

## TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E COSTANTE DI EQUILIBRIO

- Dal punto di vista *termodinamico* (**Capitolo 6**), una trasformazione procede spontaneamente nel verso in cui  $\Delta G < 0$  e si arresta quando il sistema raggiunge nel tempo una condizione di equilibrio, quando  $\Delta G = 0$ .

- Tale situazione di equilibrio è di tipo *dinamico*, nel senso che apparentemente (macroscopicamente) il sistema non muta nel tempo (la trasformazione è finita, *cioè le variabili di stato non cambiano nel tempo*), ma da un punto di vista microscopico l'equilibrio è mantenuto dal fatto che le velocità del processo diretto e di quello inverso sono uguali.

- Qui vogliamo analizzare il processo da un punto di vista *cinetico*, cioè considerando la variazione delle concentrazioni di reagenti e prodotti della reazione nel tempo.

- A tal fine iniziamo col considerare il caso semplice di una generica *reazione elementare* in cui una sola sostanza reagente *R* si trasforma in una sola sostanza *P*



**N.B.** In generale, con il termine *reazione elementare* si indica una reazione chimica nella quale *uno o più reagenti R* si trasformano direttamente nei *prodotti P* senza passare attraverso la formazione di altre specie intermedie; vedi Sezione 12.2).

In pratica si tratta di una trasformazione chimica che avviene attraverso un singolo stadio.

## TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E COSTANTE DI EQUILIBRIO

Reazione elementare



- Pensando di iniziare la reazione avendo solo il reagente **R** (il prodotto **P** è assente nelle condizioni iniziali  $t = 0$ ), la *velocità* con cui avviene la reazione è misurata dalla *diminuzione della concentrazione di R nel tempo*, ovvero dall'**aumento della concentrazione di P nel tempo**. Si può quindi scrivere l'equazione cinetica:

$$v_d = -d[R]/dt = k_d [R]$$

dove  $v_d$  è la *velocità della reazione diretta* (verso destra),  $t$  il tempo, e  $k_d$  una costante caratteristica della reazione, detta *costante di velocità*, che rappresenta la velocità della reazione quando  $[R] = 1 \text{ M}$  (**Capitolo 12**).

- L'equazione ci dice che  $v_d$  *diminuisce* progressivamente nel tempo al diminuire di  $[R]$ .

- Essendo la reazione *reversibile* (qui il termine *reversibile* significa che il processo può essere invertito, infatti c'è il simbolo  $\rightleftharpoons$ ), si può scrivere l'equazione cinetica corrispondente:

$$v_i = -d[P]/dt = k_i [P]$$

dove  $v_i$  rappresenta la *velocità della reazione inversa* e  $k_i$  la sua costante di velocità.

**N.B.** Contrariamente alla reazione diretta ( $v_d$ ), la velocità della reazione inversa ( $v_i$ ) *cresce* progressivamente nel tempo, dato che  $[P]$  aumenta nel tempo, viste le condizioni iniziali date.

- L'*equilibrio chimico* si raggiunge quando le velocità delle reazioni diretta e inversa diventano *uguali* e quindi la composizione della miscela di reazione rimane costante nel tempo:  $v_d = v_i$  ovvero  $k_d [R] = k_i [P]$

## TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E COSTANTE DI EQUILIBRIO



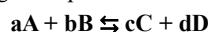
- Questa relazione consente di definire la *costante di equilibrio*  $K$  della reazione (**Capitolo 6**) come rapporto tra le costanti di velocità per le reazioni diretta e inversa:

$$K = k_d/k_i = [P]/[R]$$

**N.B.** È bene sottolineare che questa condizione è valida solo per reazioni *elementari* del tipo sopra descritto. Per *reazioni complesse*, in cui una o più specie chimiche reagiscono per formare i prodotti attraverso la formazione di una o più specie *intermedie*, l'espressione della costante di equilibrio  $K$  come rapporto tra le costanti di velocità per le reazioni diretta e inversa *può* non essere valida (**Capitolo 12**).

\*\*\*\*\*

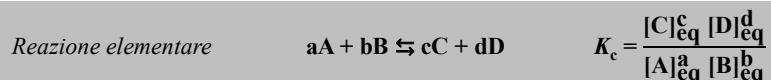
- Tale espressione può essere generalizzata facendo riferimento ad una reazione chimica elementare che preveda più reagenti e prodotti e che sia reversibile ( $\rightleftharpoons$ ):



La *costante di equilibrio*, che si indicherà con il simbolo  $K_c$  per segnalare in modo esplicito che essa viene espressa in termini di *concentrazioni molari delle specie chimiche*, è definita come il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni all'equilibrio dei prodotti e quelle dei reagenti, ciascuna elevata ad un esponente pari al coefficiente stechiometrico che figura nella reazione bilanciata (*legge di azione di massa*: **Cato Guldberg e Peter Waage 1864**).

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

## TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E COSTANTE DI EQUILIBRIO



**N.B.** La costante  $K_c$  indica la posizione dell'equilibrio, cioè il grado di conversione dei reagenti nei prodotti: più elevato è il suo valore tanto più l'equilibrio è *spostato verso i prodotti* (si dice che la reazione è "*spostata a destra*").

**N.B.** Di norma si intende che l'equilibrio si raggiunga partendo dai reagenti A e B, tuttavia è chiaro che la stessa situazione di equilibrio si raggiungerà facendo reagire tra di loro i prodotti. In questo caso la reazione va scritta in senso inverso:



e sarà caratterizzata (nelle stesse condizioni di temperatura) da una costante di equilibrio  $K'_c$  il cui valore, ovviamente, sarà il reciproco di quello per la reazione diretta:

$$K'_c = \frac{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d} = 1/K_c = (K_c)^{-1}$$

## TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E COSTANTE DI EQUILIBRIO

- Come abbiamo visto (**Capitolo 6**) e come vedremo ancora nella **Sezione 9.3**, la costante di equilibrio dipende solo dalla temperatura.

Quindi, indipendentemente dalla composizione iniziale, una miscela di reazione evolverà verso una composizione di equilibrio cui corrisponde sempre il valore di  $K_c$  alla T fissata.

**N.B.** Va sottolineato che anche reazioni caratterizzate da valori di  $K_c$  piccoli possono portare alla formazione di quantità significative dei prodotti.

Ciò accade, in particolare, quando uno o più *prodotti* lasciano il mezzo di reazione (o perché *precipitano*, in quanto poco solubili, e possono quindi essere allontanati dall'ambiente di reazione man mano che si formano, o perché *evaporano* da un recipiente aperto, in quanto gas o vapori), facendo sì che le concentrazioni delle specie chimiche coinvolte *non raggiungano mai i loro valori di equilibrio* e che i reagenti continuino a convertirsi nei prodotti.

Per reazioni che avvengono tra specie in fase gassosa, è più agevole misurare la pressione totale della miscela. Risulta perciò conveniente esprimere le concentrazioni di equilibrio di reagenti e prodotti in termini delle loro pressioni parziali (gas ideali:  $[i] = n_i/V_i = P_i/RT$ )

Quindi, per la generica reazione elementare **aA + bB ⇌ cC + dD**

$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} = \frac{(P_C / RT)_{eq}^c (P_D / RT)_{eq}^d}{(P_A / RT)_{eq}^a (P_B / RT)_{eq}^b} = \frac{(P_C)_{eq}^c (P_D)_{eq}^d (RT)^{-(c+d)}}{(P_A)_{eq}^a (P_B)_{eq}^b (RT)^{-(a+b)}}$$

## RELAZIONE FRA $K_c$ e $K_p$

Quindi, per la generica reazione elementare in fase gassosa **aA + bB ⇌ cC + dD**

$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} = \frac{(P_C / RT)_{eq}^c (P_D / RT)_{eq}^d}{(P_A / RT)_{eq}^a (P_B / RT)_{eq}^b} = \frac{(P_C)_{eq}^c (P_D)_{eq}^d (RT)^{-(c+d)}}{(P_A)_{eq}^a (P_B)_{eq}^b (RT)^{-(a+b)}}$$

Così, definendo  $K_p = \frac{(P_C)_{eq}^c (P_D)_{eq}^d}{(P_A)_{eq}^a (P_B)_{eq}^b}$  e  $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

concludiamo che  $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$  e  $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

- Si noti che i valori della  $K_c$  e della  $K_p$  per lo stesso equilibrio risultano uguali esclusivamente nel caso in cui  $\Delta n = 0$ , cioè nei casi in cui la somma dei coefficienti stechiometrici dei prodotti è uguale a quella dei reagenti ( $c + d = a + b$ ).

- In tutti gli altri casi  $\Delta n \neq 0$  e le due costanti  $K_c$  e  $K_p$  sono numericamente differenti.

## QUOZIENTE DI REAZIONE

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

e si assuma di introdurre nel recipiente di reazione quantità generiche di A, B, C e D.

Per prevedere in quale direzione evolverà il sistema si fa uso del *quoziante di reazione*, già definito nella Sezione 6.12, ed espresso in termini delle concentrazioni di partenza di reagenti e prodotti: 
$$Q_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

A seconda del valore di  $Q_c$  potremo avere tre diverse situazioni:

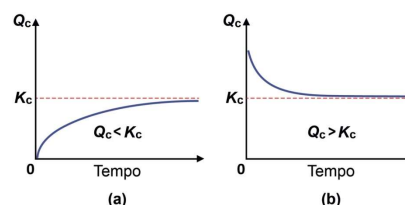
$Q_c < K_c$ : il numeratore è più piccolo e il denominatore più grande di quanto previsto dalle condizioni di equilibrio; *la reazione procederà quindi verso destra*, in modo da aumentare [C] e [D] e diminuire [A] e [B], *fino ad avere*  $Q_c = K_c$ .

$Q_c > K_c$ : il numeratore è più grande e il denominatore più piccolo di quanto previsto dalle condizioni di equilibrio; *la reazione procederà quindi verso sinistra*, in modo da diminuire [C] e [D] e aumentare [A] e [B], *fino ad avere*  $Q_c = K_c$ .

$Q_c = K_c$ : la reazione è all'equilibrio.

- Se si parte da una miscela che contiene *solo i reagenti A e B*,  $Q_c = 0$  e la reazione procederà con la formazione dei prodotti, con  $Q_c$  che aumenterà fino a coincidere con  $K_c$  **(a)**.

- Partendo invece da C e D,  $Q_c = \infty$  e il valore di  $Q_c$  diminuirà fino a uguagliare  $K_c$  **(b)**.



## QUOZIENTE DI REAZIONE

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

fra reagenti e prodotti *tutti* in fase gassosa.

Analogamente a  $Q_c$ , possiamo definire il quoziente di reazione  $Q_p$  in funzione delle pressioni parziali di reagenti e prodotti, con la medesima utilità di poter stabilire il verso di evoluzione della reazione a seconda che sia  $0 < (Q_p - K_p) < 0$ , fino ad ottenere  $Q_p = K_p$  all'equilibrio.

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

\*\*\*\*\*

**N.B.** La trattazione della *legge di azione di massa* può indurre a pensare che la costante di equilibrio di una reazione vada espressa con le sue proprie unità di misura.

Es. per la reazione  $2A + B \rightleftharpoons C + D$  
$$K_c = \left( \frac{[C][D]}{[A]^2[B]} \right)_{eq} = X \frac{1}{\text{mol/L}}$$

Altro esempio  $A \rightleftharpoons 2B$  
$$K_p = \left( \frac{P_B^2}{P_A} \right)_{eq} = X \text{ atm}$$

In effetti dobbiamo sempre considerare le unità di misura per la concentrazione o per la pressione con le quali esprimiamo il *valore numerico* della costante di equilibrio ma, come abbiamo già più volte sottolineato discutendo il **Capitolo 6**, «la costante di equilibrio di una reazione è espressa da un numero adimensionale».

Torniamo su questa importante questione...

## ENERGIA LIBERA E COSTANTE DI EQUILIBRIO

- Ricordiamo il significato della costante di equilibrio nell'ambito delle funzioni termodinamiche di stato, in particolare dell'energia libera di Gibbs, la cui variazione  $\Delta G$  stabilisce se una certa trasformazione chimica avvenga o meno spontaneamente in date condizioni (**Capitolo 6**).

- Poiché per ogni reazione chimica il valore di  $\Delta G$  dipende dallo stato dei reagenti e dei prodotti, è utile far riferimento a condizioni definite in modo univoco dal loro stato *standard*.

Riassumiamo qui le convenzioni adottate: per lo *stato standard* di:

- *solidi*: il solido puro nella sua forma più stabile a 1 atm e alla temperatura specificata;

- *liquidi*: il liquido puro a 1 atm e alla temperatura specificata;

- *soluti*: il soluto alla concentrazione di 1 mol L<sup>-1</sup> alla temperatura specificata;

- *gas*: il gas puro alla pressione di 1 atm alla temperatura specificata (se il gas è in miscela, si usa la sua pressione parziale).

## ENERGIA LIBERA E COSTANTE DI EQUILIBRIO

- Per una generica reazione



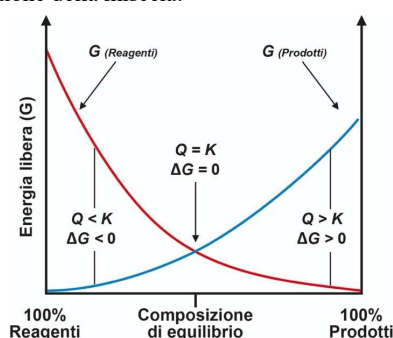
$$\Delta G = G_P - G_R$$

$\Delta G$  dipende dalla *composizione* della miscela di reagenti e prodotti della reazione, quindi *durante la reazione*,  $\Delta G$  varia al variare della composizione della miscela:

- fintanto che  $Q < K$  la miscela di reazione contiene più reagenti di quanti dovrebbero essere presenti all'equilibrio e la reazione procederà con la formazione di ulteriori quantità di prodotti ( $\Delta G < 0$ );

- viceversa, se i prodotti si trovano in eccesso rispetto alle quantità di equilibrio ( $Q > K$ ), la reazione procederà spontaneamente verso i reagenti ( $\Delta G > 0$ );

- quando si perviene alla condizione per cui  $Q = K$  la miscela di reazione ha raggiunto la composizione di equilibrio ( $\Delta G = 0$ ).



Possiamo calcolare il valore di  $K$  dal valore dell'energia libera di reagenti e prodotti nei loro stati standard (Sezione 6.12.2). Infatti, si definisce per ogni sostanza  $X$  l'*energia libera parziale molare*  $G_{m(X)}$  (detta anche *potenziale chimico*,  $\mu_X$ ):

$$G_{m(X)} = G_{m(X)}^\circ + RT \ln a_X$$

dove  $a_X$  rappresenta l'attività della specie  $X$  e  $G_{m(X)}^\circ$  il valore della sua *energia libera molare quando si trova nel suo stato standard* ( $a_X = 1$ ).

## ENERGIA LIBERA E COSTANTE DI EQUILIBRIO

$$G_{m(X)} = G_m^\circ(X) + RT \ln a_X$$

A seconda della natura di X, l'attività  $a_X$  assume una delle seguenti espressioni:

- per un gas ideale,  $a_X = P_X/P^\circ$ , dove  $P_X$  è la pressione (parziale se il gas si trova in miscela) di X espressa in atmosfere e  $P^\circ$  la pressione standard di 1 atm; di conseguenza, dal punto di vista numerico,  $a_X = P_X$ ;

- per un soluto in una soluzione diluita,  $a_X = [X]/[X]^\circ$ , dove  $[X]^\circ$  è la concentrazione standard 1 molare del soluto; pertanto, se  $[X]$  è espresso in concentrazione molare, numericamente si ha  $a_X = [X]$ ;

- per un solido o un liquido puro  $a_X = 1$  in tutte le condizioni.

**N.B.** In base a queste definizioni le attività sono sempre grandezze adimensionali.

È possibile estendere la definizione di attività ai sistemi non ideali, tramite l'introduzione di coefficienti di attività  $\gamma_X$ , rispettivamente per specie gassose e soluzioni reali:

- per i gas,  $a_X = \gamma_X P_X/P^\circ$

- per i componenti in soluzione,  $a_X = \gamma_X [X]/[X]^\circ$

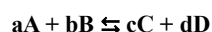
**N.B.** Per le finalità del nostro corso assumeremo sempre che le specie chimiche si comportino in modo ideale.

## ENERGIA LIBERA E COSTANTE DI EQUILIBRIO

Sulla base della relazione generale

$$G_{m(X)} = G_m^\circ(X) + RT \ln a_X$$

scriviamo l'espressione del  $\Delta G$  della generica reazione:



$$\Delta G = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B = [(cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ)] + cRT \ln a_C + dRT \ln a_D -$$

$$aRT \ln a_A - bRT \ln a_B = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$\text{avendo posto} \quad \Delta G^\circ = [(cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ)]$$

\*\*\*\*\*

L'espressione permette di calcolare il  $\Delta G$  di una reazione in qualsiasi istante del suo decorso, nota la composizione della miscela di reazione in quell'istante.

L'argomento del logaritmo costituisce la forma generale del quoziente di reazione  $Q$ :

$$Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

di cui abbiamo visto le espressioni nei casi in cui le attività vengano espresse in termini delle concentrazioni  $[X]$  ( $Q_c$ ) o delle pressioni parziali  $P_X$  ( $Q_p$ ).

L'espressione può essere quindi riformulata come

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

## ENERGIA LIBERA E COSTANTE DI EQUILIBRIO

L'espressione può essere quindi riformulata come

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

Quando una reazione raggiunge l'equilibrio

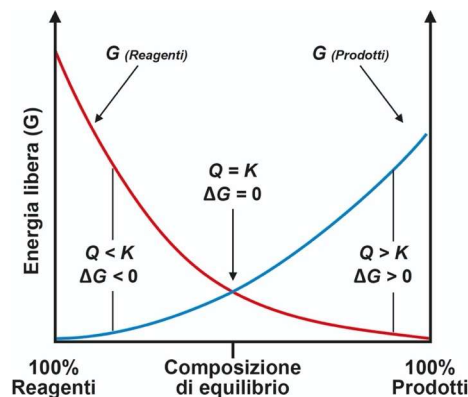
$$\Delta G = 0 \quad \text{e} \quad Q = K$$

essendo

$$K = \frac{(a_C)_{eq}^c (a_D)_{eq}^d}{(a_A)_{eq}^a (a_B)_{eq}^b}$$

Quindi all'equilibrio:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303 RT \log K$$



Questa relazione è una delle più importanti della termodinamica chimica, in quanto correla la costante di equilibrio  $K$  a  $\Delta G^\circ$  e di conseguenza anche ai parametri termodinamici  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  associati alla reazione ( $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ).

**N.B.** Poiché  $\Delta G^\circ$  e  $R$  sono costanti, la relazione indica che il valore di  $K$  dipende esclusivamente dalla temperatura  $T$ .

## ENERGIA LIBERA E COSTANTE DI EQUILIBRIO

$$K = \frac{(a_C)_{eq}^c (a_D)_{eq}^d}{(a_A)_{eq}^a (a_B)_{eq}^b}$$

La  $K$  è nota come *costante di equilibrio termodinamica* ed è necessariamente una *grandezza adimensionale* poiché espressa in funzione delle *attività*, anch'esse adimensionali, delle specie chimiche coinvolte nella reazione.

Pur essendo strettamente correlata alle costanti  $K_p$  oppure  $K_c$ , derivate empiricamente tramite la legge di azione di massa,  $K$  esprime il concetto di *equilibrio termodinamico*.

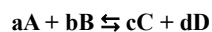
\*\*\*\*\*

## COSTANTE DI EQUILIBRIO IN TERMINI DI FRAZIONI MOLARI

Per le reazioni in fase gassosa, la costante di equilibrio  $K_p$  si può esprimere in funzione della pressione parziale  $P_i$  di ogni componente  $i$ -esimo della miscela di reazione, legata alla pressione totale  $P$  tramite la sua frazione molare  $\chi_i$  (Capitolo 5):

$$P_i = \chi_i P$$

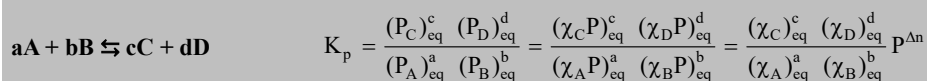
Consideriamo allora di nuovo la generica reazione:



per la quale, ricordando che  $\Delta n = [(c + d) - (a + b)]$ , possiamo scrivere:

$$K_p = \frac{(P_C)_{eq}^c (P_D)_{eq}^d}{(P_A)_{eq}^a (P_B)_{eq}^b} = \frac{(\chi_C P)_{eq}^c (\chi_D P)_{eq}^d}{(\chi_A P)_{eq}^a (\chi_B P)_{eq}^b} = \frac{(\chi_C)_{eq}^c (\chi_D)_{eq}^d}{(\chi_A)_{eq}^a (\chi_B)_{eq}^b} P^{\Delta n}$$

## COSTANTE DI EQUILIBRIO IN TERMINI DI FRAZIONI MOLARI



e definendo la *costante di equilibrio in funzione delle frazioni molari*  $K_\chi$

$$K_\chi = \frac{(\chi_C)_{eq}^c (\chi_D)_{eq}^d}{(\chi_A)_{eq}^a (\chi_B)_{eq}^b} \quad \text{concludiamo che} \quad K_p = K_\chi P^{\Delta n}$$

\*\*\*\*\*

Inoltre, avendo già dimostrato che  $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$  ovvero  $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

ne deriva immediatamente:  $K_c = K_\chi (P/RT)^{\Delta n} = K_\chi (V_m)^{-\Delta n}$

dove  $V_m$  è il *volume molare del sistema*, cioè il *volume totale diviso per il numero globale di moli gassose presenti*.

\*\*\*\*\*

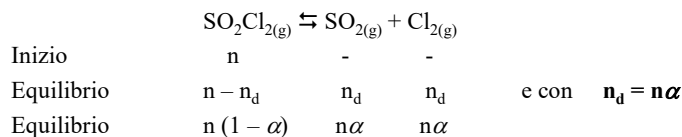
**N.B.** Mentre  $K_c$  e  $K_p$  dipendono *solo dalla temperatura*, il valore di  $K_\chi$  dipende *anche dalla pressione totale* quando  $\Delta n \neq 0$ .

## COSTANTE DI EQUILIBRIO IN FUNZIONE DEL GRADO DI DISSOCIAZIONE

Analogamente alle reazioni di equilibrio in soluzione (**Capitolo 10**), anche quelle in fase gassosa possono essere descritte tramite il *grado di dissociazione*  $\alpha$ , definito come la frazione di molecole dissociate ( $n_d$ ) rispetto a quelle iniziali ( $n$ ) (**Capitolo 5**):

$$\alpha = n_d/n$$

A titolo di esempio, consideriamo l'equilibrio di dissociazione del cloruro di solforile a partire da  $n$  moli di composto gassoso:



Dividendo le moli per il volume  $V$  del recipiente si ottiene quindi:

$$[SO_2Cl_2]_{eq} = n(1 - \alpha)/V \quad [SO_2]_{eq} = n\alpha/V \quad [Cl_2]_{eq} = n\alpha/V$$

Tenendo conto che il rapporto  $n/V$  è la concentrazione molare iniziale  $C$ , si ottiene:

$$[SO_2Cl_2]_{eq} = (1 - \alpha)C \quad [SO_2]_{eq} = \alpha C \quad [Cl_2]_{eq} = \alpha C$$

Concludendo  $K_c = \frac{\alpha^2 C^2}{(1 - \alpha) C} = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)} \quad (\text{N.B. } \alpha \text{ dipende da } C)$

## COSTANTE DI EQUILIBRIO IN FUNZIONE DEL GRADO DI DISSOCIAZIONE

$$\alpha = n_d/n$$

A titolo di esempio, consideriamo l'equilibrio di dissociazione del cloruro di solforile a partire da  $n$  moli di composto gassoso:

|            |                                                                                      |           |           |                       |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------------------|
|            | $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ |           |           |                       |
| Inizio     | $n$                                                                                  | -         | -         |                       |
| Equilibrio | $n - n_d$                                                                            | $n_d$     | $n_d$     | e con $n_d = n\alpha$ |
| Equilibrio | $n(1 - \alpha)$                                                                      | $n\alpha$ | $n\alpha$ |                       |

Ricordando che la pressione parziale  $P_i$  di ogni componente  $i$ -esimo della miscela di reazione, legata alla pressione totale  $P$  tramite la sua frazione molare  $\chi_i$  (Capitolo 5):

$$P_i = \chi_i P$$

e tenendo conto che all'equilibrio  $n_{\text{TOT}} = n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$

$$\chi_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} \quad \chi_{\text{SO}_2} = \chi_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)}$$

quindi 
$$K_p = \frac{(P_{\text{SO}_2})_{\text{eq}} (P_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}}}{(P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2})_{\text{eq}}} = \frac{\left(\frac{P\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{P(1-\alpha)}{1+\alpha}\right)} = \frac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} \quad (\text{N.B. } \alpha \text{ dipende da } P)$$

## EQUILIBRI ETEROGENEI

- Fin qui abbiamo trattato *equilibri omogenei*, cioè con reagenti e prodotti che si trovano nella stessa fase (gassosa)

- Molte reazioni coinvolgono invece *due o più specie chimiche* che vengono a trovarsi in fasi diverse; in questi casi si parla di *equilibri eterogenei*.

Es. scaldando del carbonato di calcio in un contenitore chiuso fino ad una certa temperatura:



Possiamo scrivere la relazione generale 
$$K = \frac{(a_{\text{CaO}})_{\text{eq}} (a_{\text{CO}_2})_{\text{eq}}}{(a_{\text{CaCO}_3})_{\text{eq}}}$$

Considerando che *l'attività dei solidi (e dei liquidi) puri è sempre pari a 1*, questa non figura esplicitamente nell'espressione della costante di equilibrio, la quale quindi risulta (es. per  $K_p$ ):

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Alla stessa conclusione si arriva considerando  $K_c$ , che assume la forma:  $K_c = [\text{CO}_2]$

Essendo poi, in questo caso,  $\Delta n = 1$  (si noti che ai fini del calcolo del  $\Delta n$  vanno considerate *solo le specie gassose*) le due costanti sono legate dalla relazione:

$$K_p = K_c RT$$

Pertanto, ad ogni  $T$ , l'equilibrio esiste per una, e solo una, pressione parziale/concentrazione del biossido di carbonio in contatto con carbonato e ossido di calcio solidi.

## INFLUENZA ESTERNA SULL'EQUILIBRIO

- Gli equilibri chimici sono *dinamici* e sono perciò sensibili alle variazioni delle condizioni ambientali e alle perturbazioni esterne.

E' possibile prevedere quale sarà la risposta del sistema una volta perturbato l'equilibrio considerando che *la reazione evolverà sempre nel senso di ripristinare la situazione di equilibrio*.

E' questo il senso di un criterio empirico, noto come *Principio di Le Châtelier* (dal nome del chimico francese **Henri Le Châtelier**):

*se un sistema all'equilibrio è soggetto ad una variazione di uno dei fattori che lo influenzano (pressione, temperatura, concentrazione delle specie chimiche, etc.) esso reagirà in modo tale da minimizzare l'effetto indotto dalla perturbazione e ripristinare lo stato di equilibrio.*

### - Effetto dell'aggiunta o della sottrazione di un reagente o di un prodotto

Per la generica reazione  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  all'equilibrio  $Q_c = K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$

- Se si *aumenta* la concentrazione di C o D risulta  $Q_c > K_c$  (la reazione va a sinistra) fino a ripristinare l'equilibrio ( $Q_c = K_c$ ). Idem se si *diminuisce* la concentrazione di A o B.

- Se si *diminuisce* la concentrazione di C o D risulta  $Q_c < K_c$  (la reazione va a destra) fino a ripristinare l'equilibrio ( $Q_c = K_c$ ). Idem se si *aumenta* la concentrazione di A o B.

## INFLUENZA ESTERNA SULL'EQUILIBRIO

### - Effetto della variazione della pressione o del volume

|                                                                                  |                                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Per la generica reazione in fase gassosa                                         | $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$                                              |
| all'equilibrio $Q_c = K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$ | e anche $Q_p = K_p = \frac{(P_C)_{eq}^c (P_D)_{eq}^d}{(P_A)_{eq}^a (P_B)_{eq}^b}$ |
| Inoltre $K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x(P)^{\Delta n}$                          | essendo $\Delta n = (c + d) - (a + b)$                                            |

- Un *aumento di pressione* o una *diminuzione di volume* favorisce il verso della reazione in cui si ha una diminuzione del numero di specie gassose.

- Infatti, se per la reazione data  $\Delta n > 0$ , questa procederà verso destra con aumento della pressione (*a volume costante*), ovvero con aumento di volume (*a pressione costante*) fino a raggiungere l'equilibrio, allorché un *aumento di pressione* o una *diminuzione di volume* sposterà l'equilibrio a sinistra (la reazione procede verso sinistra) e viceversa.

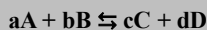
- Viceversa, se per la reazione data  $\Delta n < 0$ , questa procederà verso destra con diminuzione della pressione (*a volume costante*), ovvero con diminuzione di volume (*a pressione costante*), fino a raggiungere l'equilibrio, allorché un *aumento di pressione* o una *diminuzione di volume* sposterà l'equilibrio a destra (la reazione procede verso destra) e viceversa.

- Infine, se per la reazione data  $\Delta n = 0$ , non si osserverà alcun effetto sull'equilibrio per variazioni di pressione o volume.

## INFLUENZA ESTERNA SULL'EQUILIBRIO

### - Effetto della variazione della pressione o del volume

Per la generica reazione in fase gassosa



$$\text{all'equilibrio } Q_c = K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

e anche

$$Q_p = K_p = \frac{(P_C)_{eq}^c (P_D)_{eq}^d}{(P_A)_{eq}^a (P_B)_{eq}^b}$$

$$\text{Inoltre } K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x(P)^{\Delta n}$$

essendo

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

- Matematicamente, si verifichi quanto sopra sulla base della  $K_p = K_x(P)^{\Delta n}$

**N.B.** Essendo *sempre*  $K_p = \text{cost}$  (a  $T = \text{cost}$ ): a) se  $\Delta n > 0$  un *aumento di pressione*  $P$  comporta un aumento di  $(P)^{\Delta n}$ , quindi il sistema reagisce diminuendo  $K_x$  ovvero la reazione va a sinistra; b) se  $\Delta n < 0$  è vero il contrario; c) se  $\Delta n = 0$  non si osserva alcun effetto ( $K_p = K_x$ ).

**N.B.** a  $T = \text{cost}$ , il sistema all'equilibrio può essere perturbato anche *introducendo un gas inerte nella miscela gassosa all'equilibrio*.

- Se tale aggiunta avviene *a volume costante*, qualunque sia il valore di  $\Delta n$ , l'equilibrio non viene perturbato poiché le pressioni parziali delle specie in equilibrio rimangono inalterate.

- Se l'aggiunta avviene invece *a pressione costante* (essendo anche  $T = \text{cost}$ ), si ha necessariamente un aumento del volume della miscela (le pressioni parziali delle specie in equilibrio cambiano *come se il sistema subisse una diminuzione di pressione*).

- Quindi, se  $\Delta n > 0$  la reazione va a destra, se  $\Delta n < 0$  la reazione va a sinistra, se  $\Delta n = 0$  la reazione (l'equilibrio) non risente dell'aggiunta del gas inerte.

## INFLUENZA ESTERNA SULL'EQUILIBRIO

### - Effetto della variazione della temperatura

La costante di equilibrio di una reazione dipende in generale dalla temperatura (Tabella 9.1).

Il principio di Le Châtelier prevede che un equilibrio chimico risponde ad una variazione della temperatura a seconda della tonalità termica ( $\Delta H$ ) della reazione.

Vedremo i fondamentali termodinamici di questo effetto, ma le conclusioni si possono riassumere come segue:

- le reazioni *endotermiche* ( $\Delta H^\circ_r > 0$ ) sono favorite da un aumento della temperatura;
- le reazioni *esotermiche* ( $\Delta H^\circ_r < 0$ ) sono favorite da una diminuzione della temperatura;
- le reazioni *termoneutrali* ( $\Delta H^\circ_r = 0$ ) non sono influenzate dalle variazioni di temperatura.

\*\*\*\*\*

Così, ad esempio, facendo riferimento alla reazione *esotermica*:



un *aumento* della temperatura favorirà la formazione del diossido di zolfo, perché questa è la direzione della reazione endotermica.

Viceversa, la formazione del monossido di azoto avviene secondo un processo endotermico:



e sarà perciò favorita da un aumento della temperatura.

## CALCOLI SUGLI EQUILIBRI

Corso di esercitazioni (ma aspetto le vostre mail in caso di difficoltà)

\*\*\*\*\*

### *Potenze e prodotti di costanti di equilibrio*

La stessa reazione chimica può essere scritta utilizzando un diverso insieme di coefficienti stechiometrici.

Ciò darà luogo a espressioni e valori numerici delle costanti di equilibrio differenti, ma chiaramente correlabili, in quanto l'energia libera è una grandezza estensiva.

### *Potenze e prodotti di costanti di equilibrio*

- Si consideri, ad esempio, la reazione di ossidazione del diossido di zolfo con ossigeno molecolare, che può essere scritta e bilanciata in modi diversi, ma equivalenti:

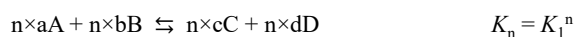


Confrontando le due espressioni delle costanti di equilibrio si osserva che:

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_3]_{\text{eq}}^2}{[\text{SO}_2]_{\text{eq}}^2 [\text{O}_2]_{\text{eq}}} = \left( \frac{[\text{SO}_3]_{\text{eq}}}{[\text{SO}_2]_{\text{eq}} [\text{O}_2]_{\text{eq}}^{1/2}} \right)^2 = (K_1)^2$$

\*\*\*\*\*

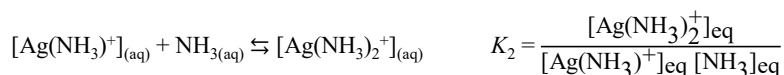
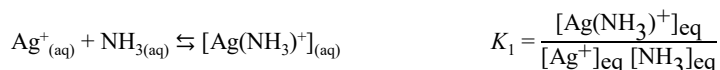
Questo risultato può essere generalizzato; *quando i coefficienti stechiometrici di una reazione bilanciata si moltiplicano per un certo fattore "n", la costante di equilibrio corrispondente viene elevata ad una potenza uguale al fattore moltiplicativo:*



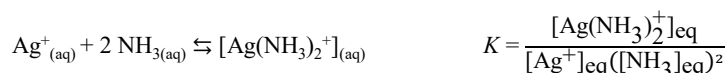
### Potenze e prodotti di costanti di equilibrio

- Un'altra situazione comune è quella in cui una reazione chimica venga espressa come somma di due o più reazioni chimiche. Ciò accade, ad esempio, quando si trattano cicli termodinamici o quando si applica la legge di Hess.

- Es. la complessazione dello ione argento(I) con due molecole di ammoniaca, procede attraverso due reazioni reversibili *consecutive*:



Sommando membro a membro le due reazioni:



$$K = K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]_{\text{eq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{NH}_3]_{\text{eq}}} \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}}}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]_{\text{eq}} [\text{NH}_3]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} ([\text{NH}_3]_{\text{eq}})^2}$$

Generalizzando: quando si sommano due o più reazioni reversibili, la costante di equilibrio della reazione risultante è il prodotto delle costanti delle singole reazioni.

### INFLUENZA ESTERNA SULL'EQUILIBRIO

#### - Effetto della variazione della temperatura: equazione di van't Hoff

Dalla  $\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  si ricava  $\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$

- Assumendo che  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  siano costanti e indipendenti dalla temperatura (almeno entro un intervallo limitato),  $\ln K$  è una funzione lineare di  $1/T$  con una pendenza data da  $-\Delta H^\circ/R$ .

- L'equazione, considerando due diversi valori  $K_1$  e  $K_2$  in corrispondenza delle temperature  $T_1$  e  $T_2$ , si scrive:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

da cui, sottraendo la prima equazione dalla seconda si ricava:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{equazione di van't Hoff})$$

- Noto il valore della  $K_1$  ad una certa temperatura  $T_1$  ed il valore  $\Delta H^\circ$  si può calcolare il valore di  $K_2$  ad un'altra temperatura  $T_2$ .

- Se si misura il valore di  $K$  a due temperature diverse, è possibile calcolare il valore di  $\Delta H^\circ$ .

## INFLUENZA ESTERNA SULL'EQUILIBRIO

### - Effetto della variazione della temperatura: equazione di van't Hoff

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{equazione di van't Hoff})$$

Si osservi come l'equazione di van't Hoff sia in linea con il principio di Le Châtelier:

- un aumento della temperatura ( $T_2 > T_1$ ) determina una diminuzione della costante di equilibrio ( $K_2 < K_1$ ) se la reazione è *esotermica* ( $\Delta H^\circ < 0$ )
- la stessa variazione di temperatura ha l'effetto contrario ( $K_2 > K_1$ ) se la reazione è *endotermica* ( $\Delta H^\circ > 0$ )
- nel caso di reazioni *termoneutrali* ( $\Delta H^\circ = 0$ ) non si ha alcun effetto.