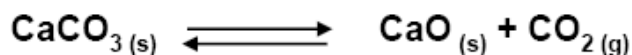


✓ *Equilibri eterogenei*

- Qui si ha la presenza di *più fasi*
- La presenza di solidi o liquidi puri viene ignorata nella scrittura della K_{eq} , anche se la loro presenza è necessaria ai fini della reazione. Le sostanze pure (solidi o liquidi) non sono caratterizzate da grandezze (concentrazione, pressione parziale) che possa avere senso inserire nella K_{eq} . In essa, perciò, trovano posto solo le grandezze relative ai gas o ai soluti.



ESEMPI DI EQUILIBRI ETEROGENEI:



$$\left. \begin{aligned} K_p &= P(\text{CO}_2(\text{g})) \\ K_p &= P(\text{NH}_3(\text{g})) \cdot P(\text{HCl}(\text{g})) \end{aligned} \right\} \text{È però necessario che all'eq. ci sia ancora solido presente.}$$

$$K_p = P(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) \quad \text{È però necessario che all'eq. ci sia } \text{H}_2\text{O}(\text{l}), \text{ non importa quanta!}$$



✦ Il quoziente di reazione

La K_{eq} è quel rapporto quantitativo tra le concentrazioni delle sostanze che prendono parte alla reazione a cui la reazione stessa deve tendere.

Nell'espressione della K_{eq} compaiono le concentrazioni all'equilibrio.

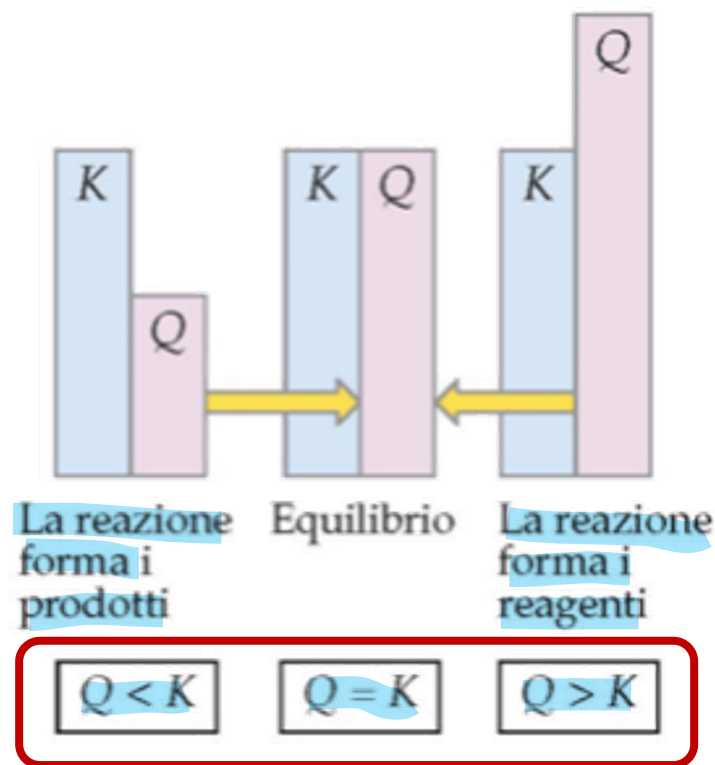
*L'espressione ottenuta inserendo invece le concentrazioni relative ad un dato momento si chiama **quoziente di reazione (Q)**.*

$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} \quad \Rightarrow \quad Q = \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b}$$

Poiché la reazione tende a

$$Q \rightarrow K_{eq}$$

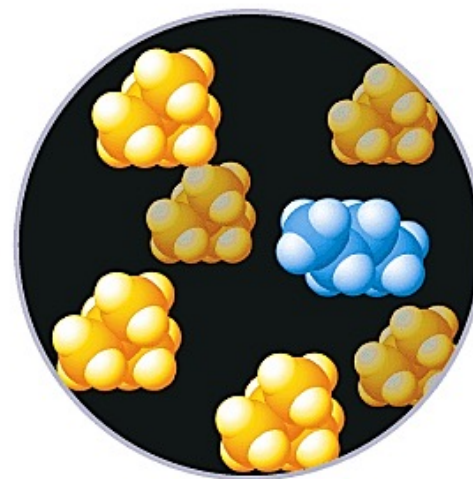
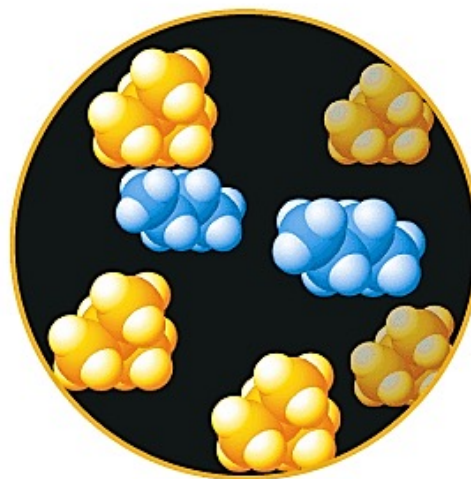
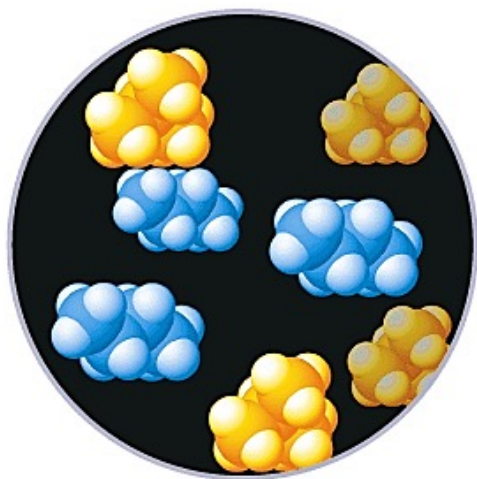
si può prevedere la direzione della reazione dal confronto tra i due!



✓ Esempio: Q ed equilibrio



$$K_{\text{eq}} = \frac{\text{isobutano}}{\text{butano}} = 2,5$$



(a) Non all'equilibrio. $Q < K$.

In questo caso nel contenitore sono presenti 4 molecole di isobutano e 3 molecole di butano. La reazione procederà per convertire butano in isobutano per raggiungere l'equilibrio.

(b) All'equilibrio. $Q = K$.

In questo caso nel contenitore sono presenti 5 molecole di isobutano e 2 molecole di butano. La reazione è all'equilibrio.

(c) Non all'equilibrio. $Q > K$.

In questo caso nel contenitore sono presenti 6 molecole di isobutano e 1 molecola di butano. La reazione procederà per convertire isobutano in butano per raggiungere l'equilibrio.

Le leggi dell'equilibrio non sono influenzate dalla presenza nel sistema di altre specie o equilibri simultanei.

■ ■ ■

Eventuali altri processi coinvolgenti altre specie saranno regolati dalle loro costanti.

■ ■ ■

Le singole costanti mantengono il loro valore indipendentemente dalla presenza di altri gas.



✓ Esempi: Q ed equilibrio

- 1) $Q < K$: il sistema non è all'equilibrio e avviene la reazione reagenti \rightarrow prodotti

Es: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ in un pallone di $V = 1,00 \text{ l}$ e alla $T = 698 \text{ K} \Rightarrow K_{\text{eq}} = 54,4$

se $[\text{H}_2(\text{g})] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[\text{I}_2(\text{g})] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[\text{HI}(\text{g})] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

in quale direzione avviene la reazione?

$$Q_{\text{reaz}} = \frac{[\text{HI}]_{\text{ist}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{ist}} \times [\text{I}_2]_{\text{ist}}} = \frac{(2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l})^2}{1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \times 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}} = 4,00$$

Q deve aumentare per eguagliare K_{eq} , quindi $[\text{HI}]_{\text{ist}}$ deve aumentare per eguagliare $[\text{HI}]_{\text{eq}}$. La reazione procede ancora verso destra finchè $Q = K_{\text{eq}}$ e solo allora la reazione sarà all'equilibrio.

- 2) $Q = K$: il sistema è all'equilibrio e le concentrazioni di reagenti e prodotti non variano nel tempo.

Es: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ in un pallone di $V = 1,00 \text{ l}$ e alla $T = 698 \text{ K} \Rightarrow K_{\text{eq}} = 54,4$

se $[\text{H}_2(\text{g})] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[\text{I}_2(\text{g})] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[\text{HI}(\text{g})] = 7,4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

in quale direzione avviene la reazione?

$$Q_{\text{reaz}} = \frac{[\text{HI}]_{\text{ist}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{ist}} \times [\text{I}_2]_{\text{ist}}} = \frac{(7,4 \times 10^{-2} \text{ mol/l})^2}{1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \times 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}} = 54,4$$

$Q = K_{\text{eq}}$, quindi $[\text{HI}]_{\text{ist}} = [\text{HI}]_{\text{eq}}$. La reazione è già all'equilibrio quindi le concentrazioni di reagenti e prodotti rimangono costanti fintanto che T rimane costante a 698 K .



✓ Esempi: Q ed equilibrio

3) $Q > K$: il sistema non è all'equilibrio e avviene la reazione prodotti \rightarrow reagenti

se $[\text{H}_2(\text{g})] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[\text{I}_2(\text{g})] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[\text{HI}(\text{g})] = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$

in quale direzione avviene la reazione?

$$Q_{\text{reaz}} = \frac{[\text{HI}]_{\text{ist}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{ist}} \times [\text{I}_2]_{\text{ist}}} = \frac{(2,0 \times 10^{-1})^2 (\text{mol/l})^2}{1,0 \times 10^{-2} (\text{mol/l}) \times 1,0 \times 10^{-2} (\text{mol/l})} = 400$$

Q deve diminuire per eguagliare K_{eq} , quindi $[\text{HI}]_{\text{ist}}$ deve diminuire per eguagliare $[\text{HI}]_{\text{eq}}$. La reazione procede verso sinistra finché $Q = K_{\text{eq}}$ e solo allora la reazione sarà all'equilibrio.

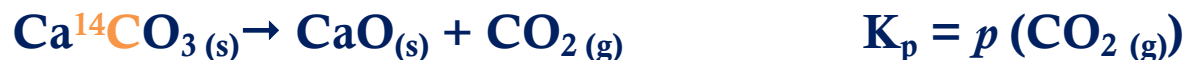


✦ L'equilibrio è dinamico

All'equilibrio il sistema non si trova in uno stato statico! Piuttosto, avvengono contemporaneamente la reazione diretta e quella inversa, ma con uguale velocità. L'equilibrio è **DINAMICO**!



Prendiamo un sistema all'equilibrio, ed immaginiamo di aggiungere una piccola quantità di carbonato di calcio in cui però, al posto del ^{12}C , ci sia del ^{14}C (radioattivo, quindi rilevabile). Questo processo si chiama **marcatura**.



Se andiamo a vedere cosa succede dopo un po' di tempo, accade che rileviamo radioattività anche nella fase gassosa.



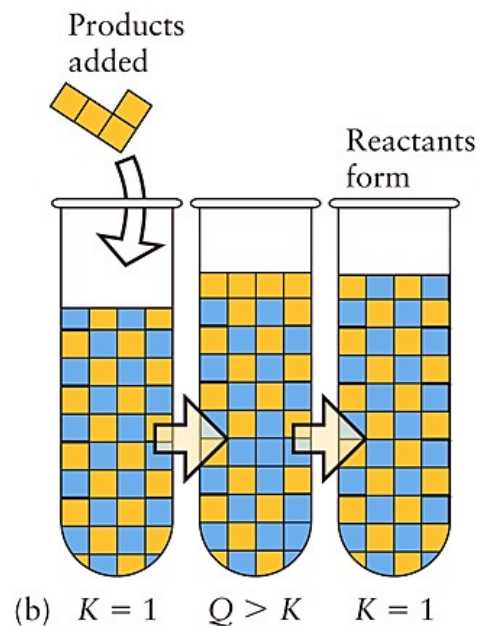
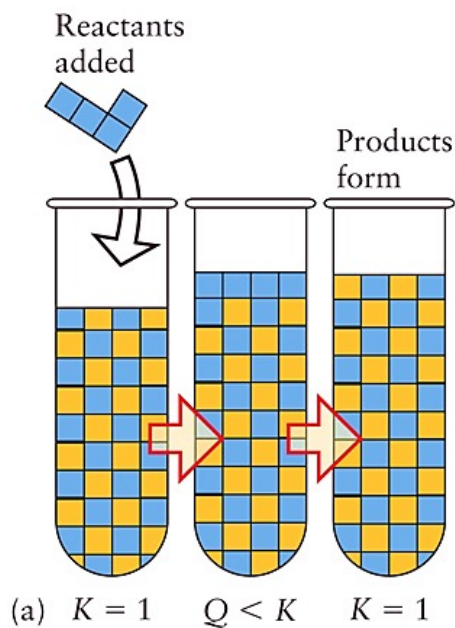
La pressione parziale della CO_2 non è cambiata (non ci si sposta dall'equilibrio), ma le reazioni diretta ed inversa sono continuate ad avvenire, ed il ^{14}C si è “distribuito” nelle sostanze costituite da C.



✦ Principio di Le Châtelier

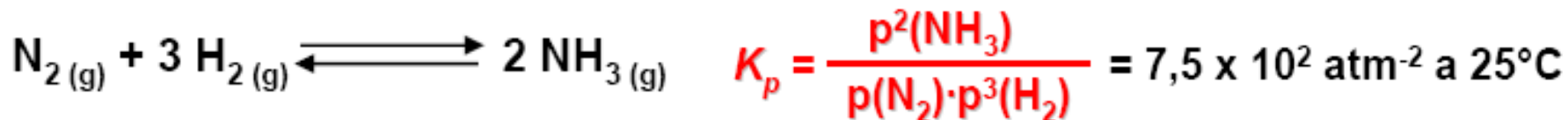
Poiché l'equilibrio è dinamico, esso può rispondere a perturbazioni provenienti dall'esterno.

Il **principio di Le Châtelier** ci dice che, *perturbando un sistema all'equilibrio, questo reagisce in maniera opposta alla sollecitazione.*



1. Cambiamo la concentrazione:

Vediamo cosa succede se a una reazione all'equilibrio, aggiungiamo o togliamo reagenti o prodotti:



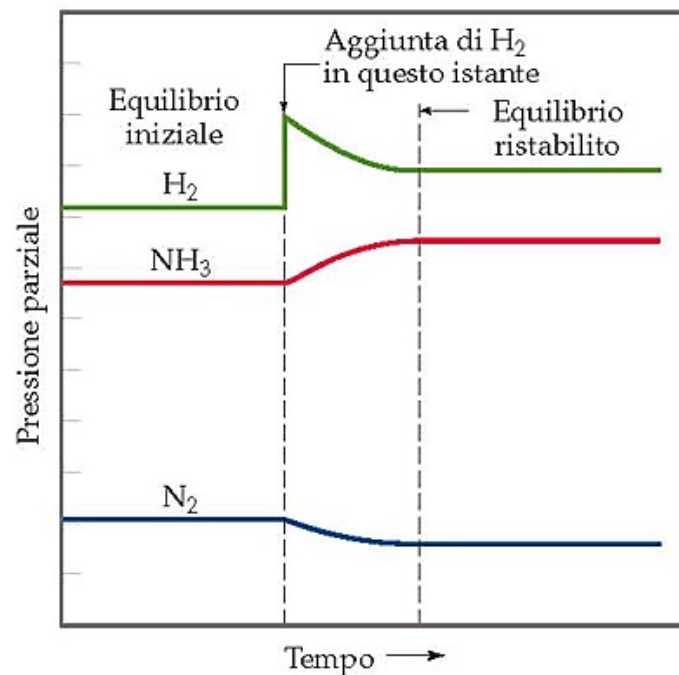
- Se aggiungiamo un reagente:

Immaginiamo di aggiungere H_2 : $p(\text{H}_2)$ aumenta, e si ottiene un $Q < K_p$.

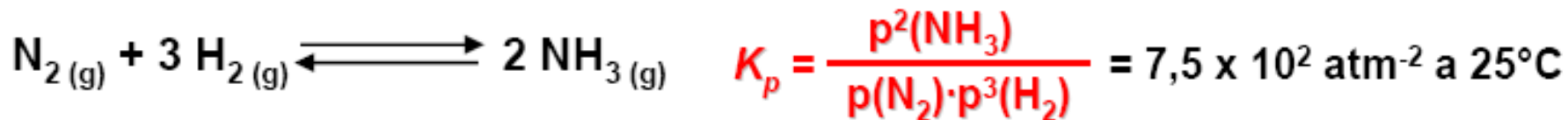
Il sistema, per ristabilire l'equilibrio, si sposta a destra, consumando reagenti (compreso quello aggiunto) a formare prodotti.

La reazione viene cioè spinta verso i prodotti, anche se la K_p rimane la stessa.

Per aumentare la resa di una reazione, si può perciò usare un eccesso di uno dei reagenti.



1. Cambiamo la concentrazione:



- Se aggiungiamo un prodotto:

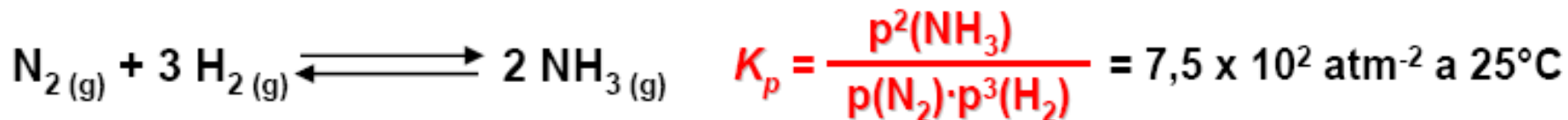
Immaginiamo di aggiungere NH_3 : $p(\text{NH}_3)$ aumenta, e si ottiene un $Q > K_p$.

Il sistema, per ristabilire l'equilibrio, si sposta a sinistra, consumando prodotti (compreso quello aggiunto) a riformare i reagenti.

La reazione viene cioè spinta indietro verso i reagenti, anche se la K_p rimane la stessa.



1. Cambiamo la concentrazione:



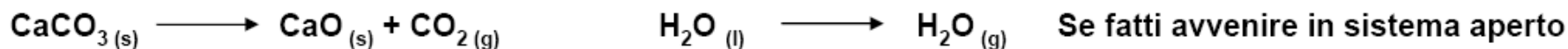
- Se sottraiamo un prodotto:

Immaginiamo di sottrarre NH_3 : $p(\text{NH}_3)$ diminuisce, e si ottiene un $Q < K_p$.

Il sistema, per ristabilire l'equilibrio, si sposta a destra, consumando ancora reagenti a riformare i prodotti.

La reazione viene cioè spinta verso i prodotti, anche se la K_p rimane la stessa.

Si possono ottenere alte rese anche da reazioni con $K_p \ll 1$, se si riesce a sottrarre continuamente uno dei prodotti (sistema aperto): in pratica, il sistema NON raggiunge MAI l'equilibrio. La reazione è, di fatto, irreversibile.



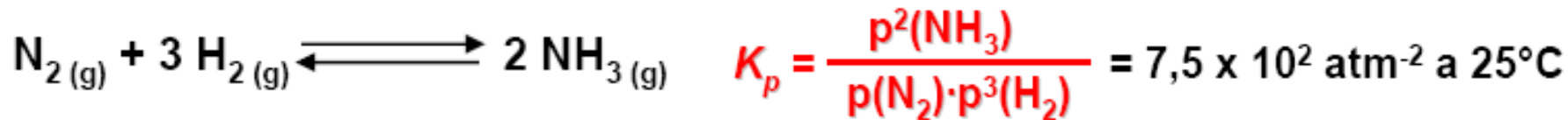
ATTENZIONE: $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) \Rightarrow$ Equilibrio eterogeneo $\Rightarrow K_p = K_c = p(\text{SO}_2) / p(\text{O}_2)$

L'aggiunta di $\text{S}(\text{s})$ **NON INFLUENZA** la **POSIZIONE** dell'equilibrio (non compare nella K_{eq}).

Perché il sistema possa raggiungere l'equilibrio è necessario che $\text{S}(\text{s})$ sia **PRESENTE**, ma la sua quantità non influenza l'equilibrio.



2. Cambiamo la pressione:



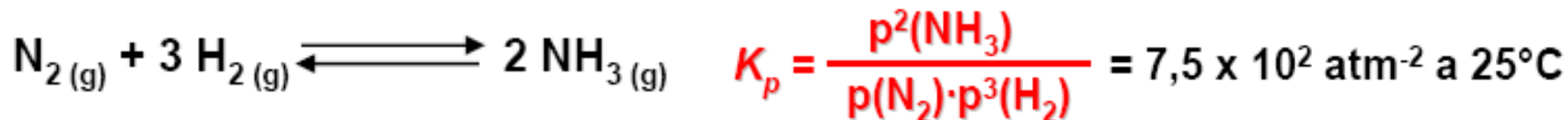
$$p_{\text{NH}_3} = \chi_{\text{NH}_3} p_{\text{tot}}$$

$$\chi_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3} / n_{\text{tot}}$$

$$K_p = \frac{(\chi_{\text{NH}_3} p_{\text{tot}})^2}{(\chi_{\text{N}_2} p_{\text{tot}})(\chi_{\text{H}_2} p_{\text{tot}})^3} = \frac{\chi_{\text{NH}_3}^2}{\chi_{\text{N}_2} \chi_{\text{H}_2}^3} \frac{1}{p_{\text{tot}}^2}$$

- Se aumento p, visto che K_p deve rimanere costante, deve aumentare il numeratore della frazione. Aumenta, cioè, la frazione molare χ dei prodotti e, contemporaneamente, diminuisce quella dei reagenti. La reazione si sposta a destra.
- Analogamente, una diminuzione della p porterebbe la reazione a spostarsi a sinistra, verso i reagenti.





$$p_{\text{NH}_3} = \chi_{\text{NH}_3} p_{\text{tot}}$$

$$\chi_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3} / n_{\text{tot}}$$

$$K_p = \frac{(\chi_{\text{NH}_3} p_{\text{tot}})^2}{(\chi_{\text{N}_2} p_{\text{tot}})(\chi_{\text{H}_2} p_{\text{tot}})^3} = \frac{\chi_{\text{NH}_3}^2}{\chi_{\text{N}_2} \chi_{\text{H}_2}^3} \frac{1}{p_{\text{tot}}^2}$$

In generale, **un aumento della pressione spinge la reazione nel verso della diminuzione del numero di moli** → Le Châtelier: il sistema “riassorbe” l’aumento della pressione andando a diminuire le moli delle sostanze coinvolte.

- **Corollario:** se una reazione non porta alla variazione del numero di moli di gas (es. $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, $\Delta n=0$), le variazioni di pressione sul sistema non influenzano la posizione dell’equilibrio!



3. *Cambiamo la temperatura:*

Cambiando la T, cambia anche la K_{eq} !

In particolare, al crescere della T, accade che:

- *per una reazione esotermica, la K_{eq} diminuisce*
- *per una reazione endotermica, la K_{eq} aumenta*

Anche in questo caso, la variazione può essere interpretata qualitativamente col principio di Le Châtelier.



4. Cambiamo il volume:

Se in un sistema all'equilibrio viene ridotto il volume, aumentando quindi la pressione totale, il principio di Le Chatelier prevede che il sistema risponda a tale perturbazione spostando la posizione di equilibrio in modo da ridurre la pressione.

Un sistema può ridurre la pressione riducendo il numero totale di molecole di gas presenti.

Quindi, a temperatura costante:

- *la diminuzione del volume di una miscela gassosa all'equilibrio induce il sistema a spostarsi nel senso che riduce il numero di moli di gas*
- *al contrario, un aumento di volume causa uno spostamento nel senso che produce più molecole di gas*

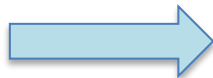


✦ Equilibrio ed energia libera di Gibbs

Abbiamo visto come la **spontaneità** (o meno) di una reazione possa essere interpretata attraverso la variazione di G collegata alla reazione stessa.

Si può dimostrare che, per T costante:

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$



$$G_m = G_m^0 + RT \ln p$$

Dove lo stato i è lo stato standard e lo stato f è uno stato qualsiasi.



✓ Correlazione ΔG e quoziente di reazione Q

$$G_m = G_m^0 + RT \ln p$$

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

$$cG_{m,C} = cG_{m,C}^0 + RT \ln p_C^c$$

$$dG_{m,D} = dG_{m,D}^0 + RT \ln p_D^d$$

$$-aG_{m,A} = -aG_{m,A}^0 + RT \ln p_A^{-a}$$

$$-bG_{m,B} = -bG_{m,B}^0 + RT \ln p_B^{-b}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT \ln Q_r$$



✓ *Correlazione ΔG e costante K_{eq}*

In particolare, abbiamo già visto che all'equilibrio $\Delta G_r = 0$ e $Q_r = K_{eq}$
Quindi:

$$\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_{eq}$$

Questa fondamentale **equazione** lega strettamente il ΔG_r^0 alla K_{eq} .
Si può scrivere anche come:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta G_r^0}{RT}$$

$\Delta G_r^0 < 0$	\rightarrow	$\ln K_{eq} > 0$	\rightarrow	$K_{eq} > 1$	La reazione è spontanea , o favorita
$\Delta G_r^0 > 0$	\rightarrow	$\ln K_{eq} < 0$	\rightarrow	$K_{eq} < 1$	La reazione è sfavorita
$\Delta G_r^0 = 0$	\rightarrow	$\ln K_{eq} = 0$	\rightarrow	$K_{eq} = 1$	La reazione è in equilibrio



Ricordando:

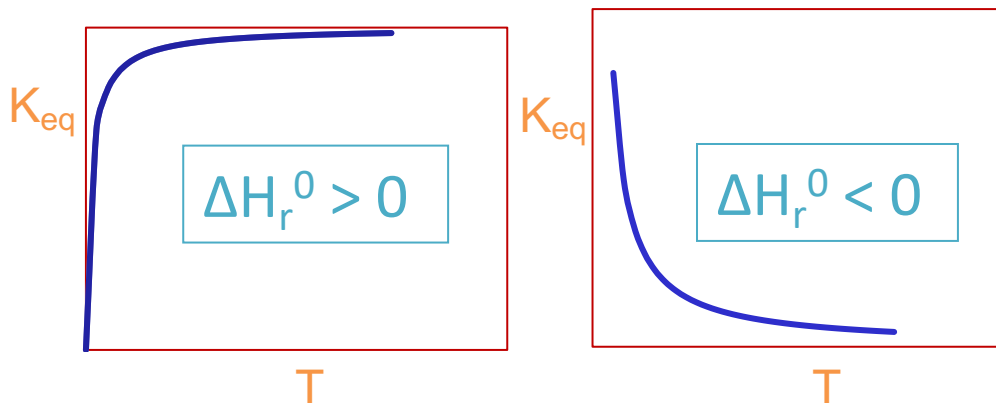
$$\ln K_{eq} = - \frac{\Delta G_r^0}{RT}$$

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

Per definizione di G , se H° e S° non variano con la T :

$$\ln K_{eq} = - \frac{\Delta H_r^0}{RT} + \frac{\Delta S_r^0}{R}$$

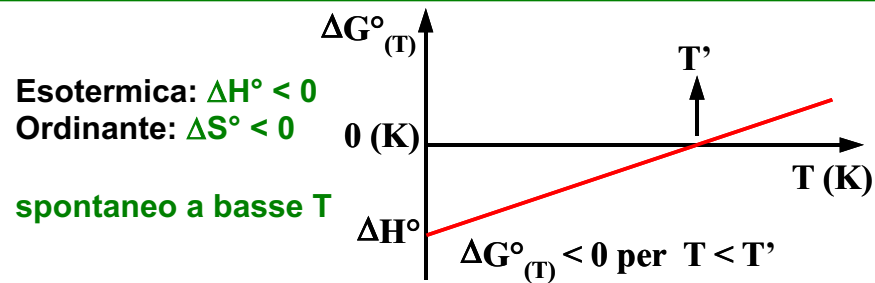
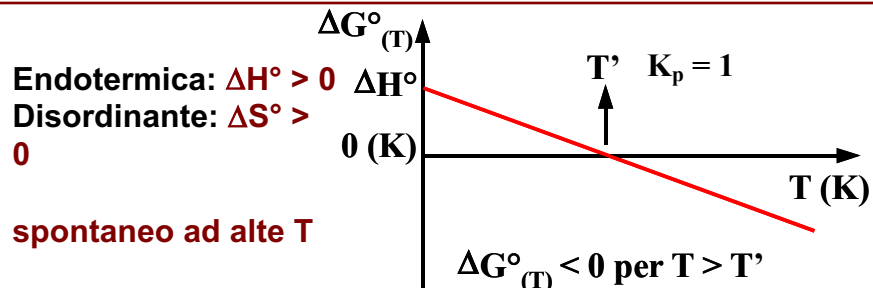
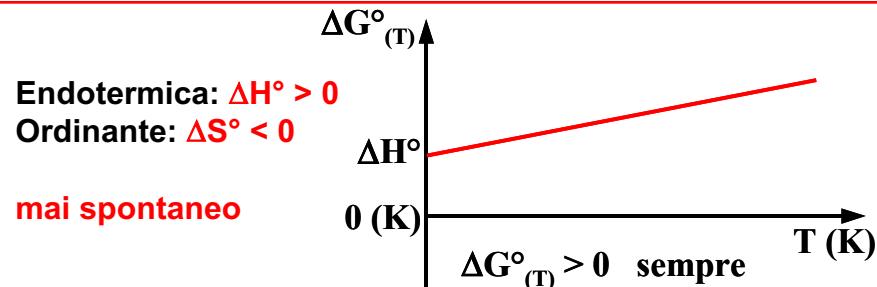
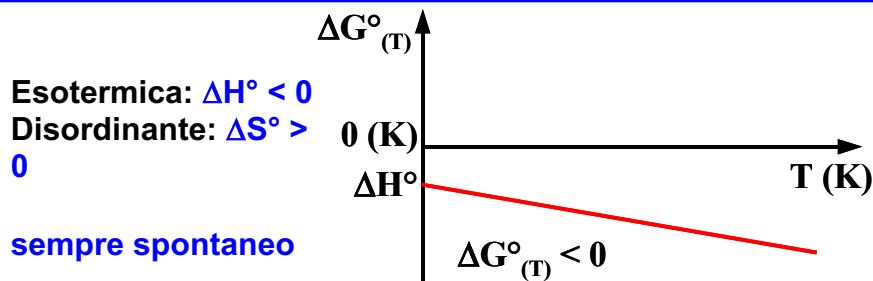
Da quest'ultima equazione, si capisce perché per una reazione endotermica ($\Delta H_r^0 > 0$), all'aumentare di T , la K_{eq} aumenta; così come, per una reazione esotermica, la K_{eq} diminuisce:



✓ ΔG° , K_{eq} e T in grafico

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

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H_r^0}{RT} + \frac{\Delta S_r^0}{R}$$



✓ *Correlazione T e K_{eq}*

- Prendiamo la stessa reazione fatta a due temperature diverse (T_1 e T_2)
- Ammettiamo che, nell'intervallo di T scelto, ΔH° e ΔS° siano costanti:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

sottraendo: _____

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta H^0}{RT_2}$$



Nota la K_{eq} ad una temperatura T_1 , permette di calcolare la K_{eq} ad una temperatura T_2 .

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Equazione di van't Hoff



✓ *ESERCIZIO*

Descrivere come varia la composizione di equilibrio per la seguente reazione:



- a) Se aumenta la temperatura
- b) Se diminuisce il volume
- c) Se si aggiunge O_2
- d) Se si aggiunge C



✓ ESERCIZIO

a) Si tratta di una reazione di combustione.

$\Delta H < 0 \rightarrow$ Se aumenta la temperatura la K_{eq} diminuisce \longrightarrow

*La reazione si
sposta verso sx!*

b) Se diminuisce il volume: $C_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} \rightleftharpoons 1 CO_{(g)}$

$$\Delta n > 0 \rightarrow K_p = (K_n RT/V)^{\Delta n}$$

La diminuzione di volume porta ad un aumento di P!

La reazione si sposta verso un numero minore di n di gas! \longrightarrow

Aumentano i reagenti!

*La reazione si
sposta verso sx!*

c) Si aggiunge O_2 : O_2 è un reagente! \longrightarrow

*La reazione si
sposta a dx!*

d) Si aggiunge C: la fase eterogenea non partecipa all'equilibrio! \longrightarrow

*Nessuna
influenza!*

