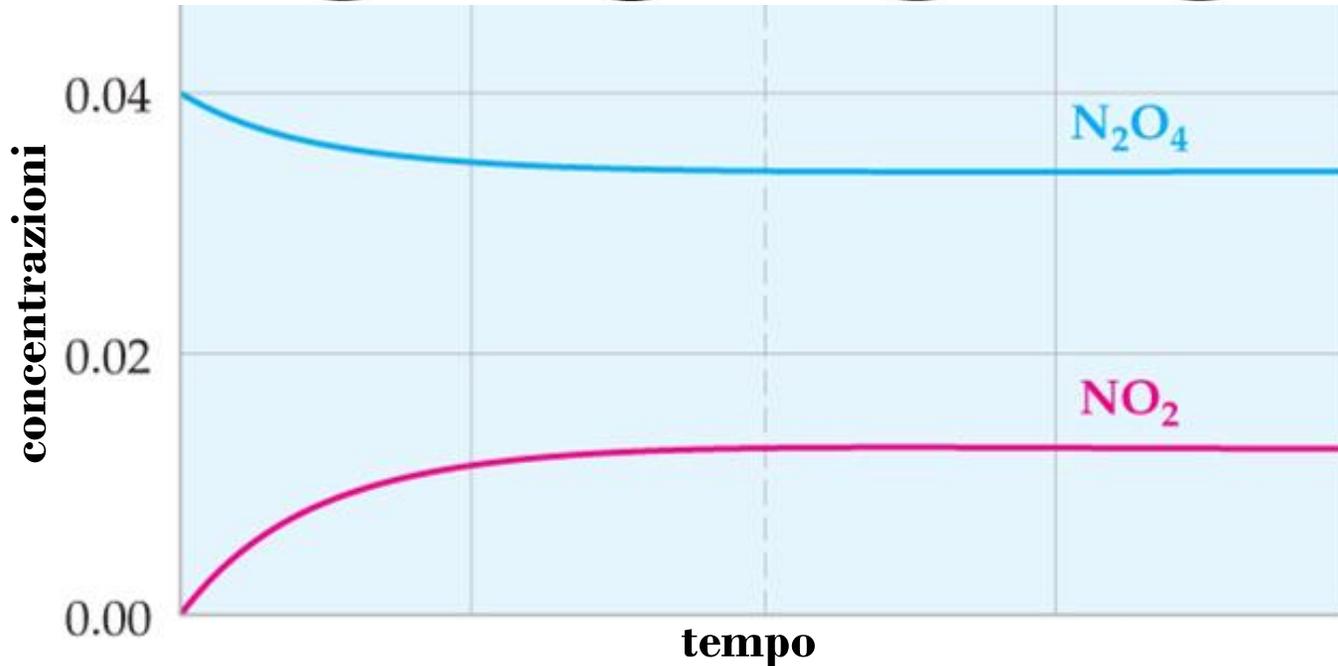
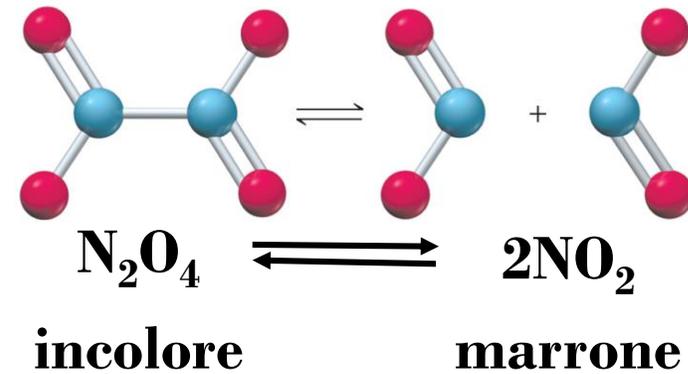
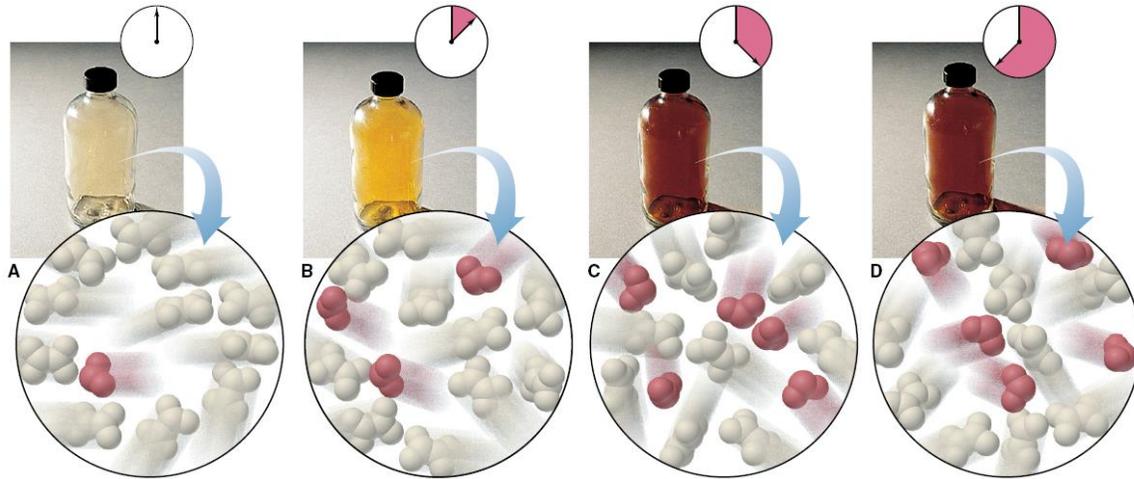
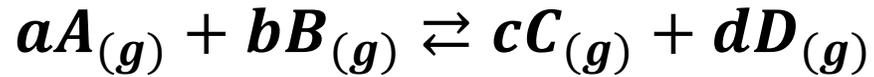


# Equilibri omogenei in fase gassosa



All'inizio il colore è trasparente perché è presente solo  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Col passare del tempo il colore si imbrunisce perché si forma  $\text{NO}_2$ . Dopo un certo punto non si notano più cambiamenti

# La costante di equilibrio



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

## Legge di azione di massa

Indipendentemente dalle condizioni iniziali, quando una reazione raggiunge l'equilibrio, il rapporto  $\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$  non varia e prende il nome di costante di equilibrio

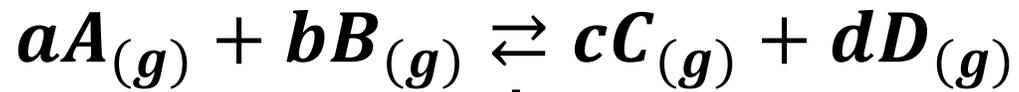
	Initial Concentrations (M)	Initial Concentrations (M)	Equilibrium Concentrations (M)	Equilibrium Concentrations (M)	Equilibrium Constant Expression
Experiment	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[NO_2]^2 / [N_2O_4]$
1	0.0400	0.0000	0.0337	0.0125	$4.64 \times 10^{-3}$
2	0.0000	0.0800	0.0337	0.0125	$4.64 \times 10^{-3}$
3	0.0600	0.0000	0.0522	0.0156	$4.66 \times 10^{-3}$
4	0.0000	0.0600	0.0246	0.0107	$4.65 \times 10^{-3}$
5	0.0200	0.0600	0.0429	0.0141	$4.63 \times 10^{-3}$

Nel caso di  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  l'espressione diventa

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

# $K_c$ e $K_p$

Se tutti i reagenti e tutti i prodotti sono gassosi



La costante di equilibrio si può esprimere sia in termini di concentrazioni molari che di pressioni parziali

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

La relazione tra  $K_p$  e  $K_c$  si può estrapolare dalla legge dei gas ideali

$$PV = nRT \rightarrow P = cRT$$

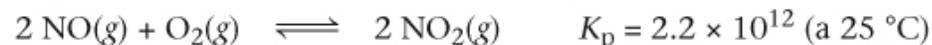
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$\Delta n = (c+d) - (a+b)$  rappresenta la differenza tra la quantità (in moli) di specie gassose dei prodotti e quella dei reagenti.  $\Delta n$  si valuta dall'equazione bilanciata

Solo se  $\Delta n = 0$  allora  $K_p = K_c$

### Esempio 15.3 Relazione tra $K_p$ e $K_c$

Il monossido d'azoto è una sostanza inquinante presente negli scarichi delle autovetture che può essere ossidata a diossido d'azoto dall'ossigeno presente nell'atmosfera secondo l'equazione:



Si calcoli  $K_c$  per questa reazione chimica.

**PREMESSA** Si chiede di calcolare  $K_c$  per una reazione di cui è nota  $K_p$ .

**DATI:**  $K_p = 2.2 \times 10^{12}$

**INCOGNITE:**  $K_c$

**STRATEGIA** Utilizzare l'Equazione 15.2 per correlare  $K_p$  e  $K_c$ .

**EQUAZIONE**  $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

**RISOLUZIONE** Esplicitare  $K_c$  in funzione di  $K_p$ .

**RISULTATO**

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

$$\Delta n = 2 - 3 = -1$$

$$K_c = \frac{2.2 \times 10^{12}}{\left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}\right)^{-1}} = 5.4 \times 10^{13}$$

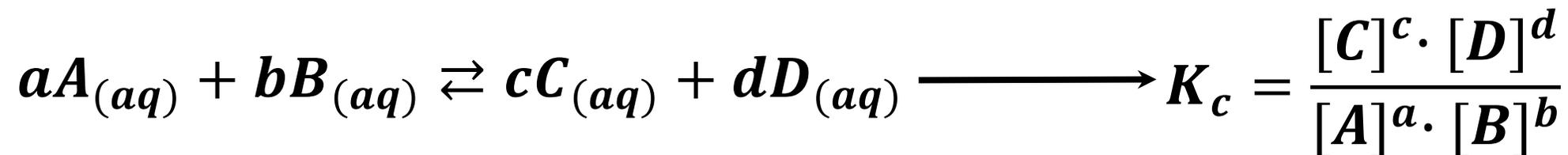
Calcolare  $\Delta n$ .

Inserire gli opportuni valori numerici nell'equazione per calcolare  $K_c$ . Si ricordi che la temperatura deve essere indicata in kelvin. Si noti che le unità di misura per  $K_c$  vengono omesse (il perché verrà spiegato nel testo qui sotto).

**VERIFICA** Se il calcolo è stato eseguito nel modo corretto, introducendo nell'Equazione 15.2 il valore trovato per  $K_c$ , si dovrà ottenere il valore fornito dal problema per  $K_p$ .

$$\begin{aligned} K_p &= K_c (RT)^{\Delta n} \\ &= 5.4 \times 10^{13} \left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}\right)^{-1} \\ &= 2.2 \times 10^{12} \end{aligned}$$

# Equilibri omogenei in soluzione



Se tutti i reagenti e tutti i prodotti sono in soluzione



In questo caso la legge di azione di massa si esprime solo in termini di concentrazioni molari

**Per esempio:**



$$K_c = \frac{[\text{Cu}^{+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Cu}^{2+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{2+}]}$$

# Unità di misura della costante di equilibrio

$K_c$  è adimensionale. Infatti, ciascuna delle concentrazioni molari che compare è divisa per la concentrazione dello stato standard di una soluzione (1M)

$$K_c = \frac{\left(\frac{[C]}{[C]^0}\right)^c \cdot \left(\frac{[D]}{[D]^0}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{[A]^0}\right)^a \cdot \left(\frac{[B]}{[B]^0}\right)^b} \xrightarrow[\alpha_X \approx [X]]{[X]^0 = 1M} K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$a_X$

Questi rapporti prendono il nome di «attività» che nel caso di soluzioni o gas ideali coincidono numericamente con le concentrazioni e le pressioni parziali, ma sono adimensionali

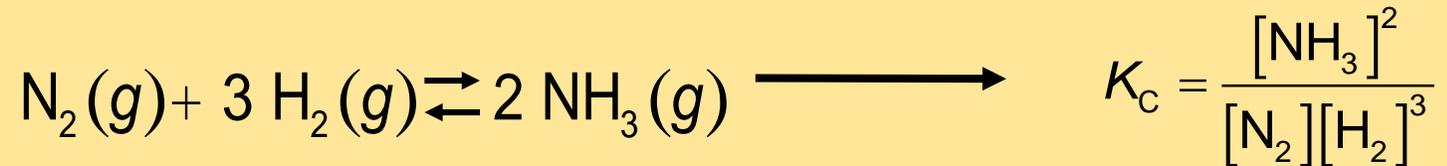
Stesse considerazioni valgono per  $K_p$ . Infatti, ciascuna delle pressioni parziali che compare è divisa per la pressione dello stato standard di un gas (1 bar)

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_C}{P_C^0}\right)^c \cdot \left(\frac{P_D}{P_D^0}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P_A^0}\right)^a \cdot \left(\frac{P_B}{P_B^0}\right)^b} \xrightarrow[\alpha_X \approx P_X]{P_X^0 = 1 \text{ bar}} K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

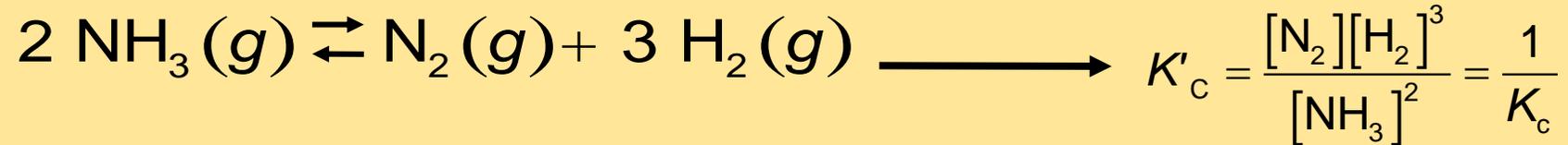
# Relazione tra K e equazione bilanciata

**K è strettamente legata all'espressione dell'equazione bilanciata. Se cambia l'equazione, cambia il valore e l'espressione di K**

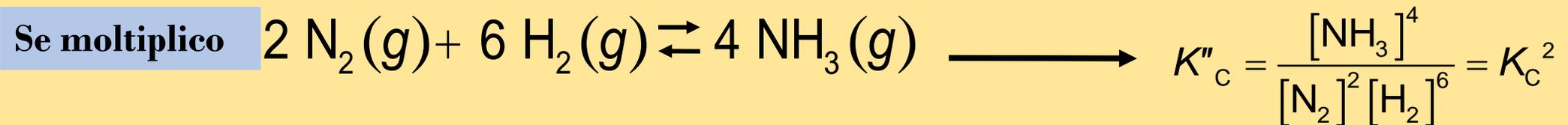
**riferimento**



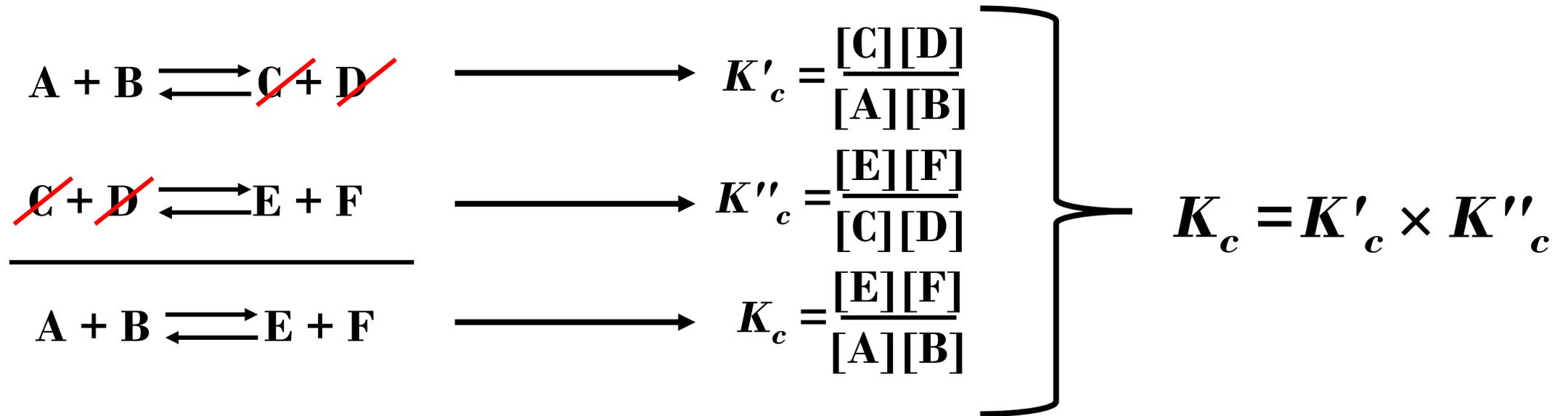
**Se invertito**



**Se multiplico**



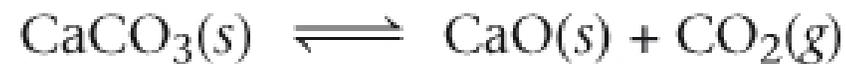
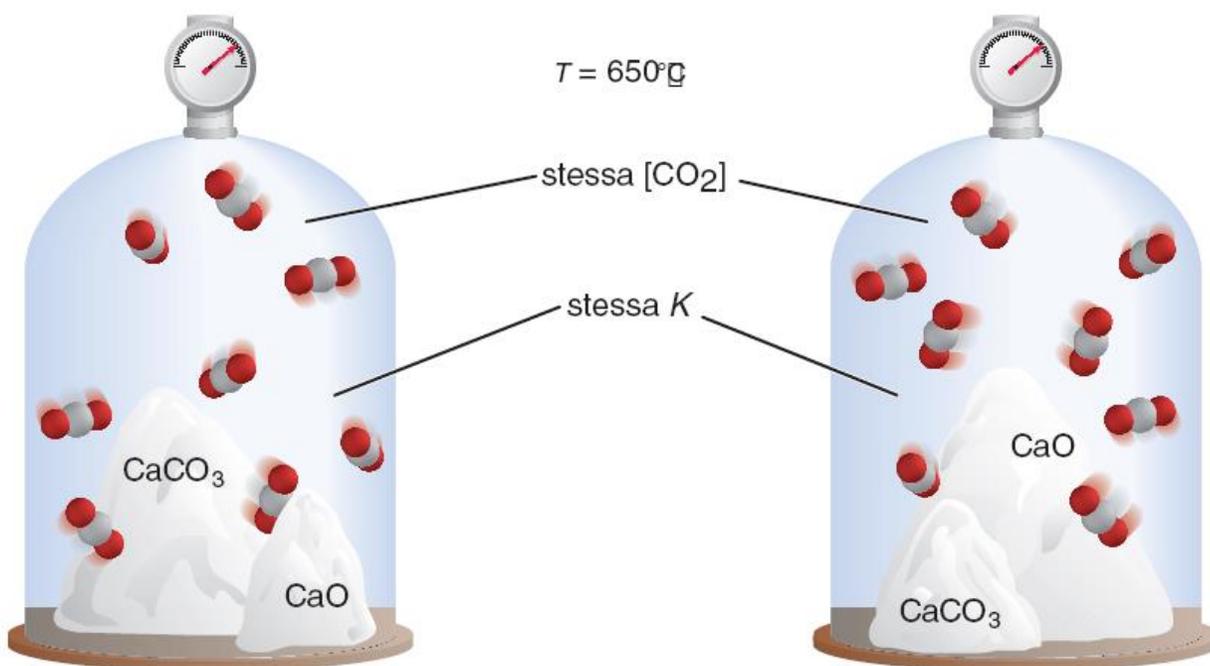
## K e scomposizione in più step di reazione



Se una reazione può essere espressa come somma di due o più reazioni, la costante di equilibrio della reazione globale è data dal prodotto delle costanti di equilibrio delle singole reazioni.

# Equilibri chimici eterogenei

La concentrazione di un solido o di un liquido puro non varia durante una reazione (varia solo la loro quantità), ed è la stessa che solidi e liquidi puri presentano nel loro stato standard.



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2]^0} \cdot \frac{[\text{CaO}]}{[\text{CaO}]^0} \cdot \frac{1}{\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaCO}_3]^0}}$$

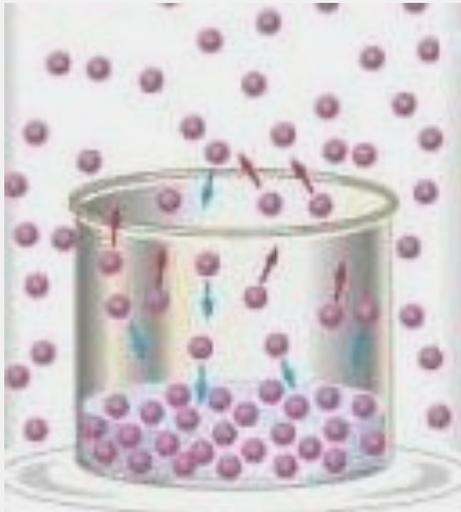
The terms  $[\text{CaO}]$ ,  $[\text{CaO}]^0$ ,  $[\text{CaCO}_3]$ , and  $[\text{CaCO}_3]^0$  are circled in blue and crossed out with a red 'X'. Blue arrows point from these terms to the value '1' on the right.

$$K_c = [\text{CO}_2] \quad \text{oppure} \quad K_P = P_{\text{CO}_2}$$

Visto che le attività di un liquido e di un solido puro sono unitarie, liquidi e solidi puri non entrano nella espressione della costante di equilibrio

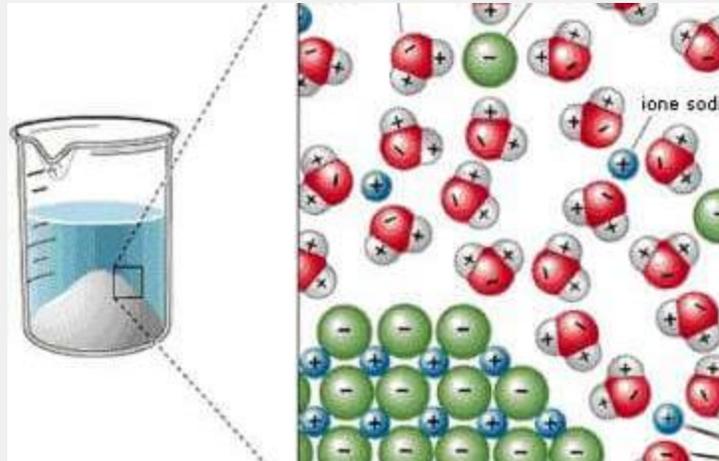
# Equilibri fisici eterogenei

Per gli equilibri fisici eterogenei, valgono le stesse considerazioni



$$K_P = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Il valore della pressione di vapore è una costante di equilibrio



$$K_c = [\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Prodotto di solubilità

**K è ibrida. In questo caso non si può parlare né di  $K_C$  né di  $K_P$**



$$K_c = \frac{[\text{He}(aq)]}{[\text{He}(g)]}$$

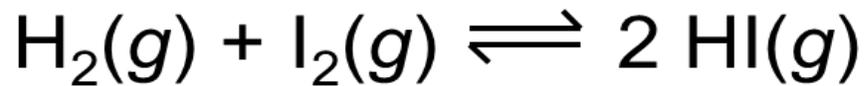
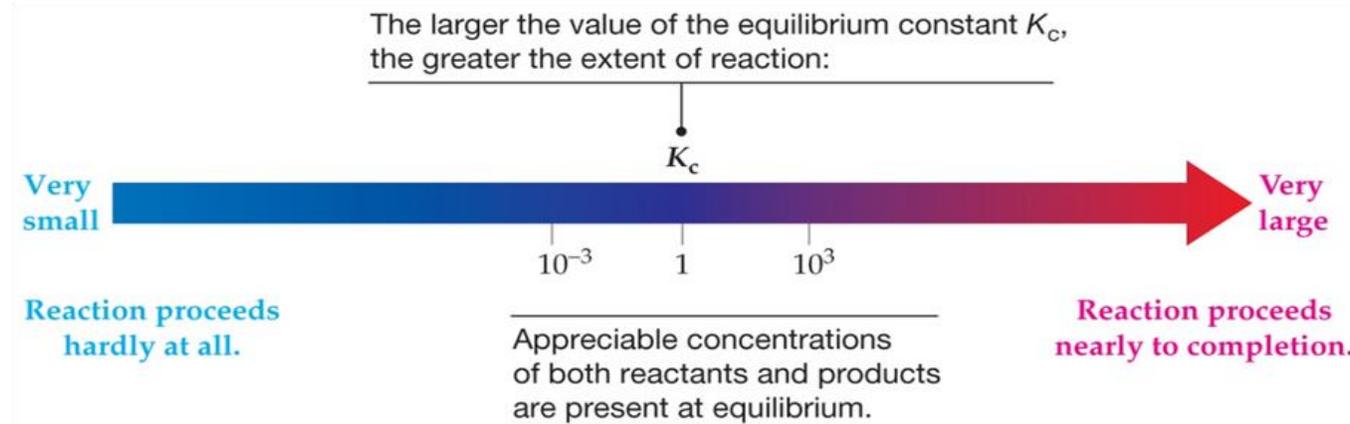
oppure

$$K = \frac{[\text{He}(aq)]}{P_{\text{He}(g)}}$$

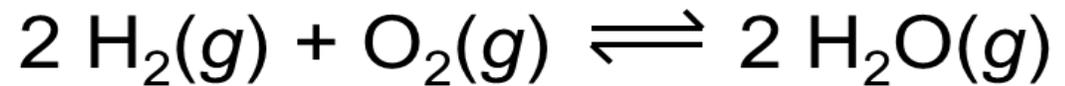
# Valore di $K$ e posizione dell'equilibrio



(at 500 K)  $K_c = 4.2 \times 10^{-48}$



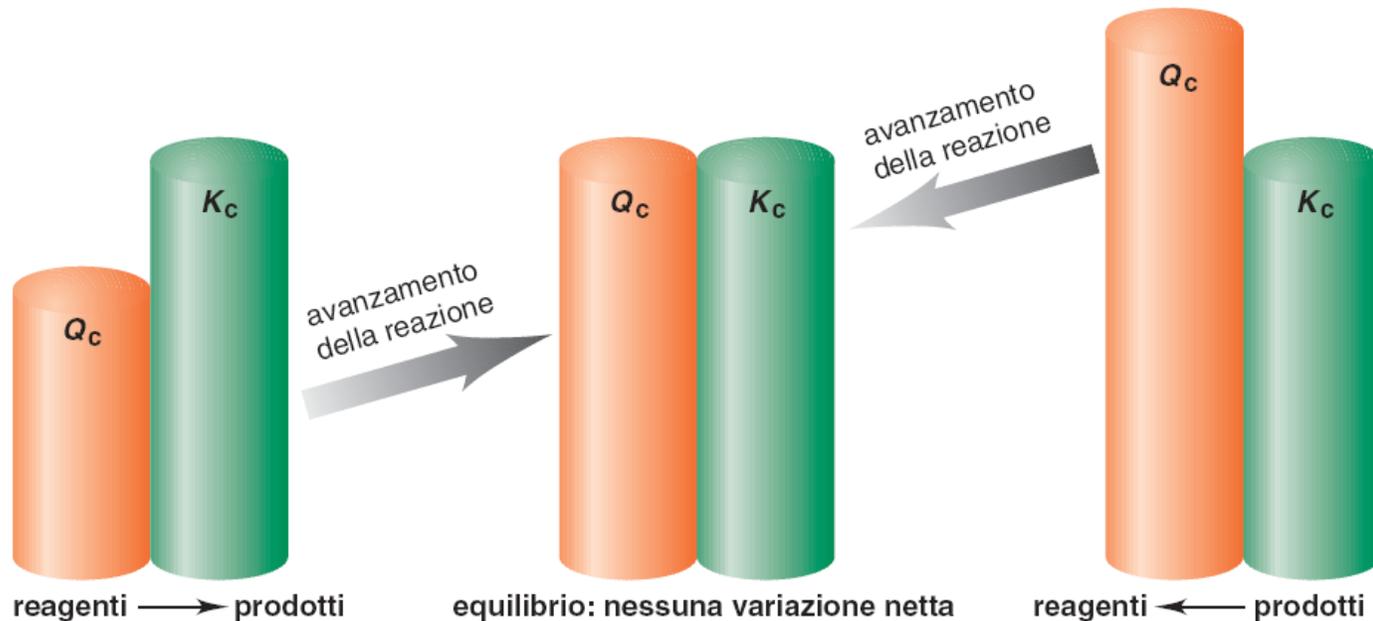
(at 700 K)  $K_c = 57.0$



(at 500 K)  $K_c = 2.4 \times 10^{47}$

# Previsione della direzione di una reazione: Quoziente di reazione

Esperimento	Concentrazioni iniziali		Rapporto ( $Q$ )	Concentrazioni di equilibrio		Rapporto ( $K$ )
	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}$	$[\text{NO}_2]_{\text{eq}}$	$[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2/[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}$
1	0,1000	0,0000	0,0000	0,0491	0,1018	0,211
2	0,0000	0,1000	$\infty$	0,0185	0,0627	0,212
3	0,0500	0,0500	0,0500	0,0332	0,0837	0,211
4	0,0750	0,0250	0,00833	0,0411	0,0930	0,210



$Q < K \rightarrow$  reazione progredisce verso destra

$Q > K \rightarrow$  reazione progredisce verso sinistra

$Q = K \rightarrow$  equilibrio raggiunto

# Relazione tra Q e equazione bilanciata

Tutte le relazioni viste per K valgono anche per Q

## Forma dell'equazione chimica

## Forma di Q

## Valore di K

Reazione di riferimento:  $A \rightleftharpoons B$

$$Q_{(\text{rif})} = \frac{[B]}{[A]}$$

$$K_{(\text{rif})} = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}}$$

Reazione inversa:  $B \rightleftharpoons A$

$$Q = \frac{1}{Q_{(\text{rif})}} = \frac{[A]}{[B]}$$

$$K = \frac{1}{K_{(\text{rif})}}$$

Reazione come somma di due stadi:

(1)  $A \rightleftharpoons C$

$$Q_1 = \frac{[C]}{[A]}; \quad Q_2 = \frac{[B]}{[C]}$$

(2)  $C \rightleftharpoons B$

$$\begin{aligned} Q_{\text{complessivo}} &= Q_1 \times Q_2 = Q_{(\text{rif})} \\ &= \frac{\cancel{[C]}}{[A]} \times \frac{[B]}{\cancel{[C]}} = \frac{[B]}{[A]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{complessivo}} &= K_1 \times K_2 \\ &= K_{(\text{rif})} \end{aligned}$$

Coefficienti moltiplicati per  $n$

$$Q = Q_{(\text{rif})}^n$$

$$K = K_{(\text{rif})}^n$$

## Procedura per...

### Calcolare la costante d'equilibrio da misure sperimentali di concentrazione

Per risolvere questi tipi di problemi si può seguire la procedura indicata di seguito.

### Esempio 15.5

#### Calcolo della costante d'equilibrio da misure sperimentali di concentrazione

Si consideri la seguente reazione:  
$$\text{CO}(g) + 2 \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(g)$$
Una miscela di reazione, a 780 °C, inizialmente contiene  $[\text{CO}] = 0.500 \text{ M}$  e  $[\text{H}_2] = 1.00 \text{ M}$ . All'equilibrio la concentrazione trovata per il CO è 0.15 M. Calcolare la costante d'equilibrio per questa reazione.

### Esempio 15.6

#### Calcolo della costante d'equilibrio da misure sperimentali di concentrazione

Si consideri la seguente reazione:  
$$2 \text{CH}_4(g) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2(g) + 3 \text{H}_2(g)$$
Una miscela di reazione, a 1700 °C, inizialmente contiene  $[\text{CH}_4] = 0.115 \text{ M}$ . All'equilibrio, la miscela contiene  $[\text{C}_2\text{H}_2] = 0.035 \text{ M}$ . Calcolare la costante d'equilibrio per questa reazione.

- 1. Si usi la reazione bilanciata come guida e si prepari una tabella ICE indicando le concentrazioni iniziali e le concentrazioni all'equilibrio per i reagenti ed i prodotti forniti dal problema.**

Si lasci in bianco la riga relativa ai cambiamenti delle concentrazioni delle specie che avvengono durante la reazione per il raggiungimento dell'equilibrio.

- 2. Si calcoli il cambiamento di concentrazione avvenuto per i composti le cui concentrazioni iniziali e all'equilibrio sono note.**



	[CO]	[H <sub>2</sub> ]	[CH <sub>3</sub> OH]
Inizio	0.500	1.00	0.00
Camb.			
Equil.	0.15		



	[CH <sub>4</sub> ]	[C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> ]
Inizio	0.115	0.00	0.00
Camb.			
Equil.		0.035	



	[CO]	[H <sub>2</sub> ]	[CH <sub>3</sub> OH]
Inizio	0.500	1.00	0.00
Camb.	-0.35		
Equil.	0.15		



	[CH <sub>4</sub> ]	[C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> ]
Inizio	0.115	0.00	0.00
Camb.		+0.035	
Equil.		0.035	

**3. Si usino i valori calcolati al punto 2 per determinare i cambiamenti di concentrazione di tutti gli altri componenti considerando la stechiometria della reazione bilanciata.** Se durante la reazione i reagenti sono stati consumati e si sono formati dei prodotti, si avrà una variazione di concentrazione negativa per i reagenti e positiva per i prodotti.



	[CO]	[H <sub>2</sub> ]	[CH <sub>3</sub> OH]
Inizio	0.500	1.00	0.00
Camb.	-0.35	-2(0.35)	+0.35
Equil.	0.15		



	[CH <sub>4</sub> ]	[C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> ]
Inizio	0.115	0.00	0.00
Camb.	-2(0.035)	+0.035	+3(0.035)
Equil.		0.035	

**4. Sommando le concentrazioni riportate in ogni colonna per ogni reagente e prodotto, si otterranno le concentrazioni all'equilibrio.**

	[CO]	[H <sub>2</sub> ]	[CH <sub>3</sub> OH]
Inizio	0.500	1.00	0.00
Camb.	-0.35	-0.70	+0.35
Equil.	0.15	0.30	0.35

	[CH <sub>4</sub> ]	[C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> ]
Inizio	0.115	0.00	0.00
Camb.	-0.070	+0.035	+0.105
Equil.	0.045	0.035	0.105

**5. Si calcoli K, considerando l'equazione bilanciata e i valori calcolati delle varie concentrazioni all'equilibrio.**

$$\begin{aligned}
 K_c &= \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} \\
 &= \frac{0.35}{(0.15)(0.30)^2} \\
 &= 26
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 K_c &= \frac{[\text{C}_2\text{H}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4]^2} \\
 &= \frac{(0.035)(0.105)^3}{(0.045)^2} \\
 &= 0.020
 \end{aligned}$$

**Calcolo delle concentrazioni all'equilibrio conoscendo la costante d'equilibrio e le concentrazioni iniziali**

Si consideri la seguente reazione:

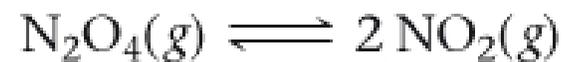


$$K_c = 0.36 \text{ (a } 100 \text{ }^\circ\text{C)}$$

Una miscela di reazione, a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , inizialmente contiene  $[\text{NO}_2] = 0.100 \text{ M}$ . Si calcolino le concentrazioni all'equilibrio di  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$  a questa temperatura.

1

Scrivere l'equazione bilanciata e la tabella ICE



	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$
Inizio	0.00	0.100
Camb.		
Equil.		

2

Calcolare  $Q$  e confrontarla con  $K$

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.100)^2}{0.00} = \infty$$

$Q > K$ ; la reazione procederà verso sinistra.

3

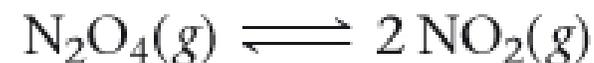
Aggiungere i cambiamenti incogniti in base ai rapporti stechiometrici



	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$
Inizio	0.00	0.100
Camb.	+x	-2x
Equil.		

4

Completare la tabella in accordo con i cambiamenti calcolati



	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$
Inizio	0.00	0.100
Camb.	+x	-2x
Equil.	x	0.100 - 2x

5

Utilizzare la legge di azione di massa per impostare una equazione di secondo grado da risolvere in  $x$

6

Entrambi i valori di  $x$  soddisfano la legge di azione di massa, ma solo uno ha senso fisico

$x = 0.176$  non ha senso perché è più grande della iniziale quantità di  $\text{NO}_2$ .

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$= \frac{(0.100 - 2x)^2}{x}$$

$$0.36 = \frac{0.0100 - 0.400x + 4x^2}{x}$$

$$0.36x = 0.0100 - 0.400x + 4x^2$$

$$4x^2 - 0.76x + 0.0100 = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$= \frac{-(-0.76) \pm \sqrt{(-0.76)^2 - 4(4)(0.0100)}}{2(4)}$$

$$= \frac{0.76 \pm 0.65}{8}$$

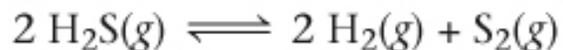
$$x = 0.176 \quad \text{or} \quad x = 0.014$$



# Semplificazione nei calcoli delle concentrazioni all'equilibrio

Calcolare le concentrazioni all'equilibrio conoscendo le concentrazioni iniziali di una reazione con una costante d'equilibrio molto piccola

Si consideri la reazione di decomposizione del solfuro di idrogeno:



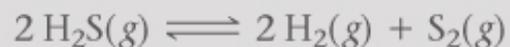
$$K_c = 1.67 \times 10^{-7} \text{ a } 800 \text{ }^\circ\text{C}$$

Un pallone di reazione del volume di 0.500 L, a 800 °C, inizialmente contiene 0.0125 mol di H<sub>2</sub>S. Calcolare le concentrazioni all'equilibrio di H<sub>2</sub> e S<sub>2</sub>.

I punti 1, 2 3 e 4 rimangono gli stessi, fino alla formulazione della legge di azione di massa

1

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{0.0125 \text{ mol}}{0.500 \text{ L}} = 0.0250 \text{ M}$$



	[H <sub>2</sub> S]	[H <sub>2</sub> ]	[S <sub>2</sub> ]
Inizio	0.0250	0.00	0.00
Camb.			
Equil.			

2

Dato che  $Q = 0$  la reazione procederà verso destra

3



	[H <sub>2</sub> S]	[H <sub>2</sub> ]	[S <sub>2</sub> ]
Inizio	0.0250	0.00	0.00
Camb.	-2x	+2x	+x
Equil.			

4



	[H <sub>2</sub> S]	[H <sub>2</sub> ]	[S <sub>2</sub> ]
Inizio	0.0250	0.00	0.00
Camb.	-2x	+2x	+x
Equil.	0.0250 - 2x	2x	x

5

Visto il valore «basso» della  $K_c$  provo a trascurare la parte di reagente che si dissocia

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^2[\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2} = \frac{(2x)^2x}{(0.0250 - 2x)^2} \longrightarrow 1.67 \times 10^{-7} = \frac{4x^3}{(0.0250 - 2x)^2}$$

*x è piccola*

Questa approssimazione semplifica la risoluzione della equazione.

$$1.67 \times 10^{-7} = \frac{4x^3}{6.25 \times 10^{-4}}$$

$$6.25 \times 10^{-4}(1.67 \times 10^{-7}) = 4x^3$$

$$x^3 = \frac{6.25 \times 10^{-4}(1.67 \times 10^{-7})}{4}$$

$$x = 2.97 \times 10^{-4}$$

6

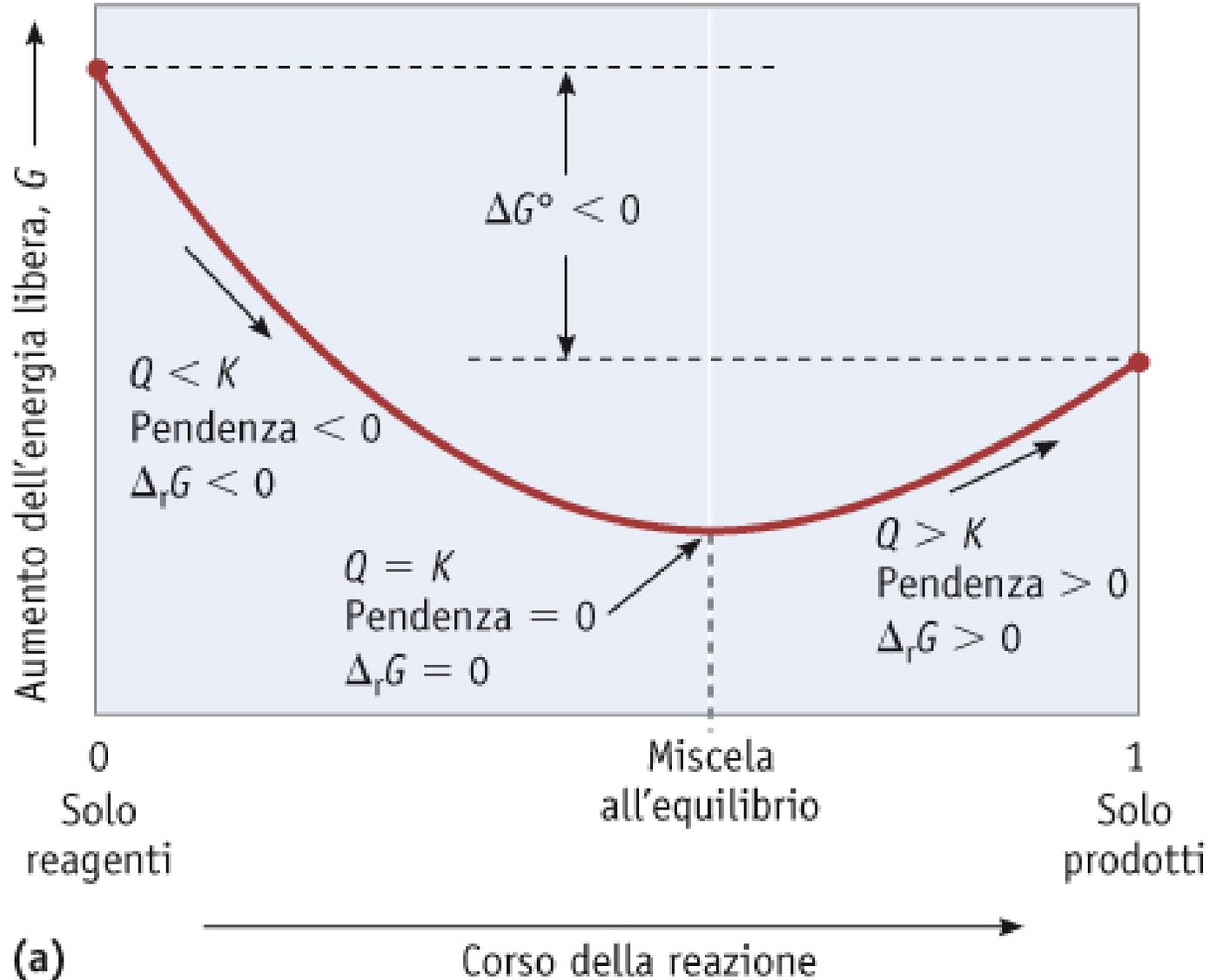
Bisogna verificare che l'approssimazione non porti a risultati inaccurati.

Validità dell'approssimazione:

$$\frac{2.97 \times 10^{-4}}{0.0250} \times 100 = 1.19\%$$

La parte che si dissocia rappresenta l'1.19% della quantità iniziale: accettabile (< del 5%)

# Relazione tra energia libera di Gibbs e costante di equilibrio



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

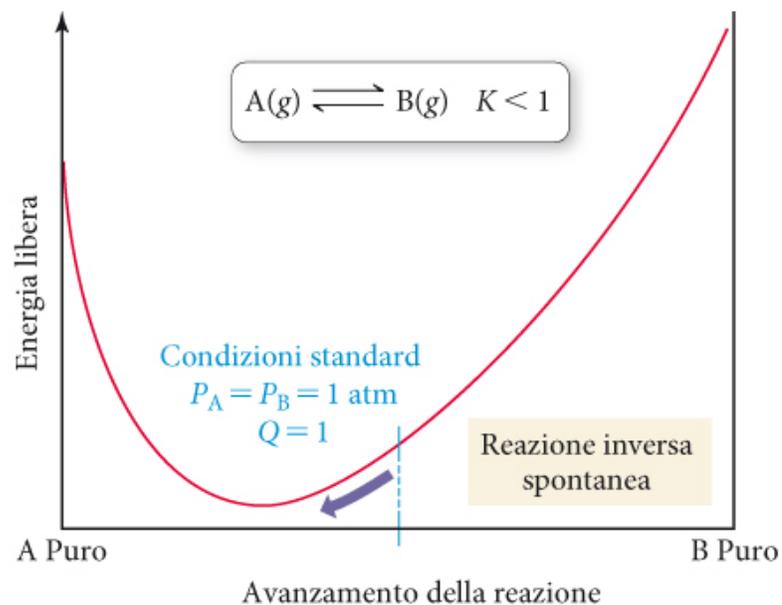
All'equilibrio

$$\Delta G = 0$$

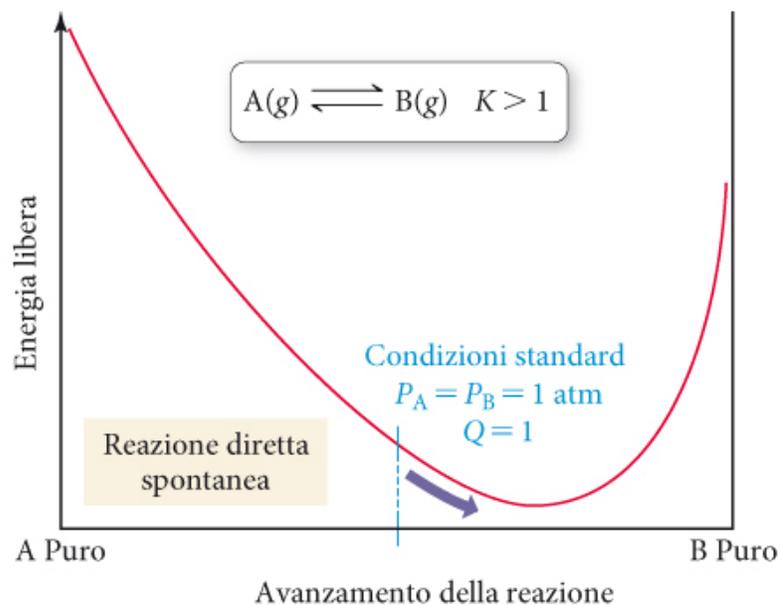
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

(a)

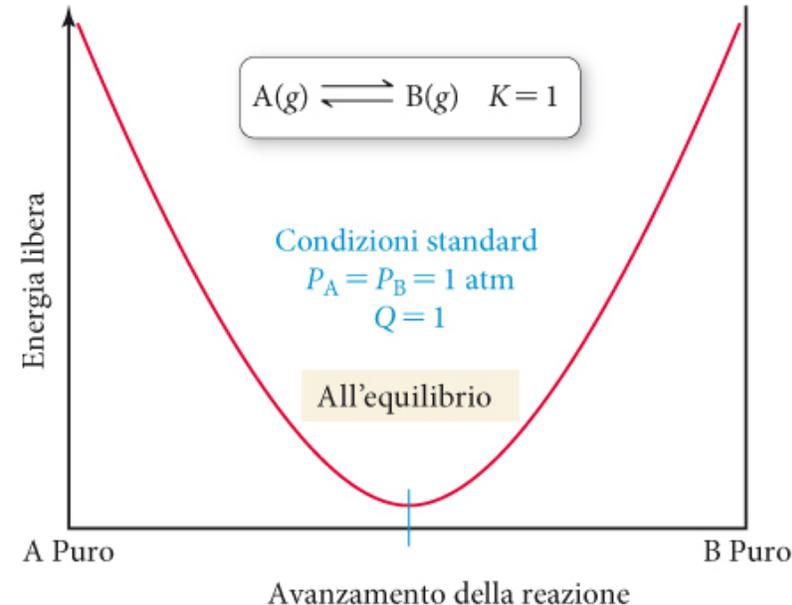
# $\Delta G^\circ$ e composizione all'equilibrio



(a)



(b)



(c)

$$\Delta G^\circ > 0 \rightarrow K < 1$$

All'equilibrio la composizione è ricca in reagenti e povera in prodotti

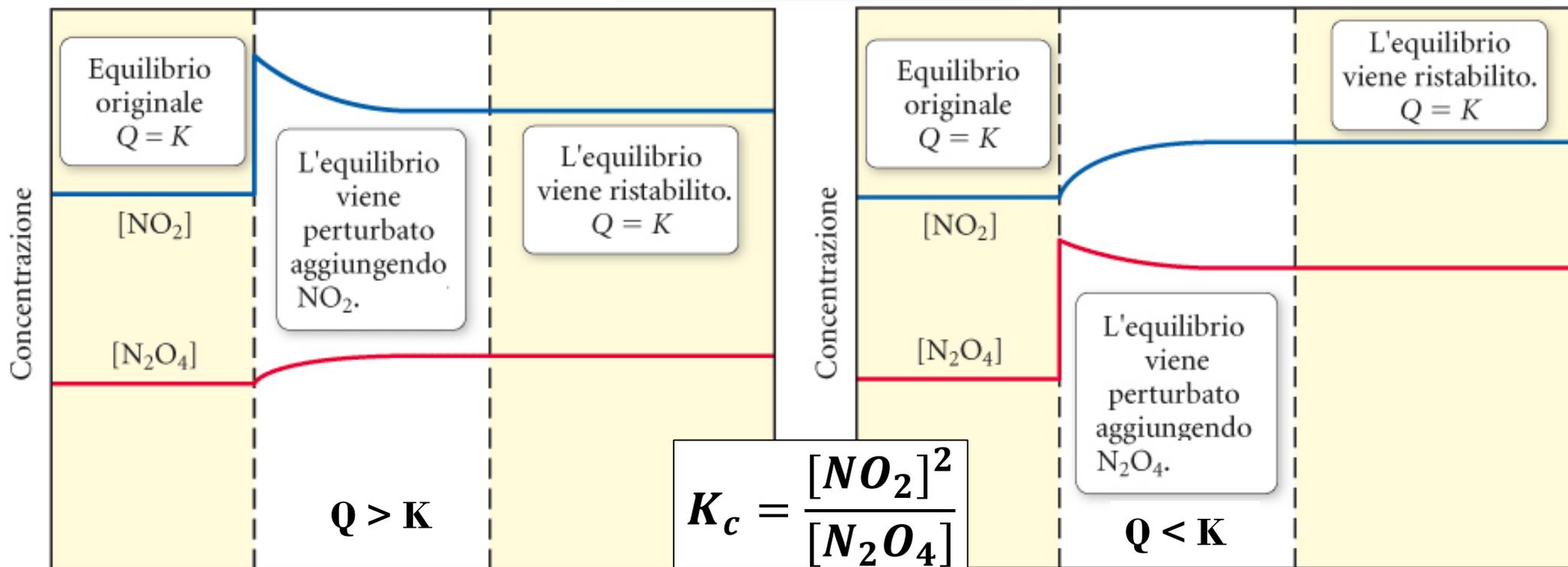
$$\Delta G^\circ < 0 \rightarrow K > 1$$

All'equilibrio la composizione è ricca in prodotti e povera in reagenti

$$\Delta G^\circ \approx 0 \rightarrow K \approx 1$$

All'equilibrio reagenti e prodotti sono presenti in quantità confrontabili

# Principio di Le Châtelier: effetto della variazione di concentrazione



**Aggiungendo un prodotto,  $Q$  diventa maggiore di  $K$  e la reazione progredisce verso sinistra**

**Aggiungendo un reagente,  $Q$  diventa minore di  $K$  e la reazione progredisce verso destra**

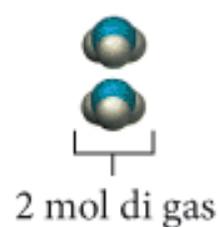
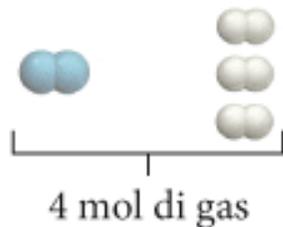
**Cambia la composizione all'equilibrio, ma il valore di  $K$  non varia**

# Principio di Le Châtelier: effetto della variazione di pressione

Aumento di pressione



La reazione si sposta a destra (diminuzione delle moli di particelle gassose).



**Se comprimo favorisco la direzione che induce la diminuzione della quantità di gas**  
**Se espando favorisco la direzione che induce l'aumento della quantità di gas**

**La variazione della pressione cambia la composizione all'equilibrio, ma NON cambia il valore di K.**

**Se le moli gassose dei reagenti sono uguali a quelle dei prodotti ( $\Delta n = 0$ ) allora la variazione di pressione non induce alcuna variazione nella composizione**

Diminuzione di pressione



La reazione si sposta a sinistra (aumento delle moli di particelle gassose).

## Principio di Le Châtelier: effetto della variazione di temperatura

---

Per una reazione che avviene a pressione e temperatura costante

$$\longrightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Inoltre, se la reazione ha raggiunto l'equilibrio

$$\longrightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Combinandole si ottiene

$$\longrightarrow \ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

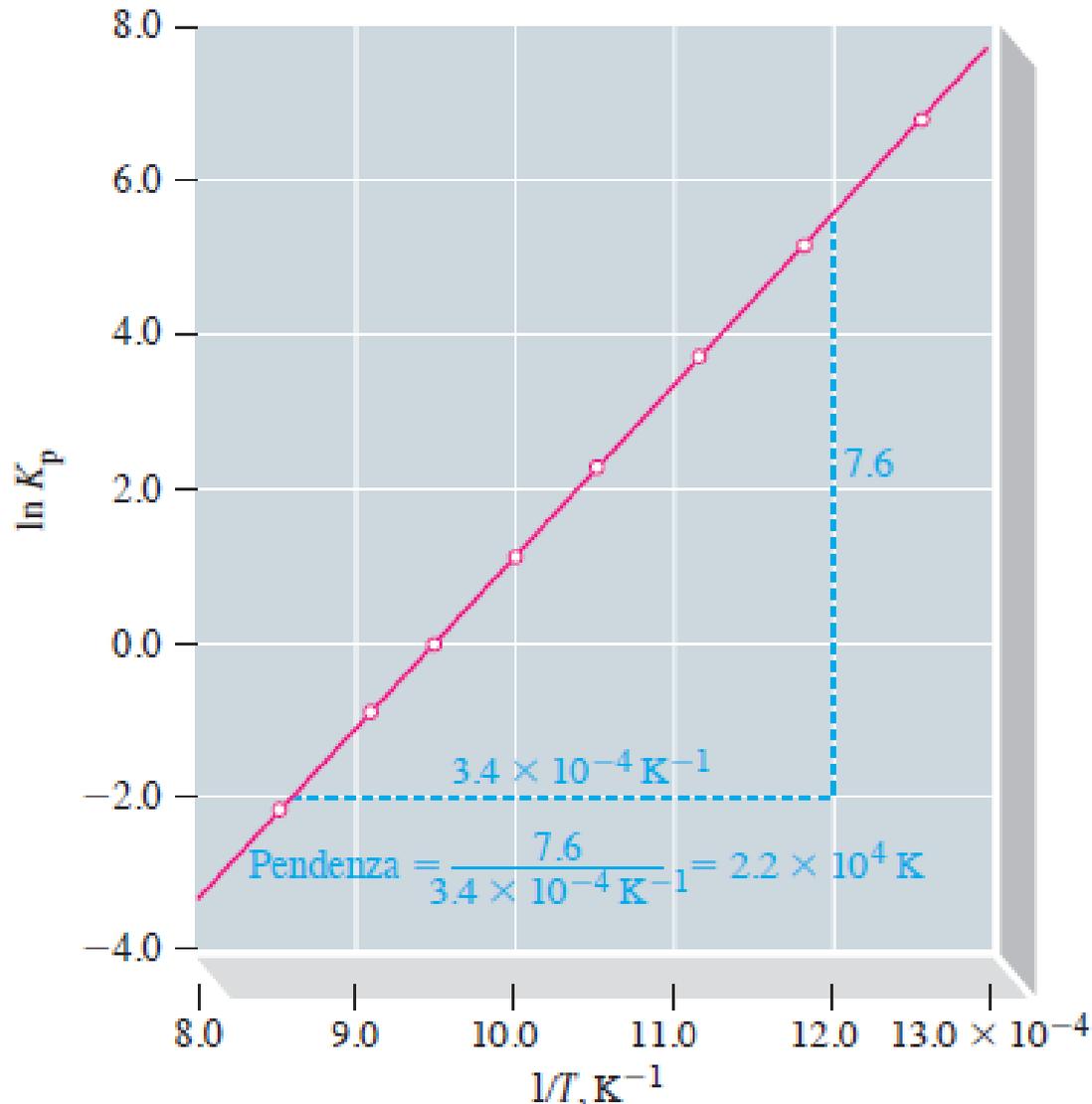
Per piccole variazioni di temperatura,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  possono essere considerate costanti. Allora si può scrivere:

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

**Equazione di van't Hoff**

**La variazione di temperatura, non solo cambia la composizione all'equilibrio, ma anche il valore della costante K**

# Stima del $\Delta H^\circ$ di reazione



$T, \text{K}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$K$	$\ln K$
800	$12.5 \times 10^{-4}$	$9.1 \times 10^2$	6.81
850	$11.8 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^2$	5.14
900	$11.1 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^1$	3.74
950	$10.5 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^1$	2.30
1000	$10.0 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^0$	1.16
1050	$9.52 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^0$	0.00
1100	$9.09 \times 10^{-4}$	$3.9 \times 10^{-1}$	-0.94
1170	$8.5 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-1}$	-2.12

Si misura la  $K$  di equilibrio a diverse temperature

Si ricava la pendenza della retta

Si usa la relazione:  $\text{pendenza} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$  per ricavare  $\Delta H^\circ$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.2 \times 10^4 \text{ K} \\ &= -1.8 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$





**Tabella 17.4** Effetto di varie perturbazioni su un sistema in equilibrio

<b>Perturbazione</b>	<b>Verso netto della reazione</b>	<b>Effetto sul valore di <math>K</math></b>
<b>Concentrazione</b>		
Aumento di [reagente]	Verso la formazione di prodotto	Nessuno
Diminuzione di [reagente]	Verso la formazione di reagente	Nessuno
Aumento di [prodotto]	Verso la formazione di reagente	Nessuno
Diminuzione di [prodotto]	Verso la formazione di prodotto	Nessuno
<b>Pressione</b>		
Aumento di $P$ (diminuzione di $V$ )	Verso la formazione di meno moli di gas	Nessuno
Diminuzione di $P$ (aumento di $V$ )	Verso la formazione di più moli di gas	Nessuno
Aumento di $P$ (aggiunta di gas inerte, nessuna variazione di $V$ )	Nessuno; concentrazione invariata	Nessuno
<b>Temperatura</b>		
Aumento di $T$	Verso l'assorbimento di calore	Aumenta se $\Delta H_r^0 > 0$ Diminuisce se $\Delta H_r^0 < 0$
Diminuzione di $T$	Verso il rilascio di calore	Aumenta se $\Delta H_r^0 < 0$ Diminuisce se $\Delta H_r^0 > 0$
<b>Aggiunta di catalizzatore</b>	Nessuno; l'equilibrio è raggiunto	Nessuno