

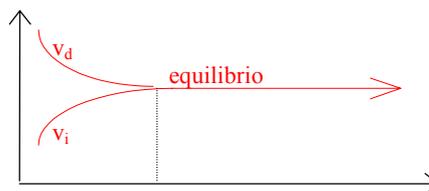
## L'EQUILIBRIO CHIMICO

**STATO DI EQUILIBRIO CHIMICO:** è lo stato termodinamicamente più stabile raggiunto nel corso di una reazione, quando la velocità della reazione diretta è uguale alla velocità della reazione inversa (equilibrio dinamico). All'equilibrio resta una miscela di reagenti e prodotti, le cui concentrazioni rimangono costanti nel tempo.

$R_{\text{diretta}}: aA + bB \rightarrow cC$ ;  $R_{\text{inversa}}: cC \rightarrow aA + bB$ ;

all'equilibrio:  $v_d = v_i$ ,  $aA + bB \leftrightarrow cC$

La velocità delle particelle a temperatura costante ha un andamento a campana asimmetrica; la maggior parte delle molecole ha velocità compresa in un intervallo limitato, intorno ad un valore massimo che definisce la velocità più probabile.



**REAZIONE COMPLETA:** è una reazione in cui almeno un reagente è completamente consumato (non è più rilevabile con normali metodi analitici).  $aA + bB \rightarrow cC$ .

**REAZIONE INCOMPLETA:** è una reazione in cui si giunge ad un equilibrio tra reagenti e prodotti (questa reazione può anche partire in direzione inversa).  $aA + bB \leftrightarrow cC$ .

### LEGGE DI AZIONE DI MASSA (LEGGE DI GULDBERG-WAAGE o DELL'EQUILIBRIO CHIMICO)

Per una generica reazione incompleta ad una determinata temperatura, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei reagenti ed il prodotto di quelle dei prodotti, ciascuna elevata ad un esponente pari al coefficiente stechiometrico del composto nella reazione, risulta essere costante e indipendente dalle concentrazioni iniziali.

$aA + bB \leftrightarrow cC$   $k = \frac{[C]^c}{[A]^a [B]^b}$

**COSTANTE DI EQUILIBRIO:** all'equilibrio, è il rapporto  $k = \frac{[C]^c}{[A]^a [B]^b}$ , legato alla stechiometria e alle unità di misura considerate; più grande è  $k$ , più la reazione è spostata verso i prodotti.

Valgono le seguenti proprietà:

1) moltiplicando una reazione per un coefficiente, la costante deve essere elevata a quel coefficiente.

R)  $aA + bB \leftrightarrow cC$ ; R')  $naA + nbB \leftrightarrow ncC$ ;  $k' = k^n$

2) la costante di una reazione e quella della reazione inversa sono reciproche tra loro.

R)  $aA + bB \leftrightarrow cC$ ; R')  $cC \leftrightarrow aA + bB$ ;  $k' = 1/k$

3) addizionando più reazioni, la costante della reazione risultante è uguale al prodotto delle costanti delle reazioni addendi.

R)  $aA + bB \leftrightarrow cC$ ; R')  $cC \leftrightarrow dD + eE$ ; R'')  $aA + bB \leftrightarrow dD + eE$ ;  $k'' = k \cdot k'$

**QUOZIENTE DI REAZIONE:** in qualunque istante della reazione, è la quantità  $Q = \frac{[C]^c}{[A]^a [B]^b}$

- se  $Q = k$ , il sistema è all'equilibrio

- se  $Q < k$ , ci sono reagenti in eccesso e la reazione procede verso destra.

- se  $Q > k$ , ci sono prodotti in eccesso e la reazione procede verso sinistra.

**EQUILIBRI IN SOLUZIONE:** si usano le concentrazioni molari.  $k_c = \frac{[C]^c}{[A]^a [B]^b}$

**EQUILIBRI GASSOSI:** conviene usare le pressioni parziali.  $k_p = \frac{p_{(C)}^c}{(p_{(A)}^a p_{(B)}^b)}$

essendo  $P = [M] R T$ , vale  $k_p = k_c (R T)^{\Delta v}$ ; se  $\Delta v = 0$ , allora:  $k_p = k_c$

**EQUILIBRI MISTI:** si possono esprimere le concentrazioni dei gas come pressioni.

$aA_{(sol)} + bB_{(sol)} \leftrightarrow cC_{(g)}$ ;  $k_c = \frac{[C]^c}{[A]^a [B]^b}$ ;  $k_p = \frac{p_{(C)}^c}{([A]^a [B]^b)}$



## L'EQUILIBRIO E LA TERMODINAMICA

**STATO DI EQUILIBRIO CHIMICO:** se la pressione è costante, corrisponde al minimo di energia libera.

$\Delta G = (\sum v_i \Delta G_i)_{\text{prodotti}} - (\sum v_i \Delta G_i)_{\text{reagenti}} = 0$

**REAZIONE GASSOSA:**  $aA_{(g)} + bB_{(g)} \leftrightarrow cC_{(g)}$ ;  $k_p = \frac{p_{(C)}^c}{(p_{(A)}^a p_{(B)}^b)}$

$\Delta G = cG_{T(C)} - aG_{T(A)} - bG_{T(B)} = \Delta G^\circ_T + R T \ln \left\{ \frac{(p_{(C)}/1)^c}{[(p_{(A)}/1)^a (p_{(B)}/1)^b]} \right\} = 0$ , per cui:  $\Delta G^\circ_T = -R T \ln k^\circ$

$k^\circ$  (COSTANTE DI EQUILIBRIO TERMODINAMICO) =  $e^{-\Delta G^\circ_T / R T} = k_p (1^a 1^b / 1^c)$

**REAZIONE IN SOLUZIONE:**  $aA_{(sol)} + bB_{(sol)} \leftrightarrow cC_{(sol)}$ ;  $k_c = \frac{[C]^c}{[A]^a [B]^b}$

$\Delta G = cG_{T(C)} - aG_{T(A)} - bG_{T(B)} = \Delta G^\circ_T + R T \ln \left\{ \frac{([C]/1)^c}{([A]/1)^a ([B]/1)^b} \right\} = 0$ , per cui:  $\Delta G^\circ_T = -R T \ln k^\circ$

$k^\circ = e^{-\Delta G^\circ_T / R T} = k_c (1^a 1^b / 1^c)$

**REAZIONE MISTA:**  $aA_{(s)} + bB_{(g)} \leftrightarrow cC_{(l)}$

$\Delta G = cG_{T(C)} - aG_{T(A)} - bG_{T(B)} = \Delta G^\circ_T + R T \ln p_{(C)}^c = 0$ , per cui:  $\Delta G^\circ_T = -R T \ln k^\circ$ ;  $k^\circ = e^{-\Delta G^\circ_T / R T}$

**REAZIONE IN SISTEMI NON IDEALI:**  $k^\circ = \frac{a_{(C)}^c}{(a_{(A)}^a a_{(B)}^b)}$

### DIPENDENZA DI $k^\circ$ DALLA PRESSIONE:

- solo gas ideali:  $\Delta G^\circ_T$  e quindi  $k^\circ$  non dipendono dalla pressione totale del sistema.

- specie pure in fasi condensate:  $\Delta G^\circ_T$  e  $k^\circ$  ne dipendono in misura minima (a meno che  $P$  non sia elevata o  $\Delta G \approx 0$ )

**DIPENDENZA DI K° DALLA TEMPERATURA:**

approssimativamente vale:  $\Delta G^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298}$ , perciò:  $\ln k^\circ_T = -\Delta G^\circ_T / (R T) \approx -\Delta H^\circ_{298} / (R T) + \Delta S^\circ_{298} / R$

per passare da una temperatura all'altra, vale:  $\ln (k^\circ_{T2} / k^\circ_{T1}) \approx -(\Delta H^\circ_{298} / R) (1/T_2 - 1/T_1)$

**EQUAZIONE DI VAN'T HOFF:**  $d \ln K / dT = \Delta H^\circ / RT^2$

## GLI EQUILIBRI DIVERSI

**EQUILIBRIO OMOGENEO:** è un equilibrio in cui tutti i componenti sono nella stessa fase.

**EQUILIBRIO ETEROGENEO:** è un equilibrio in cui i componenti sono in fasi diverse.

**EQUILIBRIO CON SOSTANZE GASSOSE E/O IN SOLUZIONE:** nel quoziente di reazione appaiono le concentrazioni (o le pressioni) di tutti i reagenti e prodotti, perciò si arriva sempre ad uno stato di equilibrio.

**EQUILIBRIO CON LIQUIDI E SOLIDI PURI, OLTRE A SOSTANZE GASSOSE E/O IN SOLUZIONE:** nel quoziente di reazione compaiono solo le concentrazioni (o le pressioni) variabili, cioè quelle dei gas o dei soluti, perciò si arriva all'equilibrio a meno che la quantità di una specie in fase condensata non sia sufficiente.

- se a pressione costante sono presenti un gas tra i prodotti e fasi condensate pure, la reazione non avviene se  $Q_p = k_p$ , è completa verso destra se  $Q_p < k_p$ , è completa verso sinistra se  $Q_p > k_p$ ; se il recipiente è aperto, la pressione parziale del gas è nulla e  $Q_p = 0$ , perciò la reazione è completa verso destra.

- se in una soluzione diluita il solvente è un reagente o un prodotto, la concentrazione di questo è pressochè costante.

**EQUILIBRIO CON SOLIDI E LIQUIDI PURI:** non è possibile definire nè  $Q$ , nè  $k$  (tutte le concentrazioni sono costanti); se  $\Delta G^\circ_T < 0$ , la reazione è completa verso destra; se  $\Delta G^\circ_T > 0$ , la reazione è completa verso sinistra.

**TEMPERATURA DI INVERSIONE ( $T_i$ ):** è la temperatura alla quale  $\Delta G^\circ_T = 0$  (esiste solo se  $\Delta H^\circ_T$  e  $\Delta S^\circ_T$  sono concordi); dato che per qualunque pressione  $\Delta G \approx \Delta G^\circ$ , approssimativamente:  $T_i \approx \Delta H^\circ_{298} / \Delta S^\circ_{298}$ ; all'aumentare della pressione  $T_i$  aumenta se  $\Delta V$  e  $\Delta S^\circ$  sono concordi, diminuisce se sono discordi.