

TERMODINAMICA

Studio delle interconversioni delle varie forme di energia (meccanica, chimica, nucleare, ...)

TERMOCHIMICA

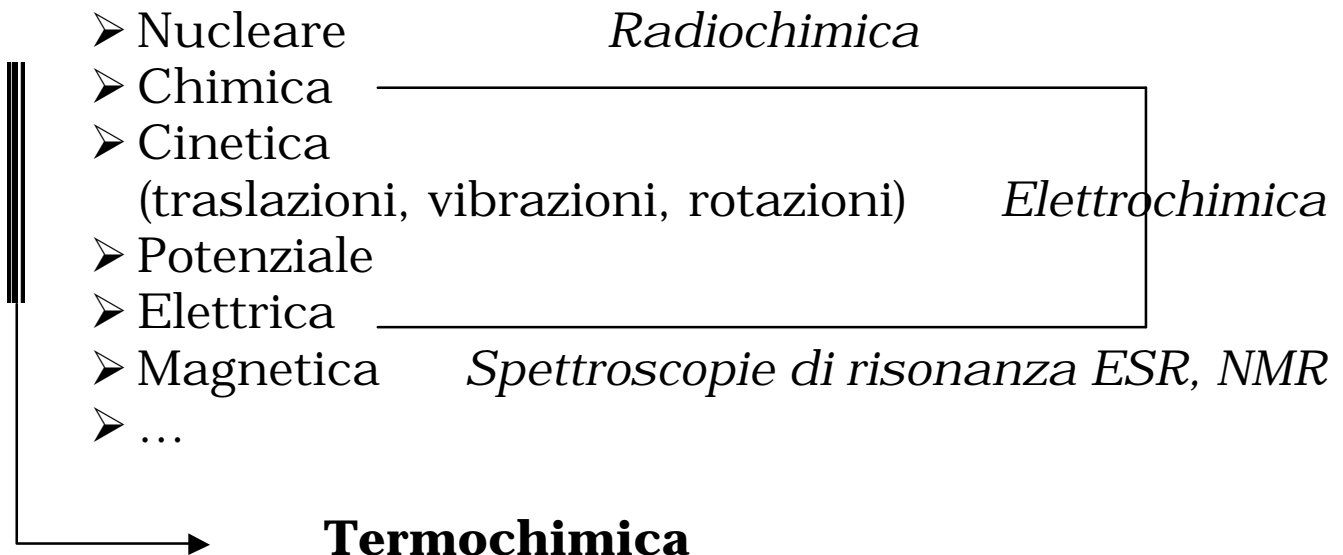
Ramo della termodinamica che si occupa dei bilanci energetici relativi a trasformazioni chimiche

ENERGIA:

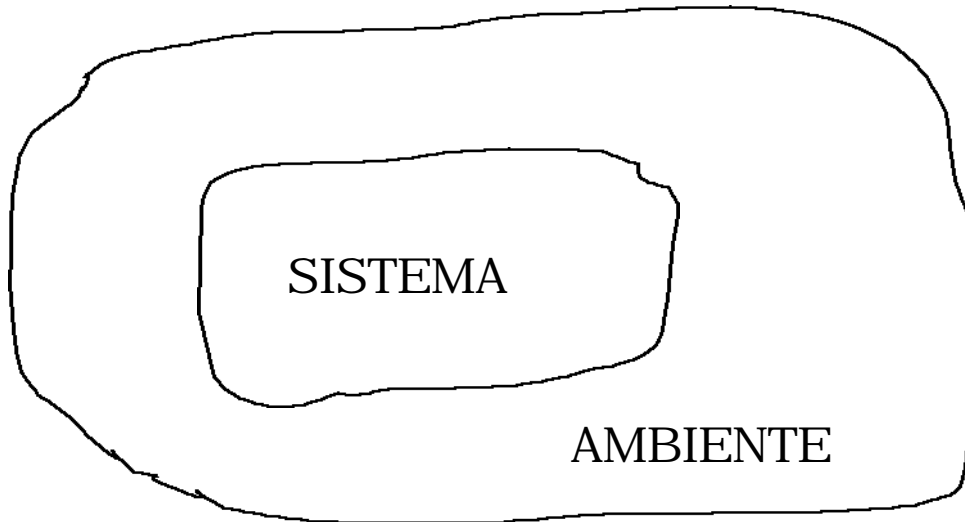
Capacità di compiere Lavoro o di fornire Calore
(Capacità di apportare un Cambiamento Spontaneo)

$$E_{\text{tot}} = \sum E_i$$

Dove E_i sono Energia



SISTEMA TERMODINAMICO



AMBIENTE \approx UNIVERSO - *SISTEMA*

Sistema	SCAMBIA	NON SCAMBIA
ISOLATO	---	Energia, Materia
CHIUSO	Energia	Materia
APERTO	Energia, Materia	---

- Stato di un sistema: di EQUILIBRIO o di NON EQUILIBRIO
- Variabili di Stato o Funzioni di Stato (P, V, T, ..)
- Equazione di Stato ($PV = nRT$)

Stato di Equilibrio: le variabili di Stato devono avere valori uniformi e costanti in ogni parte del sistema.

Variabili di stato di interesse chimico:

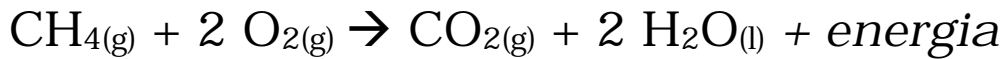
Pressione, Composizione chimica, Concentrazioni, Temperatura, ...

Energia come reagente o prodotto di reazione:

Fotosintesi:



Combustione:



Che energia è, e quanto vale?

$$\text{Energia cinetica: } E_K = \frac{1}{2} m v^2 \quad [E_K] = [\text{kg}][\text{m/s}]^2$$

$$[\text{kg}][\text{m/s}]^2 = \text{J} \quad (\text{unità S.I.})$$

ma: 1 cal = 4.184 J = quantità di calore (energia) necessaria per aumentare di 1°C, da 14.4 a 15.5°C, la temperatura di 1 g di acqua pura.

$$E_K \text{ di una molecola gassosa a } RT \approx 6 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$E_K \text{ di una mole di gas a } RT \approx$$

$$6 \cdot 10^{-21} \text{ J} \times 6.023 \cdot 10^{23} \text{ 1/mole} \approx 4 \cdot 10^3 \text{ J/mole} \quad (4 \text{ kJ})$$

$$\text{E tipiche di reazioni chimiche } 10^4 - 10^6 \text{ J} \gg E_K$$

In un sistema ISOLATO,

$$\text{energia totale} = \text{energia interna}$$

I legge della termodinamica
(Helmholtz 1847, Clausius 1850)

**L'energia interna di un sistema isolato
si mantiene costante**

$$E_{\text{int}} = E_{\text{int}}(T, P, [c_i], \dots) \quad \text{proprietà estensiva}$$

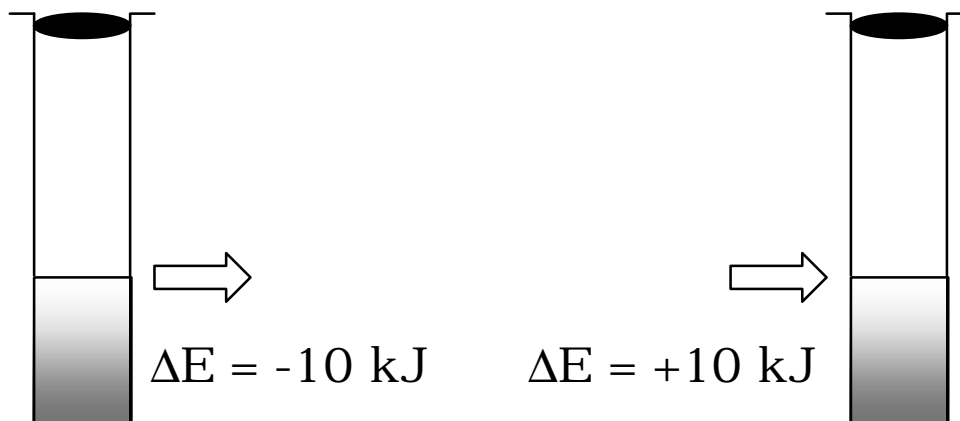
È funzione di stato, ovvero non dipende dal cammino di trasformazione o dalla storia passata del campione

Calore: energia che si trasferisce in virtù di una differenza di temperatura tra il sistema e l'ambiente

Moto termico: moto caotico e casuale delle particelle di un sistema (traslazioni, vibrazioni e rotazioni)

Per un sistema CHIUSO, a Volume costante:

$$\Delta E = q$$



Uscita di calore
E diminuisce

$$\Delta E = q < 0$$

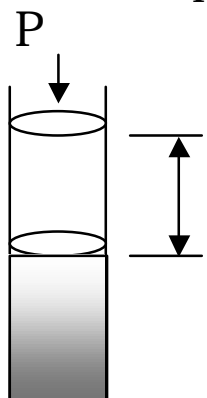
Ingresso di calore
E aumenta

$$\Delta E = q > 0$$

Lavoro: $w =$

prodotto tra distanza percorsa e forza che si oppone

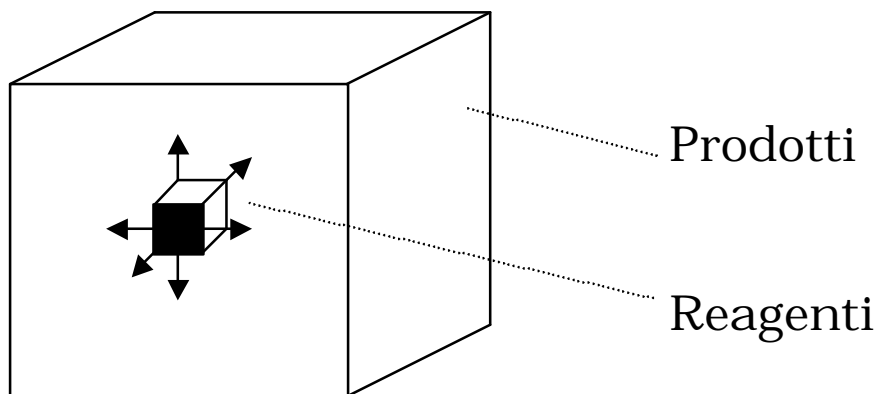
In un pistone di area A e pressione esterna P


$$W = f d = (P A) d = P \Delta V$$

1 L atm = 101 J

Altri tipi di lavoro: elettrico, magnetico, di tensione superficiale, ...

In una reazione chimica, dove variano i volumi molari di prodotti e reagenti:



A P costante, **moli prodotti** \gg **moli reagenti**

Il cambiamento ΔE dipende anche dal lavoro fatto sull'ambiente: **$\Delta E = q - w$** , ove:

$q < 0$ calore ceduto all'ambiente

$q > 0$ calore assorbito dall'ambiente

$w > 0$ lavoro fatto dal sistema sull'ambiente

$w < 0$ lavoro fatto dall'ambiente sul sistema

Per reazioni a *Volume costante*: **$\Delta E = q$**

Normalmente le reazioni si fanno a P costante!

Definiamo **$H = \text{Entalpia} = E + PV$** *funzione di stato*

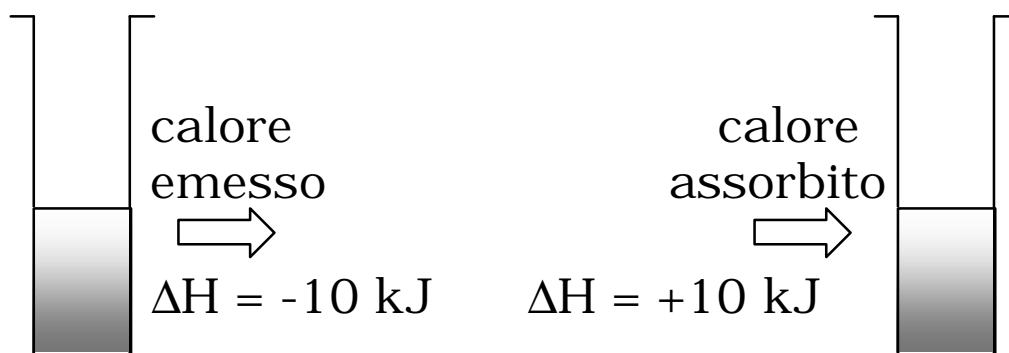
$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P$$

dato che, a P costante $\Delta P=0$ e $\Delta E = q - w$,

$$\Delta H = q - w + P\Delta V$$

se il lavoro è solo di espansione $w = P\Delta V$, da cui:

Per reazioni a *Pressione costante*: **$\Delta H = q$**



ESOTERMICO

Processo che cede calore

ENDOTERMICO

Processo che assorbe calore

Ma: $\Delta H \approx \Delta E$ (a meno di $P\Delta V$)

A P atmosferica, $P\Delta V$ è, tipicamente, $\approx 1-5\%$ di ΔE

Di quanto differiscono Energia Interna ed Entalpia?



$$A \text{ P} = 1 \text{ atm}, \quad \Delta v = 2 - 1 - 3 = -2$$

$$\Delta V_{(2)} = -2 \text{ moli} \times 24.5 \text{ l/mole} = -49 \text{ l}$$

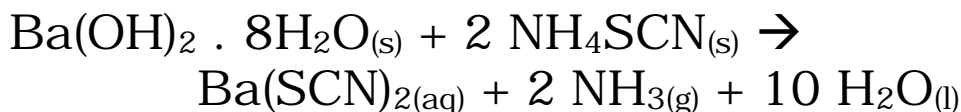
$$P\Delta V_{(2)} = -49 \text{ l atm} \times 101 \text{ J/(l atm)} = -4.9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = -41 - 5 = -46 \text{ kJ}$$

Criterio di spontaneità delle reazioni chimiche:
(Berthelot / Thompson 1848)

Le reazioni spontanee sono quelle ESOTERMICHE

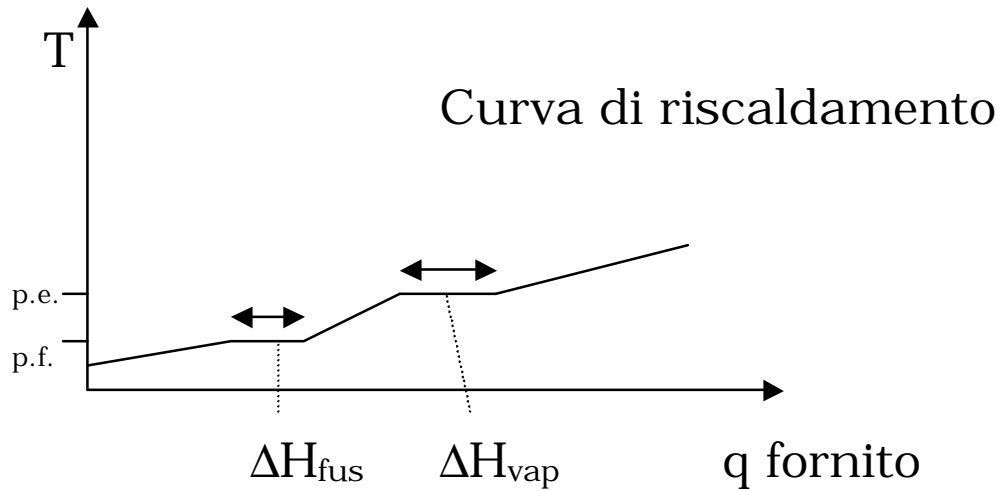
La reazione:



assorbe calore, è spontanea e provoca la formazione di ghiaccio alle pareti! Ha $\Delta H > 0$!

Quindi, il criterio di Berthelot/Thompson è falso!

TRASFORMAZIONI FISICHE: ENTALPIA



$$\Delta H = q_p = c m \Delta T \quad \text{per H}_2\text{O}$$

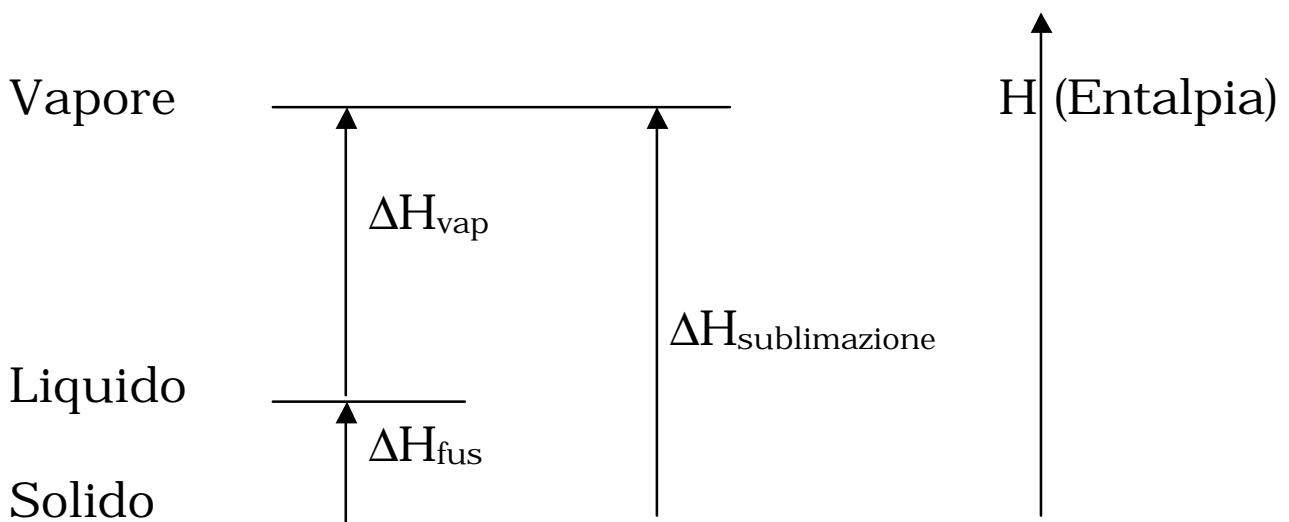
$$\Delta H_{\text{fus}} = H_{\text{liquido}} - H_{\text{solido}} \quad +6.0$$

$$\Delta H_{\text{congelamento}} = H_{\text{solido}} - H_{\text{liquido}} = -\Delta H_{\text{fus}} \quad -6.0$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = H_{\text{gas}} - H_{\text{liquido}} \quad +40.7$$

$$\Delta H_{\text{sublimazione}} = H_{\text{gas}} - H_{\text{solido}} =$$

$$H_{\text{gas}} - H_{\text{liquido}} + H_{\text{liquido}} - H_{\text{solido}} = \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{fus}} = 46.7$$

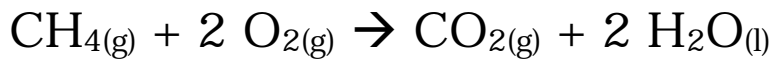


TRASFORMAZIONI CHIMICHE: ENTALPIA

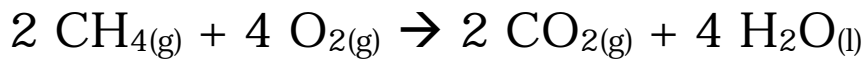


$$\Delta H_{\text{reazione}} = c H_c + d H_d - a H_a - b H_b$$

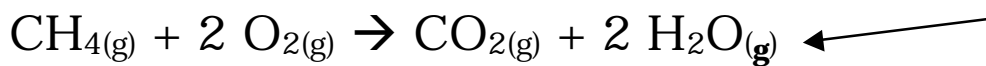
$$\Delta H_{\text{reazione inversa}} = - \Delta H_{\text{reazione diretta}}$$



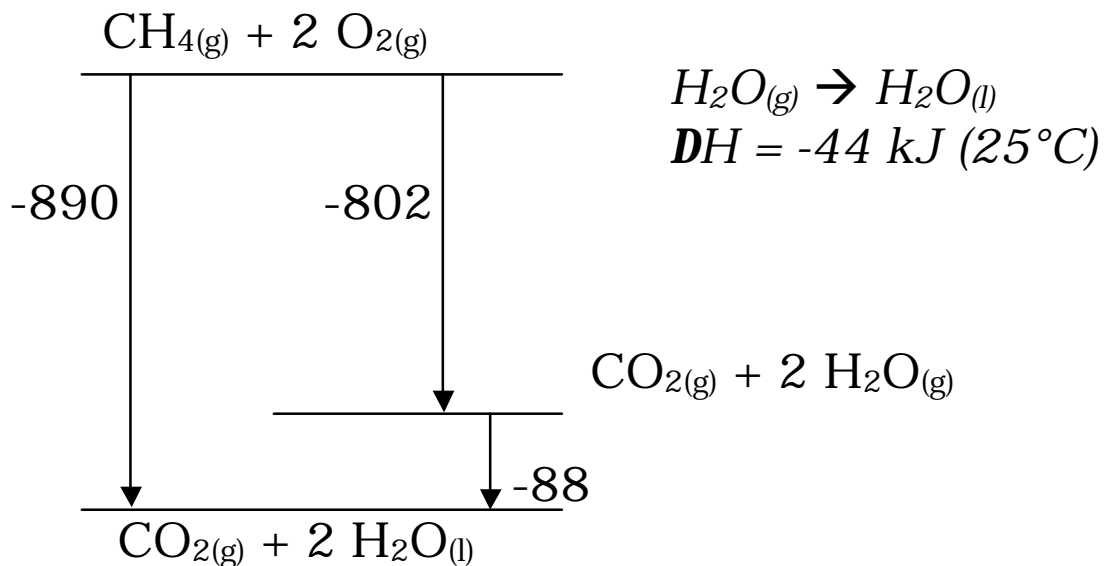
$$\Delta H_{\text{reazione}} = -890 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{\text{reazione}} = 2 (-890) = -1780 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{\text{reazione}} = -802 \text{ kJ}$$



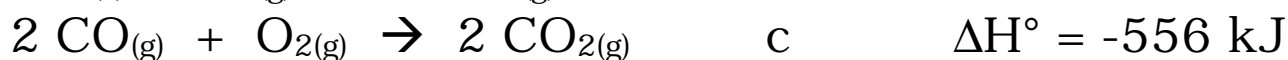
Le variazioni di Entalpia sono *funzioni di stato* (P, T, c_i)

- Si definisce come **Stato Standard** quello di una *sostanza pura* alla P di 1 atm (e non necessariamente a 25°C!)
- Se la T è omessa, si intende *comunemente* T=25°C.

Entalpia standard di reazione: ΔH°_{298}

Entalpia di reazione con reagenti nello stato standard che si trasformano nei prodotti, anch'essi nei loro stati standard.

Legge di Hess: L'entalpia di una reazione che può essere scomposta in più reazioni parziali è pari alla somma delle entalpie delle singole reazioni della sequenza (proprio perché funzione di stato..)

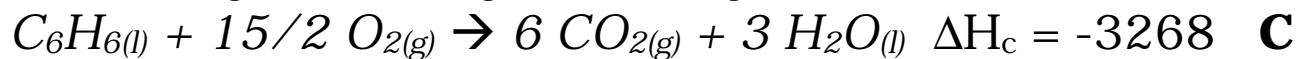


$$\Delta H^\circ(\text{a}) = \Delta H^\circ(\text{b}) + \Delta H^\circ(\text{c})$$

Entalpie di combustione: sono ottenute per reazione totale con ossigeno di C a $\text{CO}_{2(g)}$, di N a $\text{N}_{2(g)}$ e H a $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

- Sono facili da misurare;
- Con la legge di Hess e la conoscenza sperimentale di $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ e di $\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$, permettono di calcolare la stabilità di un composto o l'entalpia di una reazione non misurabile.

Esempio: Quanto vale la variazione di entalpia nella trasformazione acetilene-benzene?



Reazione $A = 3B - C$

$$\Delta H_a = 3 \Delta H_b - \Delta H_c = 3 (-1300) - (-3268) = -3900 + 3268$$

$$\Delta H_a = -532 \text{ kJ/mole}$$

La trasformazione 3(acetilene) \rightarrow benzene è esotermica

Si rompono tre legami tripli (= 9 legami)
e si formano 6 legami di ordine ca. 1.5 (= 9 legami)

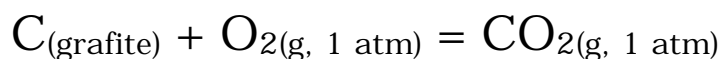
L'esotermicità della reazione sta nel fatto che un legame triplo vale, tipicamente, *meno di tre volte* un singolo, mentre un legame di ordine 1.5 vale *ca. 1.5 volte* un legame singolo!

ENTALPIA DI FORMAZIONE STANDARD

Entalpia della **reazione di sintesi** di un composto a partire dagli elementi **nella forma stabile** a 1 atm e 298 K.

- Il ΔH°_f di un elemento allo stato standard è zero!
- Per convenzione $H^\circ(\text{elemento}) = 0.00$

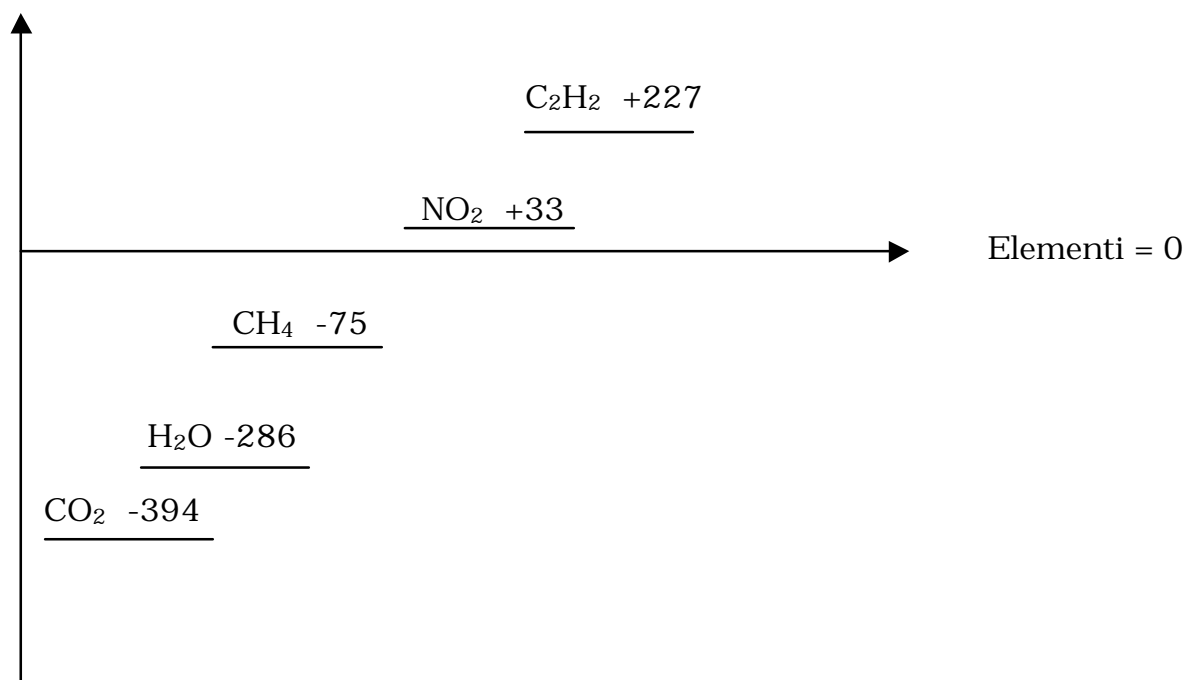
Per la reazione:



$$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) = -395 \text{ kJ / mole}$$

Si chiamano *composti termicamente stabili* rispetto agli elementi, quelli che hanno $\Delta H^\circ_f < 0$

Si chiamano *composti termicamente instabili* rispetto agli elementi, quelli che hanno $\Delta H^\circ_f > 0$



Energia di legame C-H

In Metano, CH₄, ci sono 4 legami C-H equivalenti

Quant'è l'energia di legame media C-H in CH₄ ?



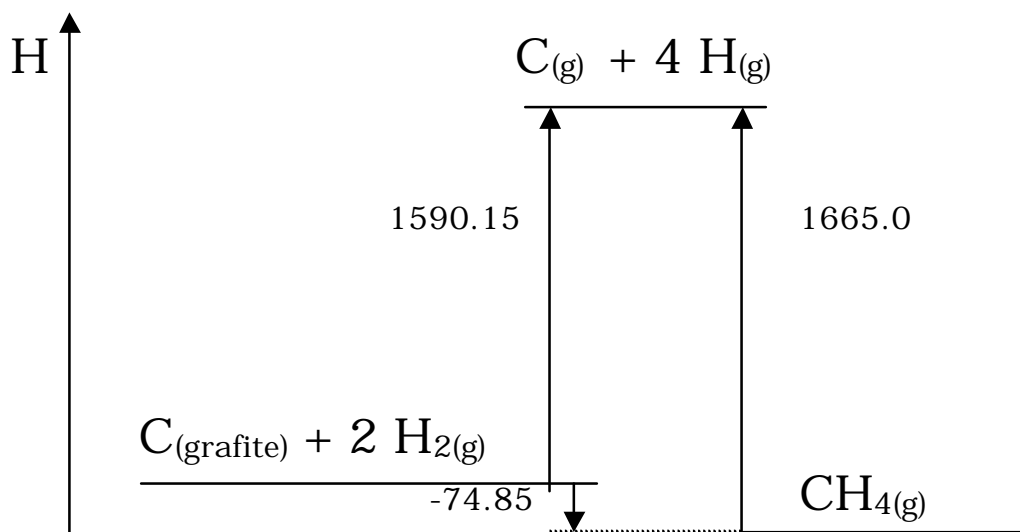
Reazioni di atomizzazione:



Per la legge di Hess:



*Energia **media** di legame C-H = 1665/4 = 416 kJ/mole*

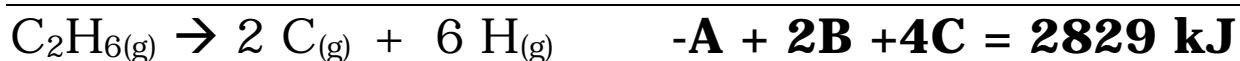
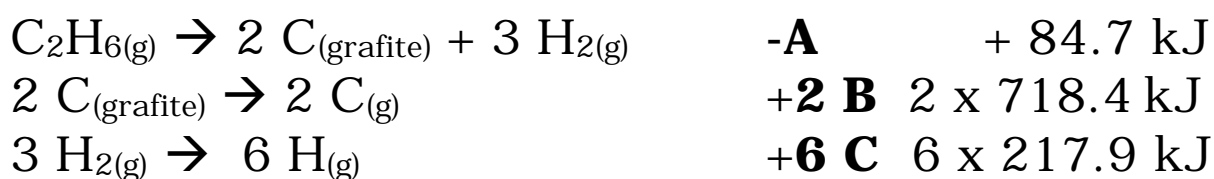


Energia di legame C-C

In Etano, C_2H_6 , ci sono 6 legami C-H equivalenti ed un legame singolo C-C.

Quant'è l'energia di legame C-C in C_2H_6 ?

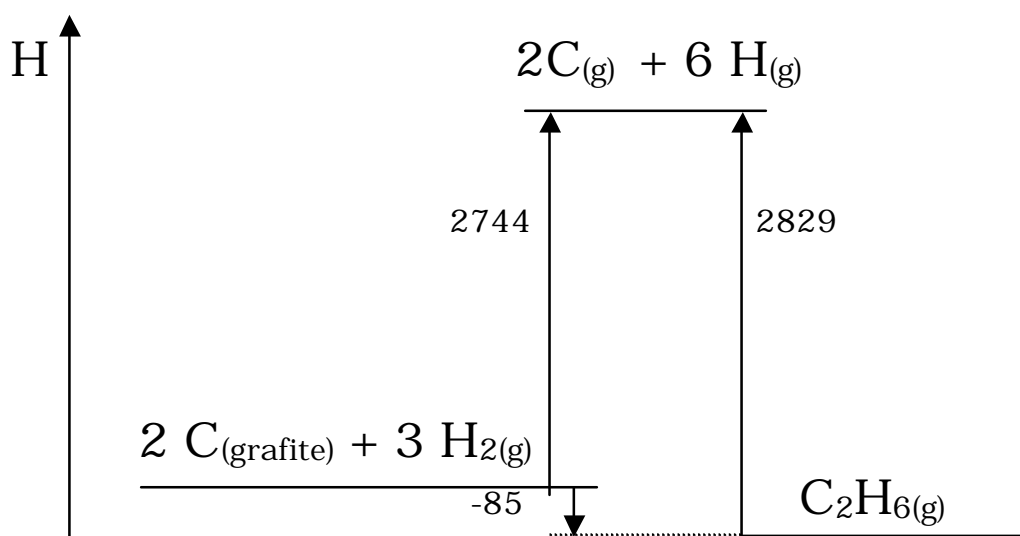
Per la legge di Hess:



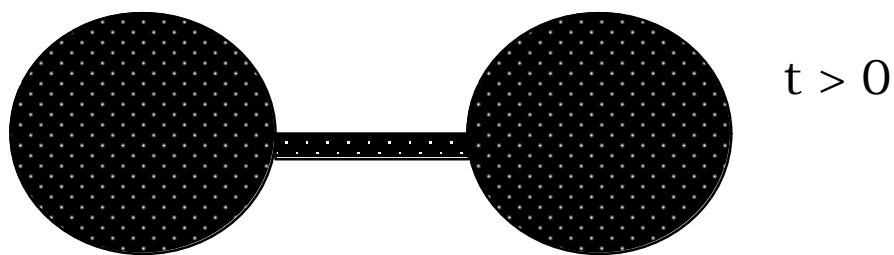
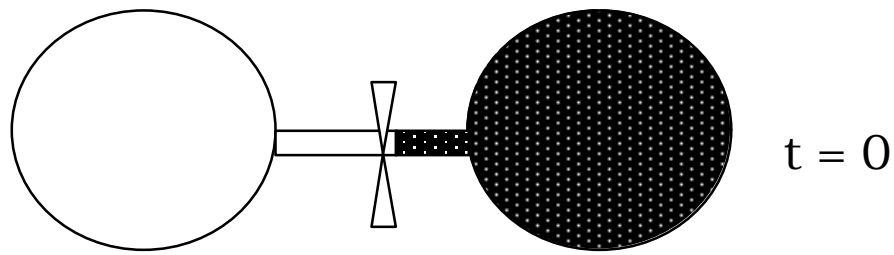
1 legame C-C + 6 legami C-H = 2829 kJ

1 legame C-C = 2829 - 6 x (416) = 333 kJ

Energia del legame C-C = 333 kJ/mole



SPONTANEITA' DELLE TRASFORMAZIONI



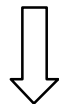
➤ Espansione irreversibile di un gas:

$$\Delta T = 0; \quad \Delta E = 0; \quad w = 0; \quad q = 0;$$

➤ Il calore passa spontaneamente da un corpo caldo ad uno freddo

➤ $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -484 \text{ kJ}$
lento ma spontaneo

SISTEMI DI NON EQUILIBRIO



SISTEMI DI EQUILIBRIO

II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (Thompson, Clausius, Boltzmann)

Versione della Termodinamica Statistica:
Esiste una funzione di stato chiamata S (Entropia)
tale che:

- in un processo *irreversibile*, l'Entropia dell'Universo **aumenta**
- in un processo *reversibile*, l'Entropia dell'Universo **rimane costante**

Ovvero: $\Delta S_{\text{Universo}} \geq 0$

- In termini classici, $\Delta S = \int dq_{\text{rev}}/T$
- In termini statistici, $S = k \ln \omega$, con $k = R/N$

Corollario: In un sistema isolato, $DS_{\text{Universo}} \geq 0$

- Nessun processo che abbassa l'entropia di un sistema può avvenire senza aiuto esterno.
- Se forniamo sufficiente energia, possiamo far avvenire una reazione anche se l'entropia (del processo, non dell'universo!) diminuisce.

III PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

L'entropia di un solido cristallino perfetto, allo zero assoluto, è zero. Ovvero: $\lim_{(T \rightarrow 0)} S = 0$,

Se $\lim_{(T \rightarrow 0)} (k \ln \omega) = k \lim_{(T \rightarrow 0)} (\ln \omega)$ allora $\omega \rightarrow 1$
 $\omega = 1$: lo stato fondamentale è sempre non degenere !

Corollario: S°_{298} è diverso da 0 anche per gli elementi
(che hanno $H^\circ_{298} = 0$!)

Entropia molare standard, S° : Entropia di una mole di sostanza pura alla pressione di 1 atm.
 $1 \text{ u.e.} = 1 \text{ J/K} = 4.184 \text{ cal/K}$

Entropia \approx possibilità di distribuire la stessa energia in microstati equivalenti, spesso associata al *disordine*

$S(\text{solido}) < S(\text{liquido}) < S(\text{gas})$

	$\text{Na}_{(s)}$	$\text{Br}_{2(l)}$	$\text{I}_{2(s)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$
u.e.	51.0	152.3	117.0	69.9	127.0
nel gas	153.6	245.4	260.6	188.7	236.0
	$\Delta S^\circ \approx 100 \text{ u.e.}$				

$S(\text{solido, liquido}) < S(\text{soluzione})$

	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$	$\text{HCOOH}_{(l)}$	$\text{NaCl}_{(s)}$
u.e.	127.0	129	72.4
in H_2O	132.0	164	115.4

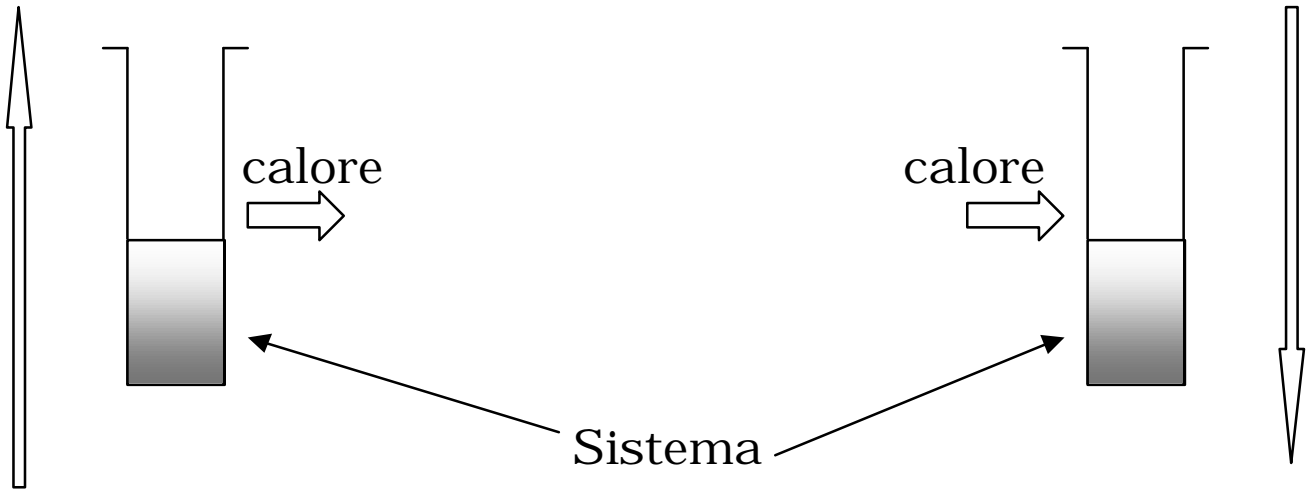
$S(\text{gas}) > S(\text{gas in soluzione})$

	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	$\text{HCOOH}_{(g)}$	$\text{HCl}_{(g)}$
u.e.	236.0	251	186.7
in H_2O	132.3	164	55.2

VARIAZIONE DI ENTROPIA NELL'AMBIENTE

Reazione ESOTERMICA

Reazione ENDOTERMICA



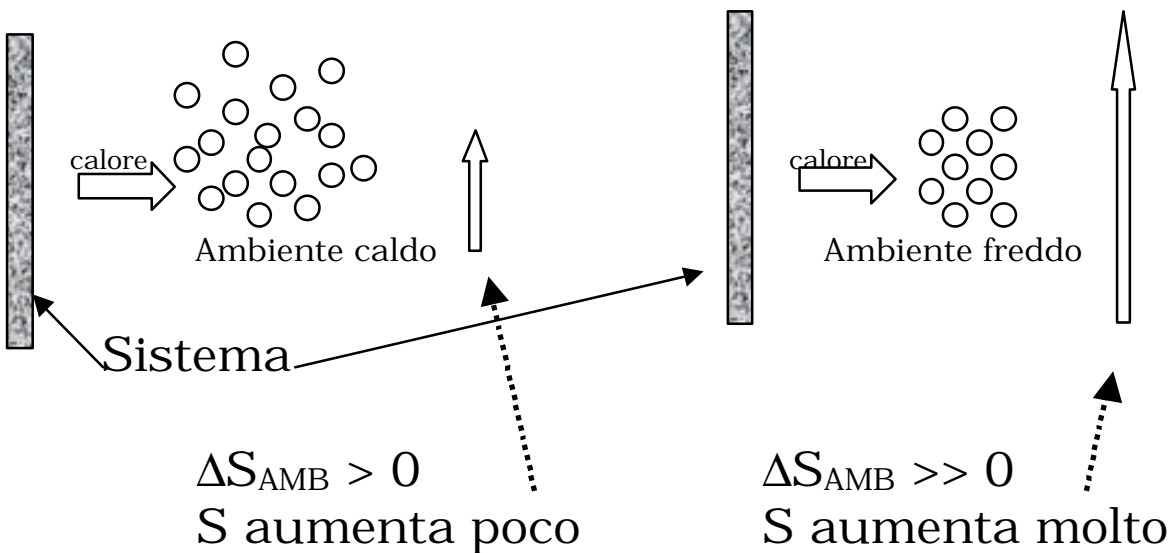
$$\Delta S_{AMB} > 0$$

$$\Delta S_{AMB} < 0$$

S_{AMB} CRESCE

S_{AMB} DIMINUISCE

Quindi, $DS_{AMB} \propto -DH_{Reazione}$



$\Delta S_{AMB} > 0$
S aumenta poco

$\Delta S_{AMB} \gg 0$
S aumenta molto

Quindi, $DS_{AMB} \propto 1 / T_{Amb}$

SPONTANEITA' DI REAZIONE NEI SISTEMI **NON ISOLATI**

* *Reazione Chimica a T e P costanti (es. 298K e 1 atm)*

$$* \Delta S_{\text{Universo}} = (\Delta S_{\text{Ambiente}} + \Delta S_{\text{Sistema}}) \geq 0$$

$$* Q_P = \Delta H_S = -\Delta H_A \longrightarrow \Delta S_A = \Delta H_A/T = -\Delta H_S/T$$

$$* \Delta S_U = \Delta S_A + \Delta S_S = -\Delta H_S/T + \Delta S_S$$

$$\downarrow \qquad \swarrow$$

$$-T\Delta S_U = \Delta H_S - T\Delta S_S \qquad \text{i.e. } \mathbf{DG_S}$$

Definiamo Energia libera di Gibbs G, tale che:

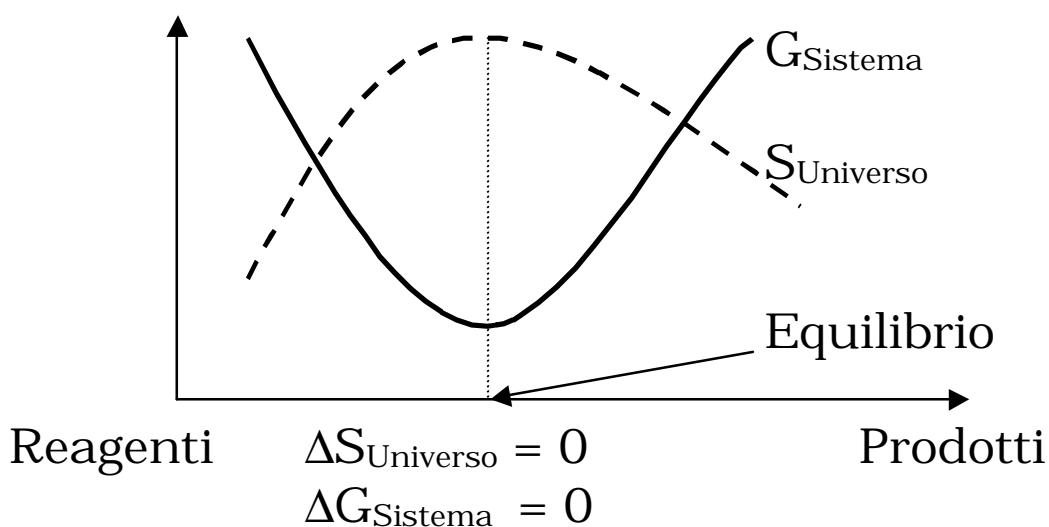
$$G = H - TS = E + PV - TS$$

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

ma, a T = cost, $\Delta T = 0$

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

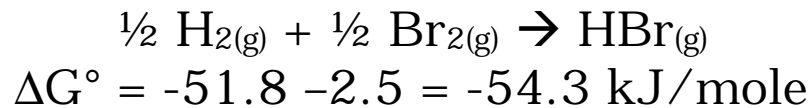
Quindi, $\Delta S_{\text{Universo}} \geq 0$ si traduce in $\mathbf{DG_{Sistema} \leq 0}$



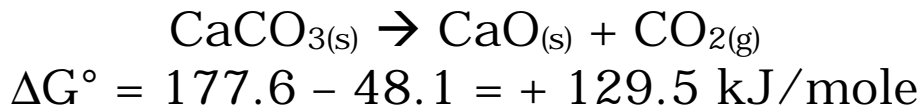
PROCESSO SPONTANEO: $\Delta S_{\text{Universo}} > 0$; $\Delta G_{\text{Reazione}} < 0$

$$\Delta G_{\text{Reazione}} = \Delta H_{\text{Reazione}} - T\Delta S_{\text{Reazione}}$$

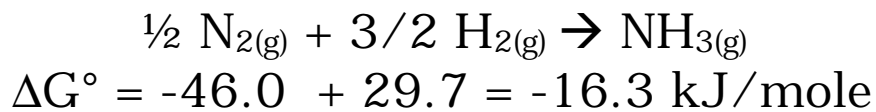
Reazioni esotermiche disordinanti: **$\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$**



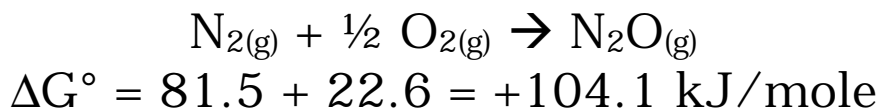
Reazioni endotermiche disordinanti: * **$\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$**



Reazioni esotermiche ordinanti:* **$\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$**



Reazioni endotermiche ordinanti: **$\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$**



- A T ambiente predomina ΔH
- A T elevata predomina ΔS

(*) Reazioni più comuni

ENERGIA LIBERA STANDARD DI REAZIONE

$$\Delta G^{\circ}_R = \sum G^{\circ}(\text{Prodotti}) - \sum G^{\circ}(\text{Reagenti})$$

oppure, per $a A + b B \rightarrow c C + d D$

$$\Delta G^{\circ}_R = d \Delta G^{\circ}_f(D) + c \Delta G^{\circ}_f(C) - a \Delta G^{\circ}_f(A) - b \Delta G^{\circ}_f(B)$$

La differenza tra l'energia libera dei prodotti e quella dei reagenti è **uguale** alla differenza tra l'energia libera di *formazione* dei prodotti e quella dei reagenti.

ΔG°_f : Energia libera standard della *reazione di formazione* di un composto a partire dagli elementi.

Stati standard nella tabulazione dell'energia libera:

Sostanza	Stato Standard	Attività
Gas, puro o in miscela	Pressione parziale di 1 atm del gas	$a_j = p_j$
Liquido o solido puro	Liquido o solido puro	$a_j = 1$
Solvente in soluzione diluita	Solvente puro	$a \approx 1$
Soluto	Soluzione 1 M del soluto	$a_j = [c_j]$

In situazioni **non ideali** (basse T, alte P, alte c): $a \neq p$, $a \neq c$

$a = \gamma p$ o $a = \gamma c$ γ = coefficiente di attività > 0

In soluzioni **ideali**, o diluite, $\gamma = 1.0$

Per la reazione: $r R + s S \rightleftharpoons t T + u U$

$$\Delta G = t G_T + u G_U - r G_R - s G_S$$

ma: $G_R = G^\circ_R + RT \ln a_R$
 $G_S = G^\circ_S + RT \ln a_S$
 $G_T = G^\circ_T + RT \ln a_T$
 $G_U = G^\circ_U + RT \ln a_U$

$$\mathbf{DG = DG^\circ + RT \ln Q, \quad \text{ove}}$$

$$\Delta G^\circ = t G^\circ_T + u G^\circ_U - r G^\circ_R - s G^\circ_S$$

e $Q = (a_T)^t (a_U)^u / (a_R)^r (a_S)^s =$ Quoziente di reazione

All'equilibrio, $\Delta S_{\text{Univ}} = 0$, e $\Delta G_{\text{Reazione}} = 0$

$$\mathbf{DG^\circ = - RT \ln Q_{\text{eq}}}$$

ma R = costante, DG° e T costanti a T costante:

$Q_{\text{eq}} = \mathbf{cost.} = \mathbf{K_{\text{eq}}}$ *costante termodinamica di equilibrio*

$$\mathbf{DG^\circ = - RT \ln K_{\text{eq}}}, \quad \text{oppure:}$$

$$\mathbf{K_{\text{eq}} = \exp [-DG^\circ/RT]}$$

Riassumendo:

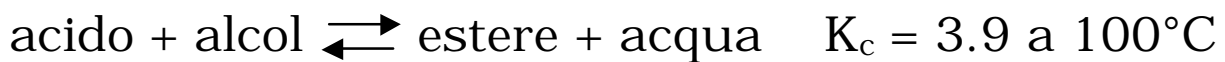
- $\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{Ambiente}} + \Delta S_{\text{Sistema}} \geq 0$
- $\Delta S_A = -\Delta H_S/T$
- $G = H - TS = E + PV - TS$
- $\Delta G_{\text{Sistema}} = \Delta H_{\text{Sistema}} - T\Delta S_{\text{Sistema}}$ a T e P costanti
- $\Delta G_{\text{Sistema}} \leq 0$ per una reazione spontanea
- $G = G^\circ + RT \ln a$ $a_j = p_j, c_j, 1, \text{ etc.}$
- $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
- $Q = (a_T)^t (a_U)^u / (a_R)^r (a_S)^s$
- Al'equilibrio, $\Delta G = 0$ e $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$
- K_{eq} dipende solo dalla temperatura

Come si fa a stimare se un equilibrio sarà più o meno favorevole ai prodotti (o ai reagenti)?

Reazioni con $D_n = 0$ (non cambia il numero di moli)

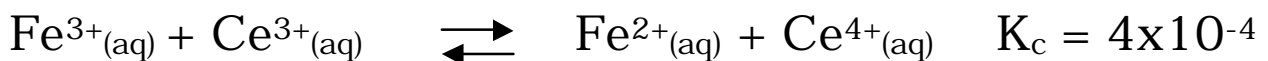


$$K_c = [\text{HI}]^2 / [\text{H}_2][\text{I}_2] \quad [\text{HI}]^2 = 160 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$



$$K_c = [\text{estere}][\text{H}_2\text{O}] / [\text{acido}][\text{alcol}]$$

$$[\text{estere}][\text{H}_2\text{O}] = 3.9[\text{acido}][\text{alcol}]$$



$$K_c = [\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}] / [\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]$$

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}] = 4 \times 10^{-4} [\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]$$

ovvero: $K_c > 1$ equilibrio spostato a destra (prodotti)
 $K_c < 1$ equilibrio spostato a sinistra (reagenti)

Reazioni con $D_n \neq 0$ (cambia il numero di moli)

$$Q = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} \quad \text{non necessariamente all'equilibrio}$$

Se $Q < K_c$ ci sono troppi reagenti e troppo pochi prodotti: *la reazione tende a destra!*

Se $Q > K_c$ ci sono troppi prodotti e troppo pochi reagenti: *la reazione tende a sinistra!*

Se $Q = K_c$ siamo all'equilibrio !

Es.: Sia data la reazione $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$, che possiede $K_c = 46$ a $490^\circ C$, e concentrazioni iniziali $[H_2] = [I_2] = [HI] = 0.002 M$. Questa reazione è all'equilibrio? Se non lo è, evolverà verso la formazione di reagenti, o di prodotti?

$$Q = [HI]^2 / [H_2][I_2] = (0.002)^2 / (0.002)(0.002) = 1 < K_c$$

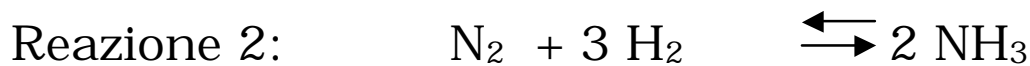
La reazione tenderà a formare altro prodotto (HI), spostandosi a destra.

- L'equilibrio chimico è un fenomeno DINAMICO.
- La tendenza verso l'equilibrio (spontaneità) è misurata quantitativamente da ΔG ($\Delta G < 0$).
- La forza chimica trainante (ΔG) diminuisce man mano che ci si avvicina all'equilibrio ($\Delta G = 0$).
- L'equilibrio chimico è un bilancio tra due effetti: per $\Delta G = 0$, $\Delta H = T\Delta S$.
- La posizione dell'equilibrio, a una data T, è la stessa indipendentemente dalla direzione da cui viene raggiunto.
- L'equilibrio è caratterizzato da una costante di equilibrio, K_{eq} , espressa in termini di *attività*.
- La K_{eq} è funzionalmente collegata, in modo logaritmico, alla forza chimica ΔG° .

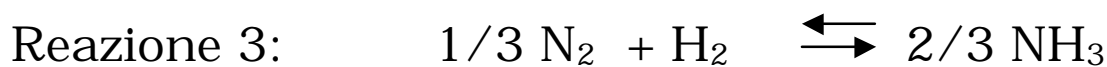
Algebra delle equazioni chimiche:



$$K_1 = (a_{\text{NH}_3}) / (a_{\text{N}_2})^{1/2} (a_{\text{H}_2})^{3/2}$$



$$K_2 = (a_{\text{NH}_3})^2 / (a_{\text{N}_2}) (a_{\text{H}_2})^3$$



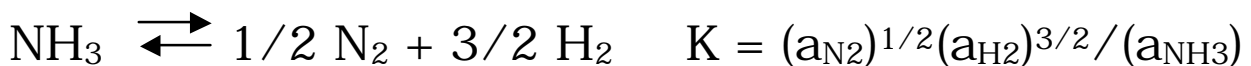
$$K_3 = (a_{\text{NH}_3})^{2/3} / (a_{\text{N}_2})^{1/3} (a_{\text{H}_2})$$

$$K_2 = (K_1)^2 \quad \text{dato che la **reaz. 2** è 2 volte la **reaz. 1**!}$$

$$K_3 = \sqrt[3]{K_2} \quad \text{dato che la **reaz. 3** è 1/3 della **reaz. 2**!}$$

Quindi, data una reazione con K_{eq} , N volte la reazione stessa ha $K = (K_{\text{eq}})^n$, con $n > 0$, anche frazionario.

Se $n = -1$, si parla di REAZIONE INVERSA

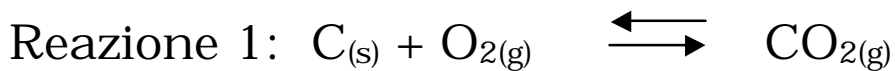


$$\text{Ma } K = 1 / K_1 = (K_1)^{-1}$$

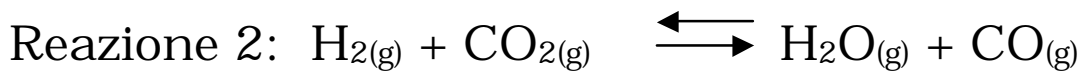
Ovvero $K(\text{inversa}) = 1 / K(\text{diretta})$

Quindi, data una reazione con K_{eq} , N volte la reazione stessa ha $K = (K_{\text{eq}})^n$, con $n > 0$ o $n < 0$, anche frazionario.

Somma (e differenza) di reazioni:

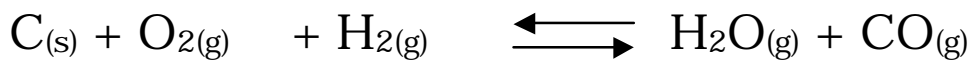


$$K_1 = a_{CO_2} / a_C a_{O_2}$$



$$K_2 = a_{CO} a_{H_2O} / a_{H_2} a_{CO_2}$$

Reazione 3 = Reazione 1 + Reazione 2



$$K_3 = a_{CO} a_{H_2O} / a_C a_{O_2} a_{H_2} = K_1 \times K_2$$

Somma di reazioni \longrightarrow Prodotto delle K_{eq}

c_1 (reazione ₁)	K_1
--------------------------------	-------

c_2 (reazione ₂)	K_2
--------------------------------	-------

...

c_n (reazione _n)	K_n
--------------------------------	-------

Reazione Totale	K_{tot}
-----------------	-----------

$$K_{tot} = \prod_i (K_i)^{c_i} \quad e \quad \Delta G^\circ_{Tot} = \sum_i c_i (\Delta G^\circ_i)$$

Costanti di equilibrio ed equilibri eterogenei

Quando sono presenti reagenti e/o prodotti in fasi condensate (liquidi o solidi)



$$K_c = [\text{CO}_2][\text{CaO}]/[\text{CaCO}_3],$$

Ma $[\text{CaO}]$ in CaO solido puro è costante;

se $\rho(\text{CaO}) = 3.3 \text{ g cm}^{-3}$ e $\text{PM}(\text{CaO}) = 56 \text{ g mole}^{-1}$

$$[\text{CaO}] = \rho / \text{PM}$$

$$= \text{g/L (CaO)} \times \text{moli/g CaO} = 3.3 \cdot 10^3 / 56 = 59 \text{ moli/L}$$

analogamente, la $[\text{CaCO}_3]$ in CaCO_3 solido è fissa.

$$\text{Allora } K_c [\text{CaCO}_3]/[\text{CaO}] = [\text{CO}_2] = K'_c$$

Oppure, lavorando con le pressioni ($p_i \propto c_i$):

$K_p = p_{\text{CO}_2}$ tensione di vapore di decomposizione,
analogo al processo fisico $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Risposta dell'equilibrio alla variazione delle condizioni esterne (concentrazioni, T, P, etc.)

Principio di Le Châtelier (o dell'equilibrio mobile)

Un sistema chimico all'equilibrio, se soggetto a variazioni dall'esterno, tende a reagire spostando l'equilibrio in modo da opporsi alla variazione esterna



1) **Aggiunta di reagenti:** Aggiungiamo, p.es. [A]

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{([A] + [A]_{\text{agg}})^a [B]^b} < K_c$$

Se $Q < K_c$, la reazione tenderà a spostarsi *verso destra*, in modo da **consumare** parte di [A], e formare un po' più di [C] e [D], fintanto che, con altri valori di concentrazione, $Q = K_c$.

2) **Aggiunta di prodotti:** Aggiungiamo, p.es. [C]

$$Q = \frac{([C] + [C]_{\text{agg}})^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} > K_c$$

Se $Q > K_c$, la reazione tenderà a spostarsi *verso sinistra*, in modo da **consumare** parte di [C], e formare un po' più di [A] e [B], fintanto che, con altri valori di concentrazione, $Q = K_c$.

3) Rimozione di prodotti: $Q < K_c$, reazione verso D

4) Rimozione di reagenti: $Q > K_c$, reazione verso S

Effetto della temperatura sulla costante di equilibrio



Applicando il *Principio di Le Châtelier*:

Se la reazione è **esotermica** (*calore come prodotto*), è favorita dalla **diminuzione** della temperatura.

Se la reazione è **endotermica** (*calore come reagente*), è favorita dall'**aumento** della temperatura.

Alle temperature T_1 e T_2 (con $T_2 > T_1$):

$$\Delta G^\circ_1 = -RT_1 \ln K_1 = \Delta H^\circ - T_1 \Delta S$$

$$\Delta G^\circ_2 = -RT_2 \ln K_2 = \Delta H^\circ - T_2 \Delta S$$

$$\ln (K_1/K_2) = -\Delta H^\circ / R \underbrace{(1/T_1 - 1/T_2)}_{> 0}$$

Se $\Delta H^\circ > 0$ (endotermica), $K_1 < K_2$ (favorita ad alta T)

Se $\Delta H^\circ < 0$ (esotermica), $K_1 > K_2$ (favorita a bassa T)

