

**Termodinamica:** studia le trasformazioni dell'energia e le relazioni tra le proprietà macroscopiche della materia.

Permette di prevedere se una reazione è spontanea

**Energia** = attitudine a compiere un lavoro

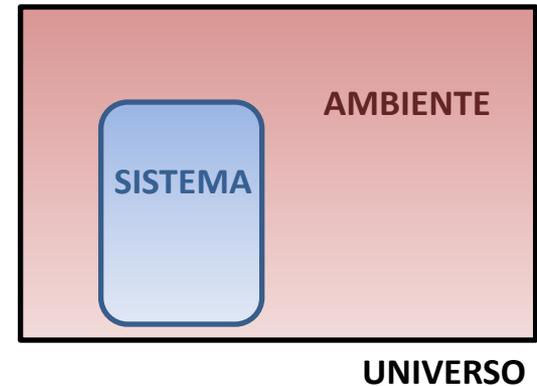
Si misura in Joule ( $1\text{J} = 1 \text{ kg}\times\text{m}^2\times\text{s}^{-2}$ ) ma in chimica si usa spesso il multiplo kJ (=1000 J) o la kcal (1 kcal = 4,18 kJ)

# Termodinamica chimica

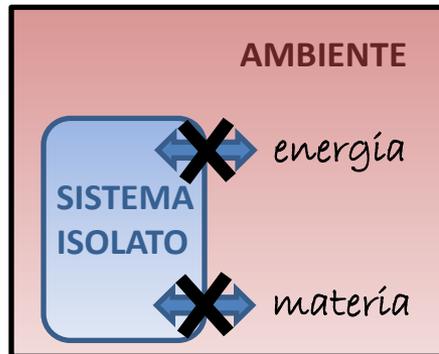
Un **sistema** è una qualsiasi parte finita e determinata di mondo fisico, oggetto del nostro interesse

Tutto il resto del mondo fisico esterno al nostro si definisce **ambiente**.

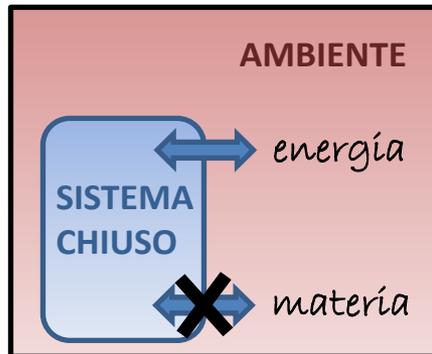
**Sistema + ambiente = universo**



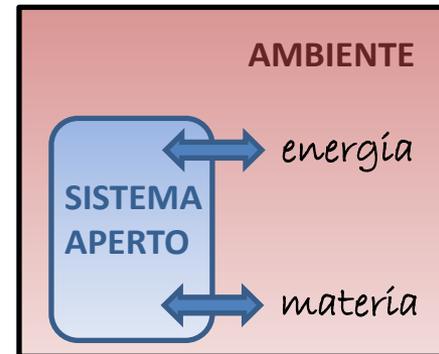
Un sistema può essere:



- **isolato:** non scambia né energia né materia con l'ambiente



- **chiuso:** scambia energia, ma non materia con l'ambiente

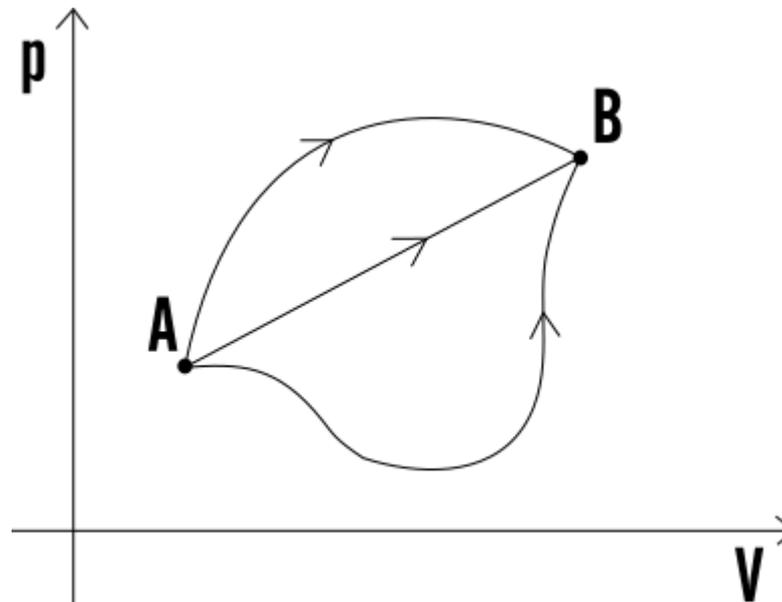


- **aperto:** scambia sia energia che materia con l'ambiente

# Energia interna, $U$

L'**energia interna** di un sistema è una **funzione di stato** e può essere scambiata sia come **calore** (che si trasferisce sempre dalla porzione a più alta temperatura a quella a più bassa temperatura), sia come **lavoro**.

*L'**energia interna** è una **funzione di stato** poiché ogni sua variazione dipende esclusivamente dagli **stati** finale e iniziale della trasformazione, ed è indipendente dal percorso fatto per passare dall'uno all'altro*



Se il processo che avviene in un sistema non isolato provoca una variazione della sua energia interna, l'energia viene assorbita dall'ambiente o ceduta all'ambiente.

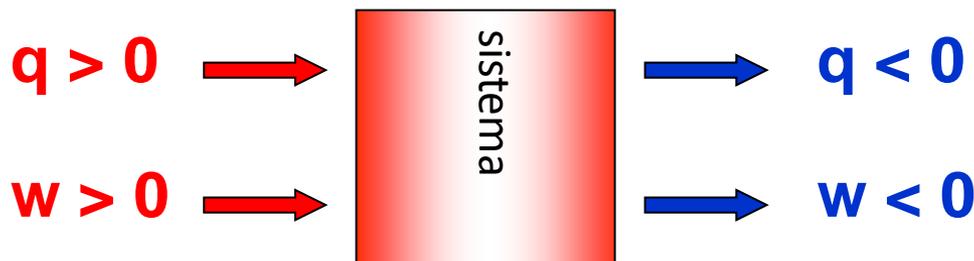
$$\Delta U = U_{\text{finale}} - U_{\text{iniziale}}$$

## PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA O LEGGE DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA:

L'energia dell'universo è costante, cioè l'energia non si crea né si distrugge, ma viene scambiata e si converte da una forma all'altra.

è **positivo** ciò che **entra** nel sistema

è **negativo** ciò che **esce** dal sistema



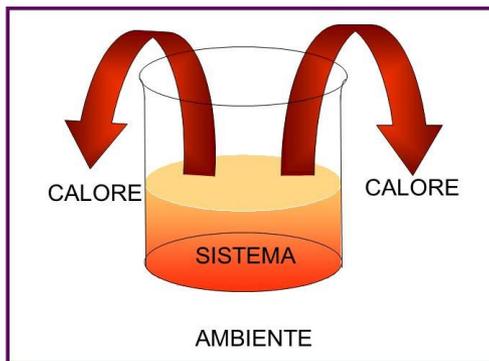
# Entalpia, H

Definiamo l'**entalpia H**, un'altra funzione di stato:  $H = U + P \cdot V$

**Quando la trasformazione avviene a pressione costante, la variazione di entalpia di un processo corrisponde al calore trasferito o ceduto dal sistema all'ambiente ( $\Delta H = -q_p$ )**

## Processo esotermico:

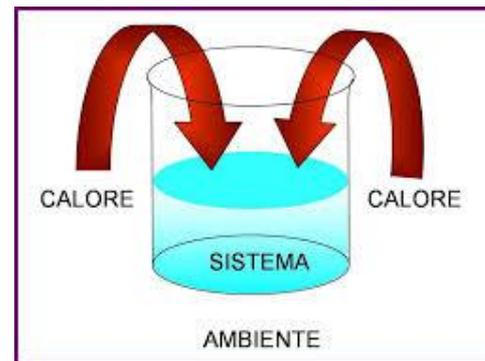
processo in cui il sistema cede calore all'ambiente, processo con  $\Delta H$  negativo.



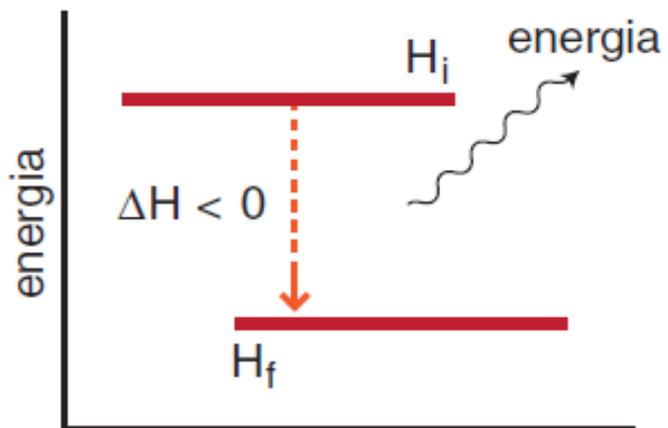
$$\Delta H < 0$$

## Processo endotermico:

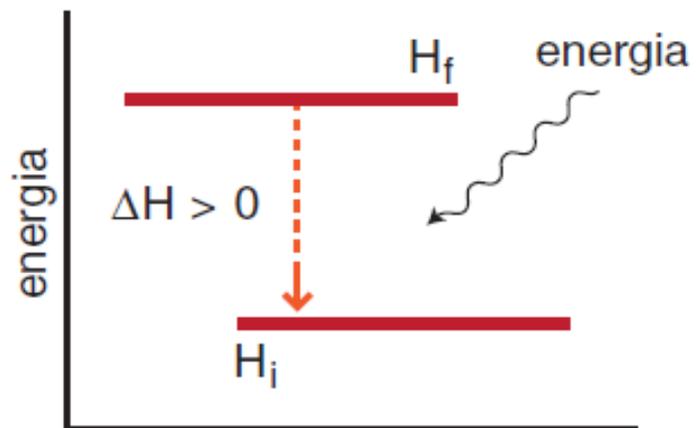
processo in cui il sistema assorbe calore dall'ambiente, processo con  $\Delta H$  positivo.



$$\Delta H > 0$$

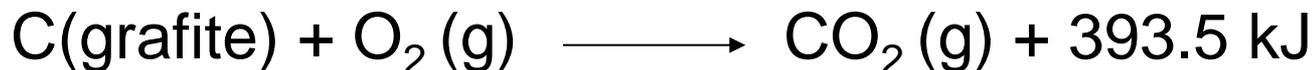


trasformazione esotermica



trasformazione endotermica

## esempi



$$\Delta H^\circ_{\text{formaz}} \text{CO}_2 = -393.5 \text{ kJ/mol} \quad \text{esotermica}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{formaz}} \text{H}_2\text{O} = -285.8 \text{ kJ/mol} \quad \text{esotermica}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{formaz}} \text{NO} = +90.2 \text{ kJ/mol} \quad \text{endotermica}$$

# Spontaneità di un processo

Non si può usare l'energia (o l'entalpia) come indicatore della spontaneità di un processo perché, secondo il primo principio della termodinamica, l'energia è conservata in qualsiasi processo.

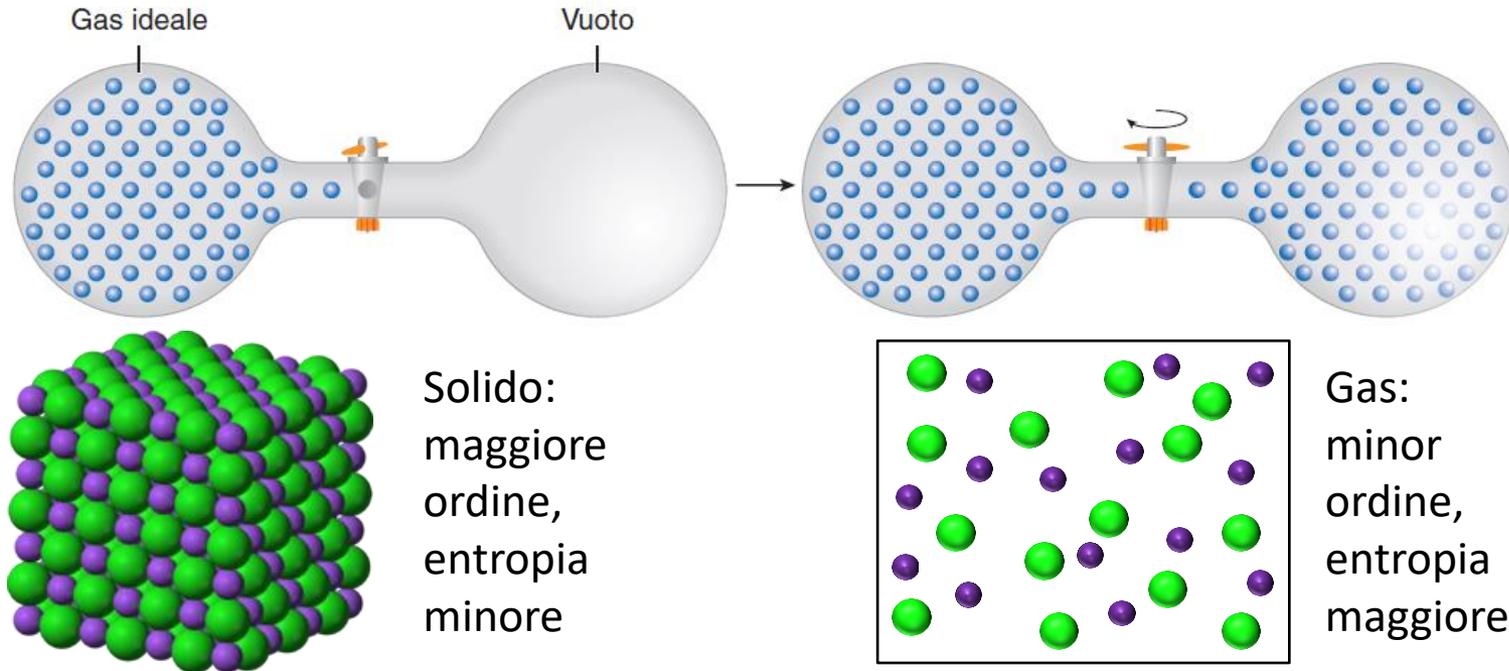
Tuttavia: In un processo spontaneo l'energia passa da uno stato in cui è più concentrata ad uno in cui è più dispersa.

La funzione di stato che permette di quantificare il concetto di dispersione dell'energia è l'entropia,  $S$ .

**SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: Per un processo spontaneo la variazione di entropia dell'universo – cioè sistema + ambiente – è sempre positiva.**

# Entropia, S

**L'entropia è legata al disordine del sistema:** maggiore è il disordine presente in un sistema, maggiore è l'entropia del sistema.



Se sciogliamo un sale (solido cristallino) in acqua, l'ordine del reticolo cristallino presente nel solido si perde. Il disordine del sistema aumenta. L'entropia del sistema aumenta. Il processo è spontaneo.

Se vogliamo ottenere di nuovo il sale, dobbiamo scaldare il sistema per far evaporare l'acqua. In questo modo l'entropia del sistema diminuisce, ma l'entropia dell'ambiente circostante aumenta in misura maggiore della diminuzione subita dal sistema.

# Spontaneità di un processo in un sistema chiuso

In un sistema chiuso per stabilire se un processo è spontaneo bisogna considerare sia il bilancio energetico ( $\Delta H_{\text{sist}}$ ) che quello entropico ( $\Delta S_{\text{sist}}$ )

## Energia libera di Gibbs, G

L'**energia libera di Gibbs** è un funzione di stato definita come la differenza tra l'entalpia del sistema e l'entropia del sistema moltiplicata per la temperatura:

$$\mathbf{G = H - T \cdot S}$$

Per valutare la spontaneità di un processo è sufficiente valutare la variazione di energia di Gibbs  $\Delta G$  **del sistema** a T costante:

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

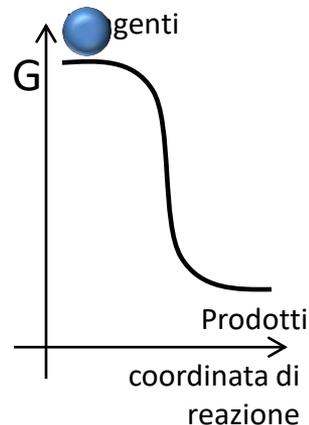
# Energia libera di Gibbs, G

L'energia libera di Gibbs, G, rappresenta il compromesso tra le due tendenze naturali che accompagnano l'evoluzione di un sistema chiuso: la tendenza verso uno stato del sistema ad entalpia minore e quella verso un aumento dell'entropia totale (sistema + ambiente).

Un processo è **spontaneo** se la variazione dell'energia di Gibbs associata al processo è negativa:

$$\Delta G < 0$$

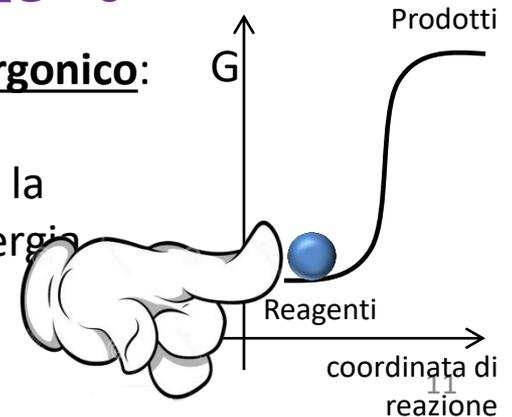
**Processo esoergonico:**  
processo spontaneo in cui la variazione di energia libera è negativa



Un processo **non spontaneo** se la variazione dell'energia di Gibbs associata al processo è positiva:

$$\Delta G > 0$$

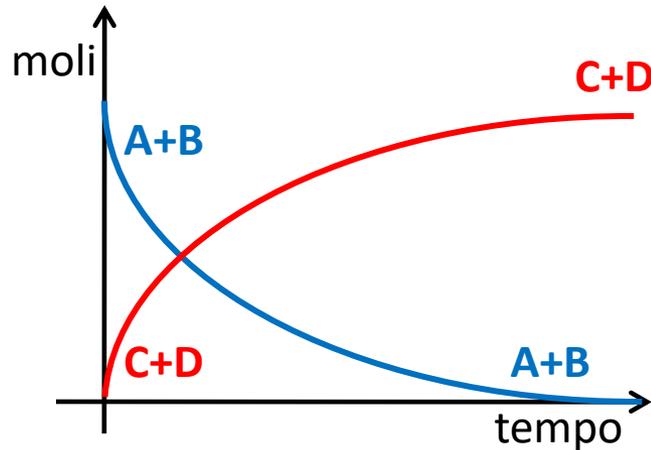
**Processo endoergonico:**  
processo non spontaneo in cui la variazione di energia libera è positiva



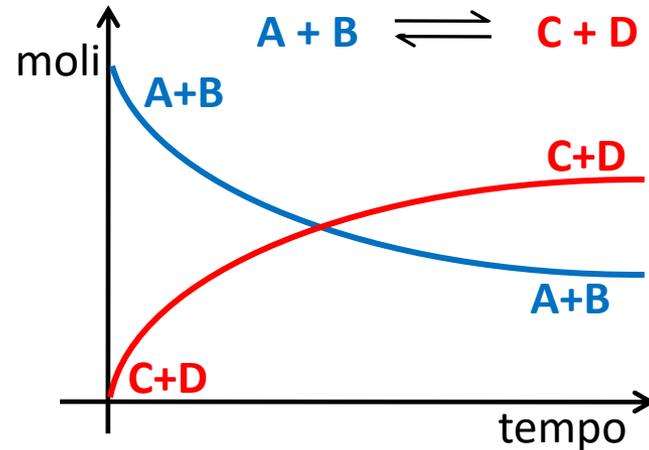
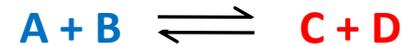
# Reazioni all'equilibrio

Non tutte le reazioni giungono a completezza consumando tutti i reagenti. Alcune reazioni raggiungono uno **stato di equilibrio** in cui sono ancora presenti una parte dei reagenti, accanto ai prodotti di reazione.

Reazione a completezza:



Reazione reversibile  
o all'equilibrio:



L'equilibrio è **dinamico**:

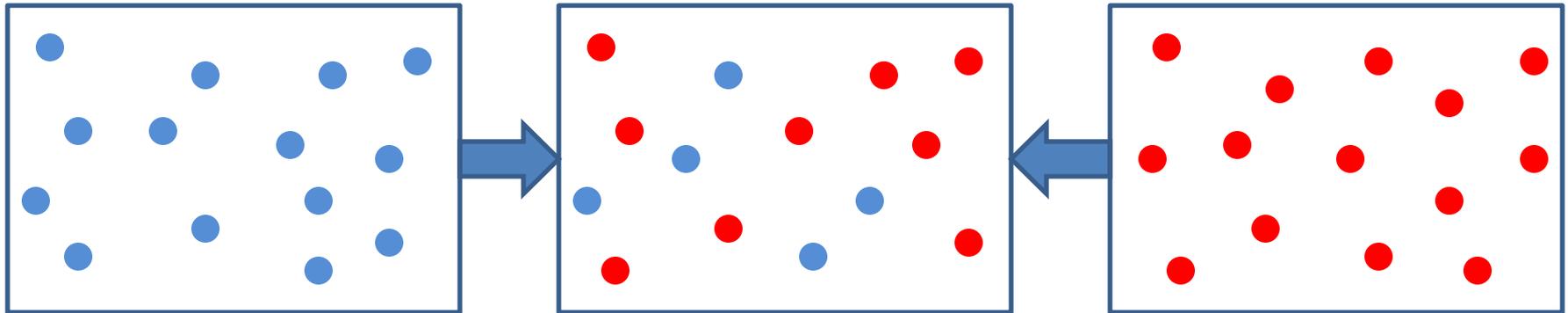
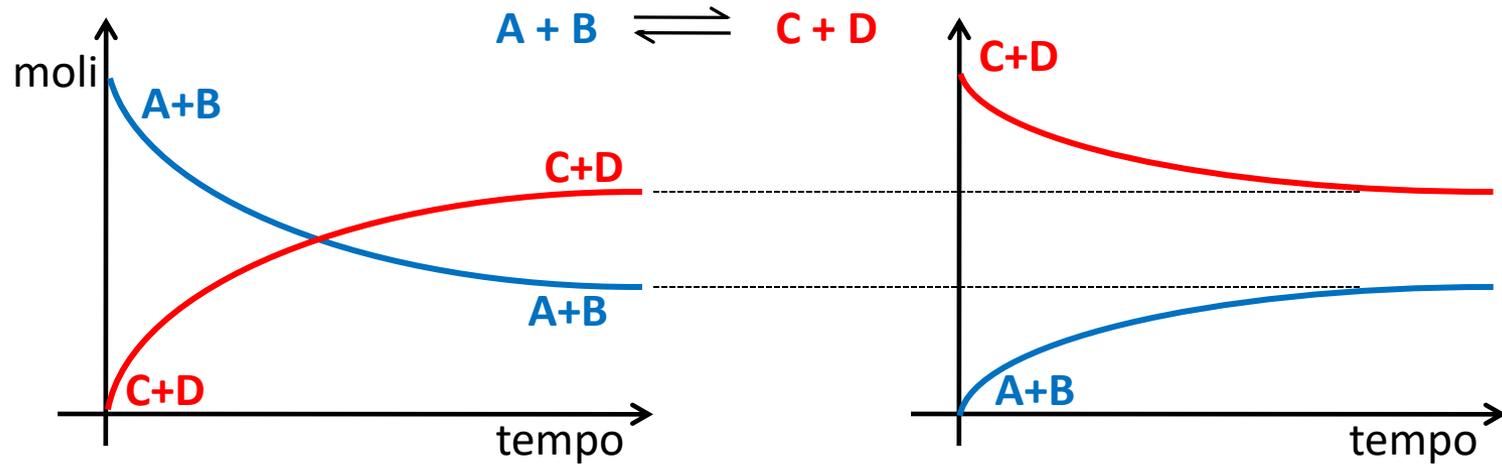
molecole di A e B continuano a trasformarsi in molecole di C e D (**reazione diretta**),

ma avviene anche la **reazione inversa**, molecole di C e D si trasformano in A e B.

All'equilibrio il bilancio netto è nullo.



L'equilibrio può essere raggiunto sia a partire dai reagenti, sia a partire dai prodotti, sia a partire da qualsiasi situazione intermedia.

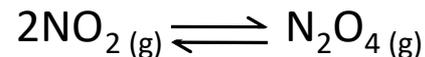


La caratteristica di queste reazioni è di raggiungere lo **stesso stato di equilibrio**, a parità di condizioni di reazione (temperatura, volume) da qualsiasi quantità iniziale di reagenti/prodotti si parta.

Possiamo definire allora una **costante di equilibrio**, che rappresenta lo stato finale che il sistema raggiunge spontaneamente.

# Reazioni in fase gassosa

Prendiamo ad esempio la reazione allo stato gassoso:

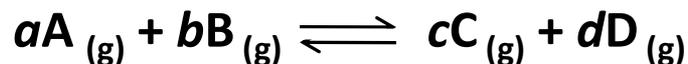


Sperimentalmente si osserva che il rapporto tra la pressione parziale di  $\text{N}_2\text{O}_4$  all'equilibrio e la pressione parziale di  $\text{NO}_2$  all'equilibrio elevata al quadrato, rimane costante, se la temperatura rimane costante. Tale costante viene chiamata  $K_p$ .

$$K_p = \frac{P(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{eq}}}{P(\text{NO}_2)_{\text{eq}}^2}$$

a T costante

In generale, per una reazione:



dove **A** e **B** sono i reagenti in fase gassosa, con coefficienti stechiometrici **a** e **b**, mentre **C** e **D** sono i prodotti, con coefficienti stechiometrici **c** e **d**

la costante di equilibrio può essere espressa considerando le pressioni parziali di ciascun componente, come

$$K_p = \frac{[P(\text{C})_{\text{eq}}]^c \cdot [P(\text{D})_{\text{eq}}]^d}{[P(\text{A})_{\text{eq}}]^a \cdot [P(\text{B})_{\text{eq}}]^b}$$

a T costante

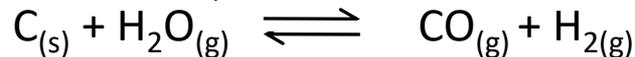
**ATTENZIONE!**

Questo vale **solo per i componenti** che si presentano **in fase gassosa!!**

Se nella reazione intervengono componenti in altre fasi, questi **non** devono essere inclusi nella costante di equilibrio.

### Esempio:

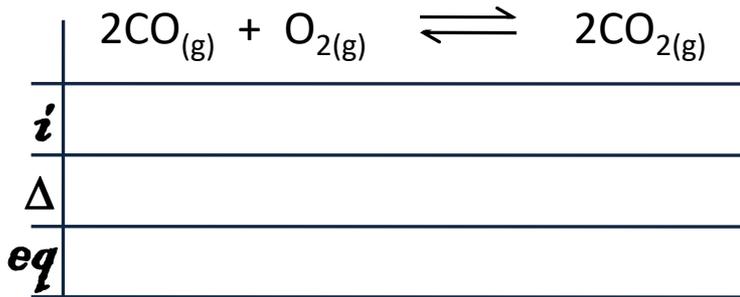
In un recipiente chiuso alla temperatura di 900°C sono presenti all'equilibrio 6.5 moli di C, 1.0 moli di H<sub>2</sub>O, 1.5 moli di CO e 1.5 moli di H<sub>2</sub>. La pressione della miscela all'equilibrio è 1.51·10<sup>7</sup> Pa. Calcolare K<sub>p</sub> della reazione:



	$\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$	
<b>i</b>		
<b>Δ</b>		
<b>eq</b>	1.0 mol                  1.5 mol    1.5 mol	

  
$$K_p = \frac{P(\text{CO})_{\text{eq}} \cdot P(\text{H}_2)_{\text{eq}}}{P(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}$$
  
$$P(\text{totale})_{\text{eq}} = 1.51 \cdot 10^7 \text{ Pa} = (1.51 \cdot 10^7 / 1.01 \cdot 10^5) \text{ atm} = 149.5 \text{ atm}$$
  
$$P(\text{totale})_{\text{eq}} = P(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}} + P(\text{CO})_{\text{eq}} + P(\text{H}_2)_{\text{eq}} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}} \cdot RT}{V} + \frac{n(\text{CO})_{\text{eq}} \cdot RT}{V} + \frac{n(\text{H}_2)_{\text{eq}} \cdot RT}{V}$$
  
$$P(\text{totale})_{\text{eq}} = \frac{RT}{V} (1.0 + 1.5 + 1.5) \implies \frac{RT}{V} = \frac{149.5 \text{ atm}}{(1.0 + 1.5 + 1.5) \text{ mol}} = 37.38 \frac{\text{atm}}{\text{mol}}$$
  
$$P(\text{CO})_{\text{eq}} = \frac{RT}{V} n(\text{CO})_{\text{eq}} = 56.07 \text{ atm} \qquad P(\text{H}_2)_{\text{eq}} = \frac{RT}{V} n(\text{H}_2)_{\text{eq}} = 56.07 \text{ atm}$$
  
$$P(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}} = \frac{RT}{V} n(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}} = 37.38 \text{ atm}$$
  
$$K_p = \frac{P(\text{CO})_{\text{eq}} \cdot P(\text{H}_2)_{\text{eq}}}{P(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}} = 84.10 \text{ atm}$$

# Reazioni di equilibrio in fase gassosa

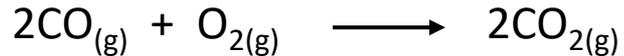


La  $K_p$  della reazione a 300 °C è  $1.3 \text{ atm}^{-1}$

Supponiamo di mettere in un reattore da 1 L  
2 moli di CO e 1 mole di  $\text{O}_2$  che reagiscono  
Secondo la reazione riportata

**Cosa ci aspettiamo succeda? Quali sono le quantità finali (cioè quando la reazione non procede più) dei tre gas?**

# Reazioni di equilibrio in fase gassosa



<i>i</i>			
$\Delta$			
<i>eq</i>			

Se la reazione **non fosse** di equilibrio, le moli reagirebbero secondo la stechiometria fino ad esaurimento del reagente limitante

	$2\text{CO}_{(g)}$	$+\text{O}_{2(g)}$	$\longrightarrow$	$2\text{CO}_{2(g)}$
<i>i</i>	2mol	1mol		-
$\Delta$	-2	-1		2
<i>f</i>	-	-		2 mol

# Reazioni di equilibrio in fase gassosa

Ma la reazione è di equilibrio, conosco la sua Costante  $K_p$

	$2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(g)}$		
<i>i</i>	2	1	-
$\Delta$	-2x	-x	+2x
<i>eq</i>			

$$K_p = 1.3 \text{ atm}^{-1} \quad T = 300 \text{ }^\circ\text{C} \quad V = 1\text{L}$$

Bisogna raggiungere l'equilibrio. E cioè:

$$K_p = \frac{P(\text{CO}_2)_{\text{eq}}^2}{P(\text{CO})_{\text{eq}} P(\text{O}_2)_{\text{eq}}^2} = 1.3$$

$$P(\text{CO})_i = n(\text{CO})_i RT/V$$

$$P(\text{O}_2)_i = n(\text{O}_2)_i RT/V$$

# Reazioni di equilibrio in fase gassosa

	$2\text{CO}_{(g)}$	$+ \text{O}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{CO}_{2(g)}$
<b>i</b>	2	1		-
$\Delta$	-2x	-x		+2x
<b>eq</b>	2-2x	1-x		2x

$$K_p = 1.3 \text{ atm}^{-1} \quad T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$$

Bisogna raggiungere l'equilibrio. E cioè:

$$P(\text{CO})_{\text{eq}} = n(\text{CO})_{\text{eq}} RT/V$$

$$P(\text{O}_2)_{\text{eq}} = n(\text{O}_2)_{\text{eq}} RT/V$$

$$P(\text{CO}_2)_{\text{eq}} = n(\text{CO}_2)_{\text{eq}} RT/V$$

$$K_p = \frac{P(\text{CO}_2)_{\text{eq}}^2}{P(\text{CO})_{\text{eq}}^2 P(\text{O}_2)_{\text{eq}}}$$

# Costante di equilibrio in concentrazioni, $K_c$

Le quantità di reagenti e prodotti presenti all'equilibrio possono essere espresse anche come **concentrazioni molari**, ovvero

numero di moli diviso volume, e indicate tra parentesi quadre:  $[\text{gas}] = \frac{n(\text{gas})}{V}$

Prendiamo una generica reazione:  $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$

La costante  $K_p$  di questa reazione è: 
$$K_p = \frac{P(C)_{\text{eq}}^c \cdot P(D)_{\text{eq}}^d}{P(A)_{\text{eq}}^a \cdot P(B)_{\text{eq}}^b}$$

Le pressioni dei reagenti e dei prodotti possono essere scritti, secondo la legge dei gas, come:

$$P(A)_{\text{eq}} = RT \cdot \frac{n(A)_{\text{eq}}}{V} \quad P(B)_{\text{eq}} = RT \cdot \frac{n(B)_{\text{eq}}}{V} \quad P(C)_{\text{eq}} = RT \cdot \frac{n(C)_{\text{eq}}}{V} \quad P(D)_{\text{eq}} = RT \cdot \frac{n(D)_{\text{eq}}}{V}$$

Facendo le opportune sostituzioni: 
$$K_p = (RT)^{(c+d-a-b)} \cdot \frac{[C]_{\text{eq}}^c \cdot [D]_{\text{eq}}^d}{[A]_{\text{eq}}^a \cdot [B]_{\text{eq}}^b}$$

Si introduce quindi la costante di concentrazione  $K_c$  :

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

a T costante

La relazione tra le due costanti è:  $K_p = (RT)^{(c+d-a-b)} \cdot K_c$

### Esempio:

Si considera l'equilibrio chimico:  $2 \text{NOCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$   $K_c = 1.6 \cdot 10^{-5}$

Quale sarà la concentrazione all'equilibrio del monossido d'azoto se la concentrazione iniziale di NOCl è pari a 1.50 mol/L e la concentrazione di cloro è pari a 2.00 mol/L?

	$2\text{NOCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$	
<b>i</b>	1.5mol/L                      -                      2.0mol/L	$K_c = \frac{[\text{NO}]_{\text{eq}}^2 \cdot [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{NOCl}]_{\text{eq}}^2}$ $K_c = \frac{(2x)^2 \cdot (2.0+x)}{(1.5-2x)^2}$
<b><math>\Delta</math></b>	-2x                                      +2x                                      +x	
<b>eq</b>	1.5-2x                                      2x                                      2.0+x	

E se la concentrazione iniziale di NOCl è pari a 0.50 mol/L e la concentrazione di cloro è pari a 0.00 mol/L?

	$2\text{NOCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$	
<b>i</b>	0.5mol/L                      -                      -	$K_c = \frac{[\text{NO}]_{\text{eq}}^2 \cdot [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{NOCl}]_{\text{eq}}^2}$ $K_c = \frac{4x^3}{(0.5-2x)^2}$
<b><math>\Delta</math></b>	-2x                                      +2x                                      +x	
<b>eq</b>	0.5-2x                                      2x                                      x	

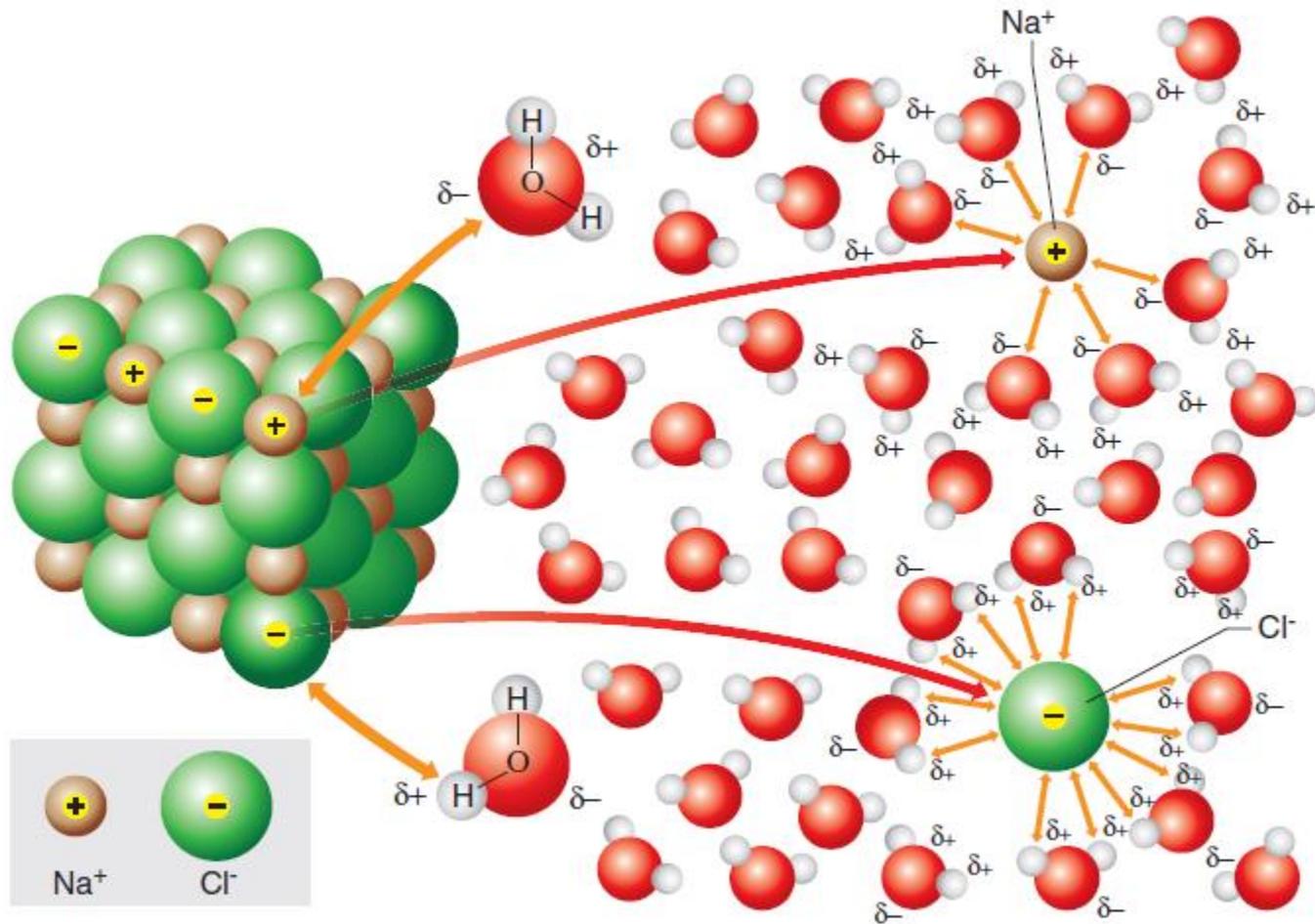
# Equilibri in fase eterogenea



$$K_{\text{eq}} = [\text{CO}_2]$$

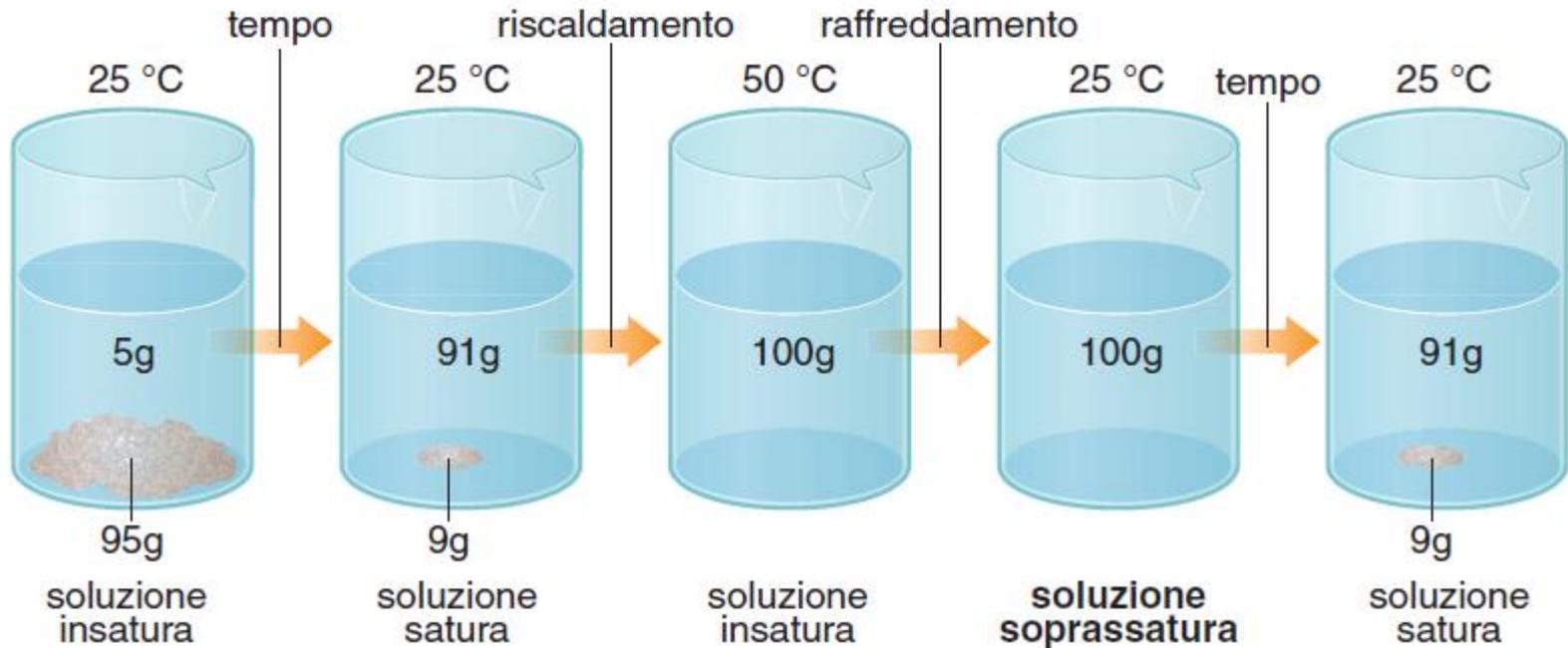
$$K_{\text{p}} = P_{\text{CO}_2}$$

# Equilibri ionici di sali poco solubili



Una soluzione **satura** contiene la massima concentrazione di soluto ad una data temperatura

Si definisce **solubilità**  $s$  la massima quantità di soluto (in mol/L) che si scioglie in un litro di solvente a una data temperatura



# Prodotto di solubilità $K_{ps}$

Nella soluzione insatura



Nella soluzione satura



$$K_{\text{eq}} = K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Sostanza	Equilibrio	Prodotto di solubilità $K_{\text{ps}}$	Unità
Bromuro d'argento	$\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	$5,3 \times 10^{-13}$	(moli / litro) <sup>2</sup>
Carbonato di calcio	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	$6,9 \times 10^{-9}$	(moli / litro) <sup>2</sup>
Cloruro di piombo (II)	$\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + 2\text{Cl}^-$	$1,6 \times 10^{-5}$	(moli / litro) <sup>3</sup>
Cloruro di mercurio (II)	$\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^{++} + 2\text{Cl}^-$	$1,1 \times 10^{-8}$	(moli / litro) <sup>3</sup>
Cloruro d'argento	$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$1,7 \times 10^{-10}$	(moli / litro) <sup>2</sup>
Cromato di piombo	$\text{PbCrO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + \text{CrO}_4^{--}$	$2,0 \times 10^{-16}$	(moli / litro) <sup>2</sup>
Cromato d'argento	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{--}$	$1,9 \times 10^{-12}$	(moli / litro) <sup>3</sup>
Fluoruro di calcio	$\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + 2\text{F}^-$	$3,9 \times 10^{-11}$	(moli / litro) <sup>3</sup>
Idrossido di alluminio	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{+++} + 3\text{OH}^-$	$5 \times 10^{-33}$	(moli / litro) <sup>4</sup>
Idrossido di rame (II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2\text{OH}^-$	$1,6 \times 10^{-19}$	(moli / litro) <sup>3</sup>
Idrossido di ferro (III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$6 \times 10^{-38}$	(moli / litro) <sup>4</sup>
Ioduro d'argento	$\text{AgI} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$	$8,5 \times 10^{-17}$	(moli / litro) <sup>2</sup>
Ossalato di calcio	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + \text{C}_2\text{O}_4^{--}$	$1,3 \times 10^{-9}$	(moli / litro) <sup>2</sup>
Solfato di bario	$\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{++} + \text{SO}_4^{--}$	$1,1 \times 10^{-10}$	(moli / litro) <sup>2</sup>
Solfato di piombo	$\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + \text{SO}_4^{--}$	$1,3 \times 10^{-8}$	(moli / litro) <sup>2</sup>
Solfuro di rame (II)	$\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + \text{S}^{--}$	$4 \times 10^{-38}$	(moli / litro) <sup>2</sup>
Solfuro di ferro (II)	$\text{FeS} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + \text{S}^{--}$	$4 \times 10^{-18}$	(moli / litro) <sup>2</sup>
Solfuro di piombo	$\text{PbS} \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + \text{S}^{--}$	$4 \times 10^{-26}$	(moli / litro) <sup>2</sup>

# Principio di Le Châtelier

Come reagisce un equilibrio alle perturbazioni? Come si fa a prevedere l'effetto che la variazione delle concentrazioni (o delle pressioni) dei reagenti e dei prodotti ha sull'equilibrio?



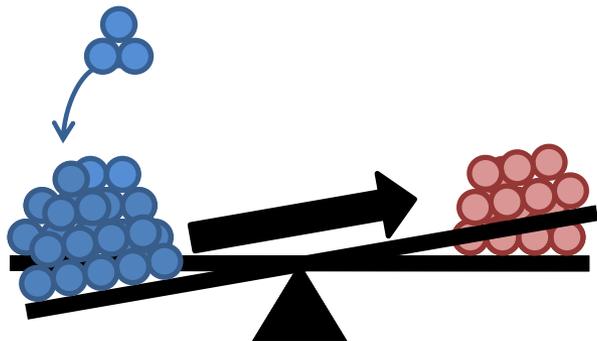
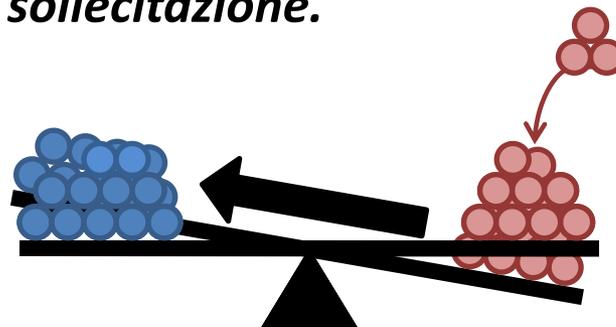
Per prevedere il comportamento di un sistema all'equilibrio possiamo utilizzare il **principio di Le Châtelier**, una regola fondamentale che ha ampie applicazioni in chimica:

*Se è applicata una sollecitazione a un sistema all'equilibrio, esso cambierà in modo da annullare parzialmente la sollecitazione.*

Consideriamo una reazione all'equilibrio:

Cosa succede se aggiungo prodotti di reazione?

Come si comporta il sistema per riportare l'equilibrio?



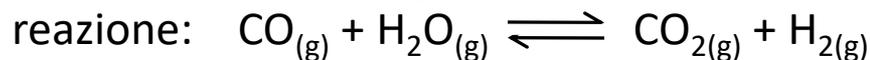
E se invece aggiungo reagenti?

Come si comporta il sistema per riportare l'equilibrio?

**L'equilibrio finale è sempre uguale!!**

### Esempio:

In un recipiente chiuso, ad una certa temperatura e pressione, sono presenti all'equilibrio 6.50 moli di CO, 0.65 moli di H<sub>2</sub>O (vapore), 0.68 moli di CO<sub>2</sub> e 0.68 moli di H<sub>2</sub>. A questo punto sono introdotte nel recipiente 2.00 moli di H<sub>2</sub>O (vapore). Calcolare la quantità di CO e H<sub>2</sub> che sono presenti quando si stabilisce di nuovo l'equilibrio della reazione:



Il volume del recipiente e la temperatura rimangono invariati.

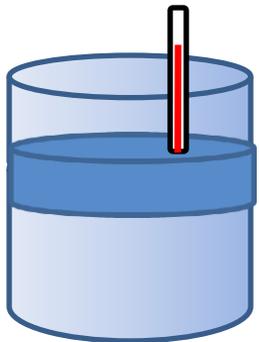
	$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$	$K_c = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2]_{\text{eq}}}{[\text{CO}]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}$
<i>i</i>		
$\Delta$		
<i>eq</i>	$\frac{6.50\text{mol}}{V} \quad \frac{0.65\text{mol}}{V} \quad \frac{0.68\text{mol}}{V} \quad \frac{0.68\text{mol}}{V}$	$K_c = \frac{0.68\text{mol}}{V} \cdot \frac{0.68\text{mol}}{V} \cdot \frac{V}{6.50\text{mol}} \cdot \frac{V}{0.65\text{mol}}$
		$K_c = 0.109$

Perturbazione dell'equilibrio:

	$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$	$K_c = \frac{(0.68+x) \cdot (0.68+x) \cdot V}{(6.50-x) \cdot (2.65-x)}$
<i>i</i>	$\frac{6.50\text{mol}}{V} \quad \frac{2.65\text{mol}}{V} \quad \frac{0.68\text{mol}}{V} \quad \frac{0.68\text{mol}}{V}$	$K_c = \frac{(0.68+x)^2}{(6.50-x) \cdot (2.65-x)} = 0.109$
$\Delta$	$-x \quad -x \quad +x \quad +x$	
<i>eq</i>	$\frac{(6.50-x)}{V} \quad \frac{(2.65-x)}{V} \quad \frac{(0.68+x)}{V} \quad \frac{(0.68+x)}{V}$	$x = 0.501 \text{ mol}$

$$n(\text{CO})_{\text{fine}} = 6.00 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2)_{\text{fine}} = 1.18 \text{ mol}$$



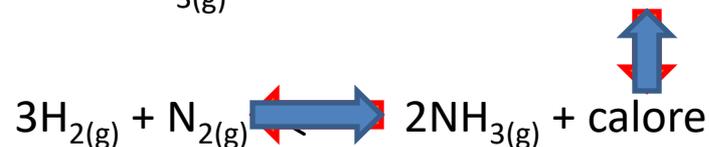
# Effetto della temperatura sull'equilibrio

Per il principio di Le Châtelier: se la temperatura del sistema viene aumentata, il sistema risponde in modo da diminuire la temperatura

Come già visto, una reazione è detta **esotermica** quando libera calore.

La sintesi dell'ammoniaca è una reazione esotermica. In questo caso il calore può essere indicato tra i prodotti della reazione:  $3\text{H}_{2(g)} + \text{N}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)} + \text{calore}$

Per una reazione esotermica, l'aumento della temperatura provoca uno spostamento dell'equilibrio verso sinistra



Per una reazione esotermica, la diminuzione della temperatura provoca uno spostamento dell'equilibrio verso destra

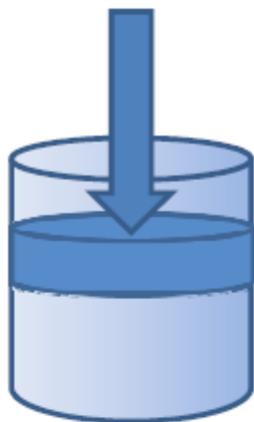
Una reazione si definisce **endotermica** quando assorbe calore.

La decomposizione del carbonato di calcio ad alta temperatura è una reazione endotermica. Il calore può essere indicato tra i reagenti:  $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{calore} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

Per una reazione endotermica, l'aumento della temperatura provoca uno spostamento dell'equilibrio verso destra



Per una reazione endotermica, la diminuzione della temperatura provoca uno spostamento dell'equilibrio verso sinistra



# Effetto della pressione sull'equilibrio

Per il principio di Le Châtelier: Se la pressione del sistema viene aumentata, il sistema risponde in modo da diminuire la pressione totale

Considerando che la pressione aumenta quando aumenta il numero di moli, **un aumento di pressione sposta la reazione verso il lato in cui c'è il minor numero di molecole.**

Consideriamo il processo di Haber:  $3\text{H}_{2(g)} + \text{N}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$

Tra i reagenti sono presenti 4 molecole, mentre tra i prodotti sono presenti 2 molecole

La pressione totale del sistema è pari a:  $P(\text{totale})_{\text{eq}} = P(\text{H}_2)_{\text{eq}} + P(\text{N}_2)_{\text{eq}} + P(\text{NH}_3)_{\text{eq}}$

o in moli:  $P(\text{totale})_{\text{eq}} = \frac{RT}{V} [n(\text{H}_2)_{\text{eq}} + n(\text{N}_2)_{\text{eq}} + n(\text{NH}_3)_{\text{eq}}]$

Consideriamo uno spostamento dell'equilibrio verso destra, che valore ha la pressione finale?

	$3\text{H}_{2(g)}$	+	$\text{N}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NH}_{3(g)}$
<b>i'</b>	$n(\text{H}_2)$		$n(\text{N}_2)$		$n(\text{NH}_3)$
<b><math>\Delta</math></b>	$-3x$		$-x$		$+2x$
<b>eq</b>	$n(\text{H}_2)-3x$		$n(\text{N}_2)-x$		$n(\text{NH}_3)+2x$

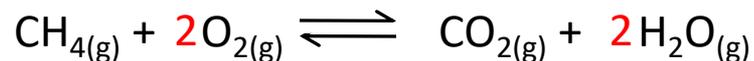
$$P(\text{totale})_2 = \frac{RT}{V} [n(\text{H}_2)_{\text{eq}} + n(\text{N}_2)_{\text{eq}} + n(\text{NH}_3)_{\text{eq}} - 2x]$$

Lo spostamento della reazione verso destra permette una diminuzione della pressione totale!

**Viceversa, una diminuzione della pressione sposta la reazione verso il lato in cui c'è il maggior numero di molecole.**

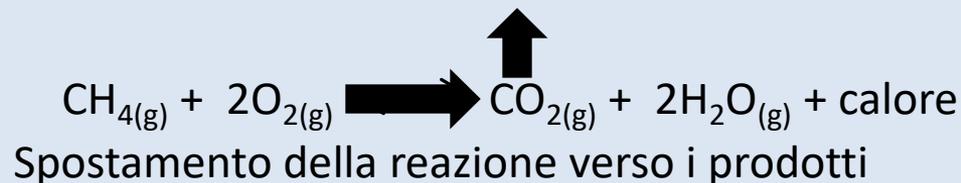
### Esempio:

Si consideri la combustione del metano (reazione esotermica):

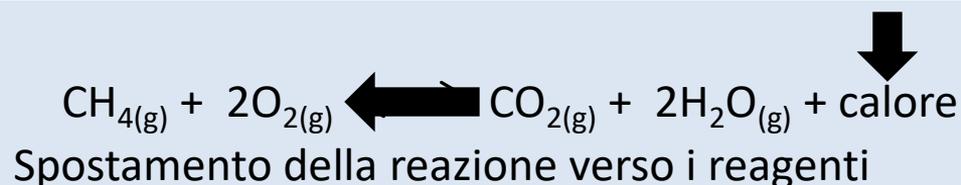


Usando il principio di Le Châtelier, indicare che variazione dell'equilibrio comporta ciascuna delle seguenti perturbazioni.

(a) Rimozione di  $\text{CO}_2$  dal sistema



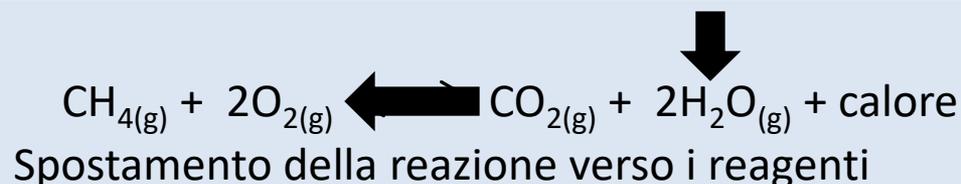
(b) Aumento della temperatura

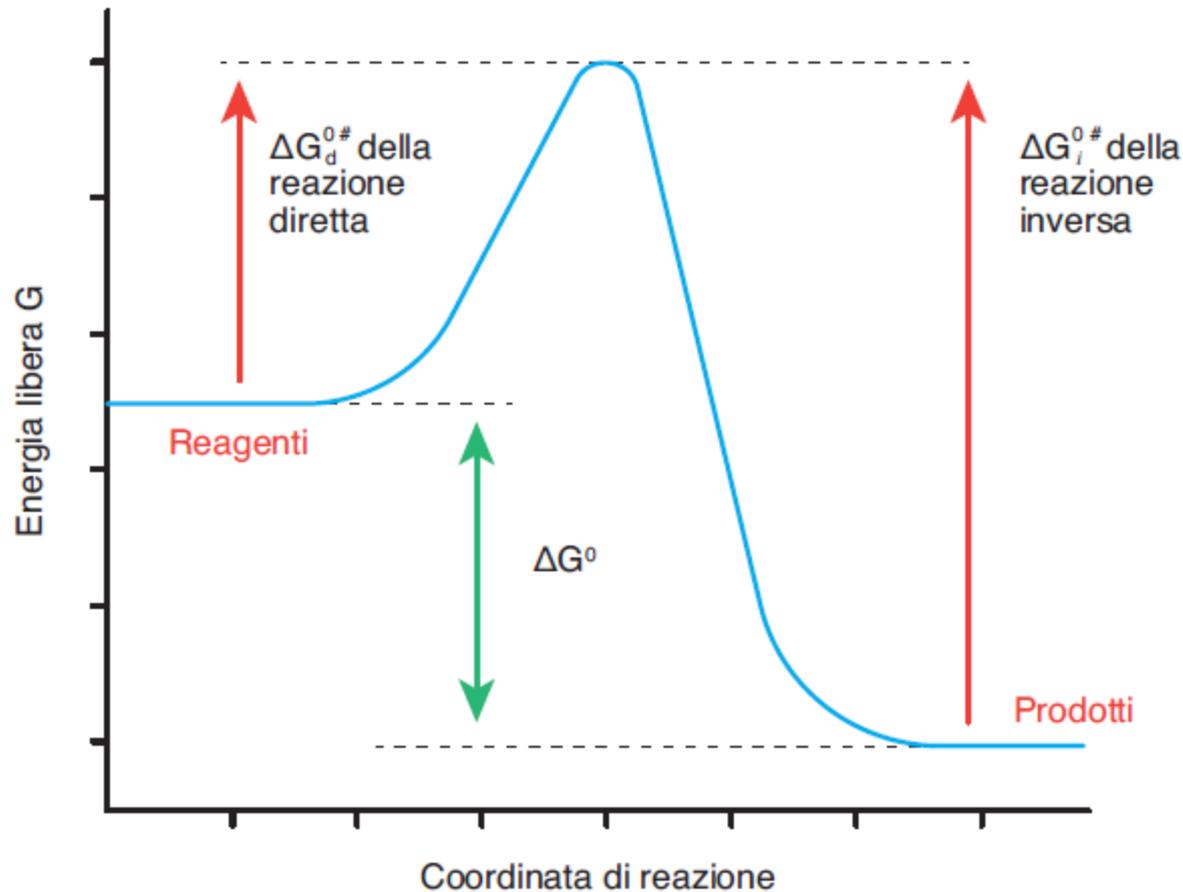


(c) Diminuzione del volume del contenitore

Diminuendo il volume, aumenta la pressione. Si considera allora il numero di molecole tra i reagenti (3) e il numero di molecole tra i prodotti (3). L'equilibrio non si modifica.

(d) Aggiungendo acqua (vapore)





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

a T costante

$\Delta G^0$  nelle condizioni standard: 25 °C e 1 atm

$$\Delta G^0_{\text{reaz}} = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

Questa relazione lega il valore della costante di equilibrio alla spontaneità della reazione

- Se la reazione è spontanea, cioè  $\Delta G^0_{\text{reaz}} < 0$ , allora  $K_{\text{eq}} > 1$ , cioè la reazione è spostata verso destra (cioè verso i prodotti).
- Se la reazione non è spontanea, cioè  $\Delta G^0_{\text{reaz}} > 0$ , allora  $K_{\text{eq}} < 1$ , cioè la reazione è spostata verso sinistra (cioè verso i reagenti).
- Se  $\Delta G^0_{\text{reaz}} = 0$ , allora  $K_{\text{eq}} = 1$ .

# Cinetica chimica

La termodinamica indica la spontaneità di una reazione, ma non dice se la reazione avviene velocemente o se è un processo lento. Alcune reazioni spontanee dal punto di vista termodinamico impiegano tempi molto lunghi, tanto da poter essere trascurate.

Altre reazioni sono talmente veloci da venir considerate istantanee.

**La cinetica chimica studia la velocità con cui avvengono i processi chimici.**

Ad esempio, a pressione e temperatura ambiente:

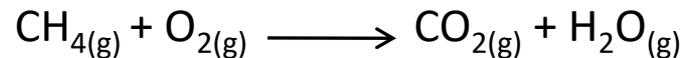


$$\Delta G = -2.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ma la reazione è talmente lenta che possiamo considerare il diamante come un materiale estremamente stabile.



Un'altra reazione non è spontanea a temperatura e pressione ambiente pur essendo termodinamicamente molto favorevole:



$$\Delta G < 0$$

Ma se innescata, la reazione è talmente veloce da essere esplosiva.

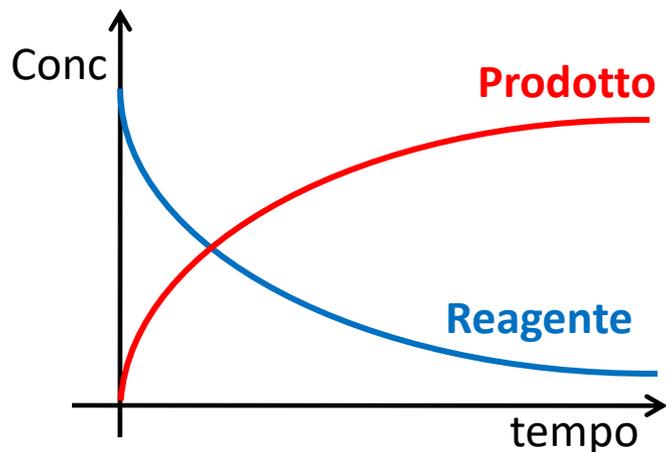


# Velocità di reazione

La **velocità di reazione** è definita come la variazione della concentrazione di uno dei reagenti nel tempo, presa con segno negativo.

Reagente  $\longrightarrow$  Prodotto

$$v = -\frac{d[\text{Reagente}]}{dt}$$



Mentre il reagente si consuma, aumenta la concentrazione del prodotto della reazione. La velocità della reazione è anche data dalla velocità con cui compare il prodotto di reazione:

$$v = \frac{d[\text{Prodotto}]}{dt}$$

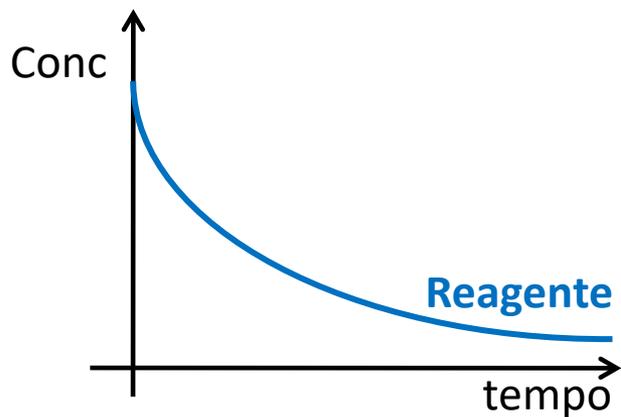
Sperimentalmente si osserva che la velocità di reazione dipende dalle concentrazioni dei reagenti ciascuna elevata ad uno specifico esponente.

Per una generica reazione:  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$k$  è la **costante cinetica** della reazione

$\alpha$  e  $\beta$  sono gli **ordini di reazione** rispetto ai due reagenti (anche 0)

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

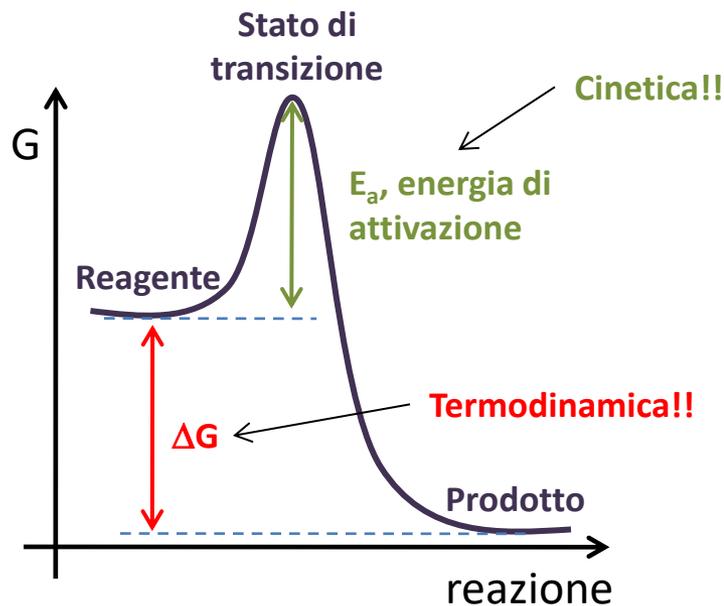


Considerando una reazione con un solo reagente A, ad esempio i decadimenti nucleari, essa ha una cinetica del primo ordine rispetto al reagente A:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \implies [A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

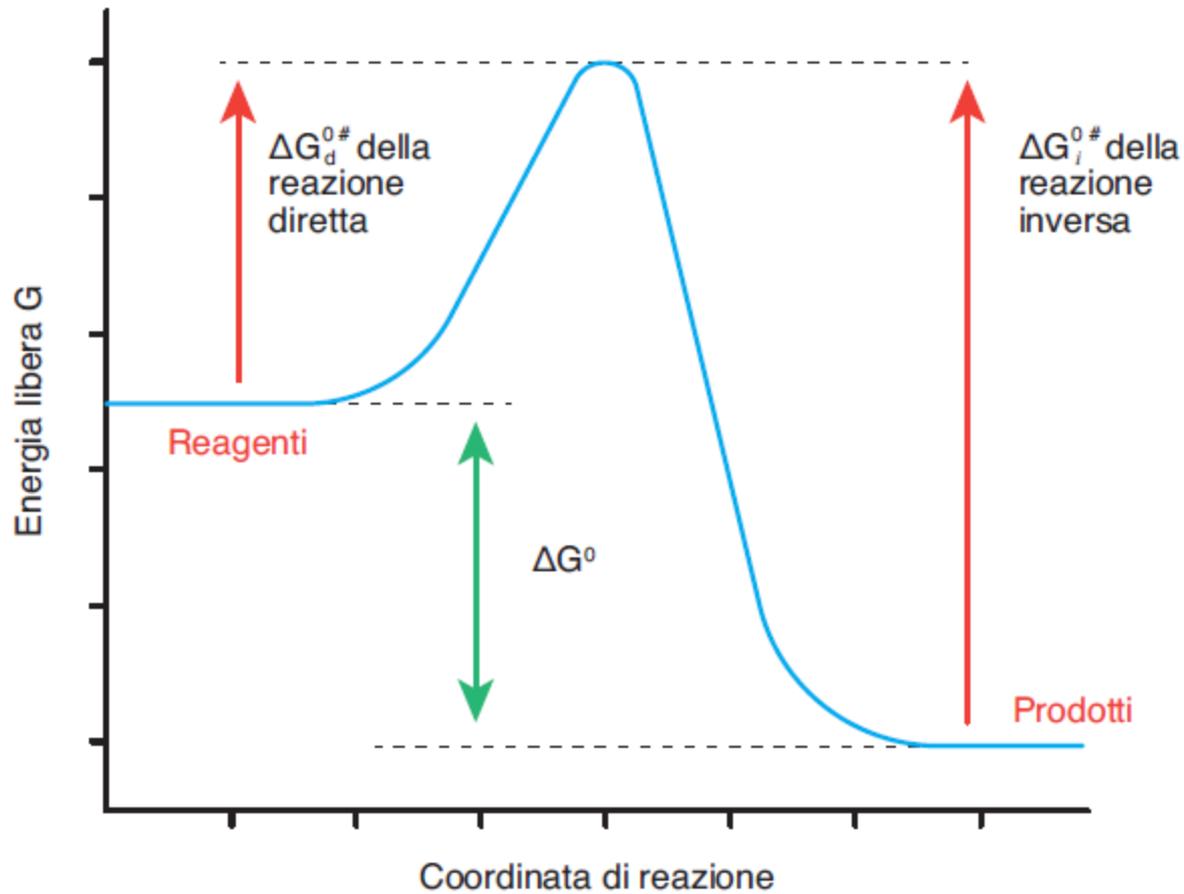
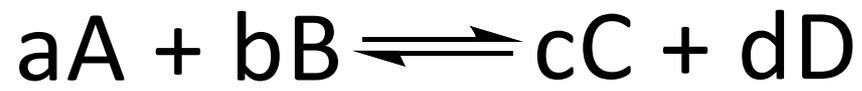
L'ordine di reazione, che si ottiene per via sperimentale, dà indicazioni sul meccanismo della reazione, cioè su come le molecole reagenti si incontrano e i loro legami si rompono e si riformano per generare i prodotti.

Molte reazioni avvengono in più di uno stadio e la velocità complessiva della reazione dipende dallo stadio più lento.



La costante di reazione  $k$  è legata all'energia necessaria alle molecole per reagire quando si incontrano. Questa energia viene chiamata **energia di attivazione** ed è un parametro legato alla **cinetica** della reazione. Più alta è l'energia di attivazione più lenta la reazione.

Questa non va confusa con la differenza di energia tra prodotti e reagenti, che è una misura **termodinamica** ed è legata al  **$\Delta G$  della reazione**.



# Dipendenza della velocità di una reazione dalla temperatura

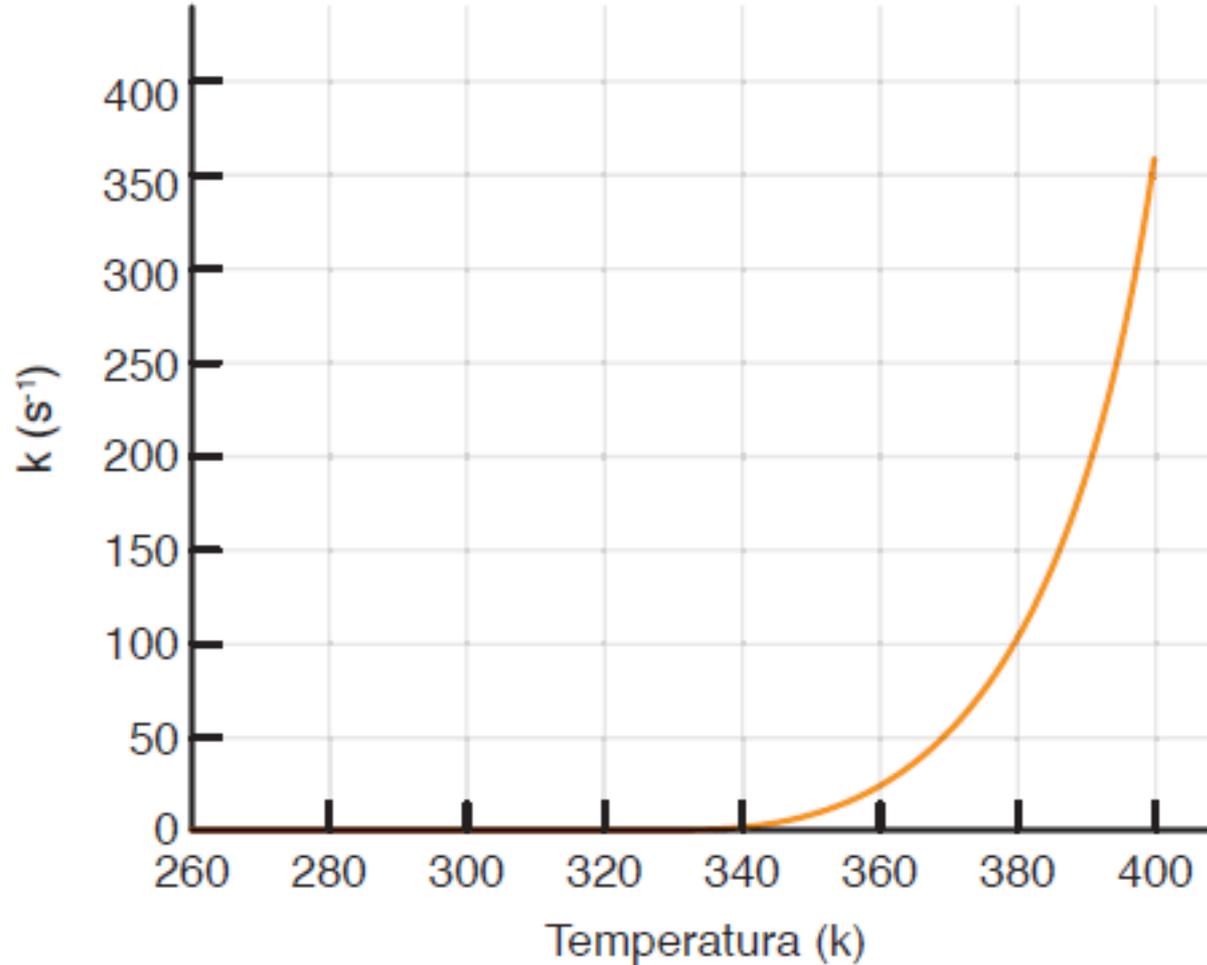
La velocità di una reazione chimica aumenta sempre con la temperatura

La costante cinetica  $k$  di una reazione chimica aumenta in modo esponenziale con la temperatura secondo la legge di Arrhenius:

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

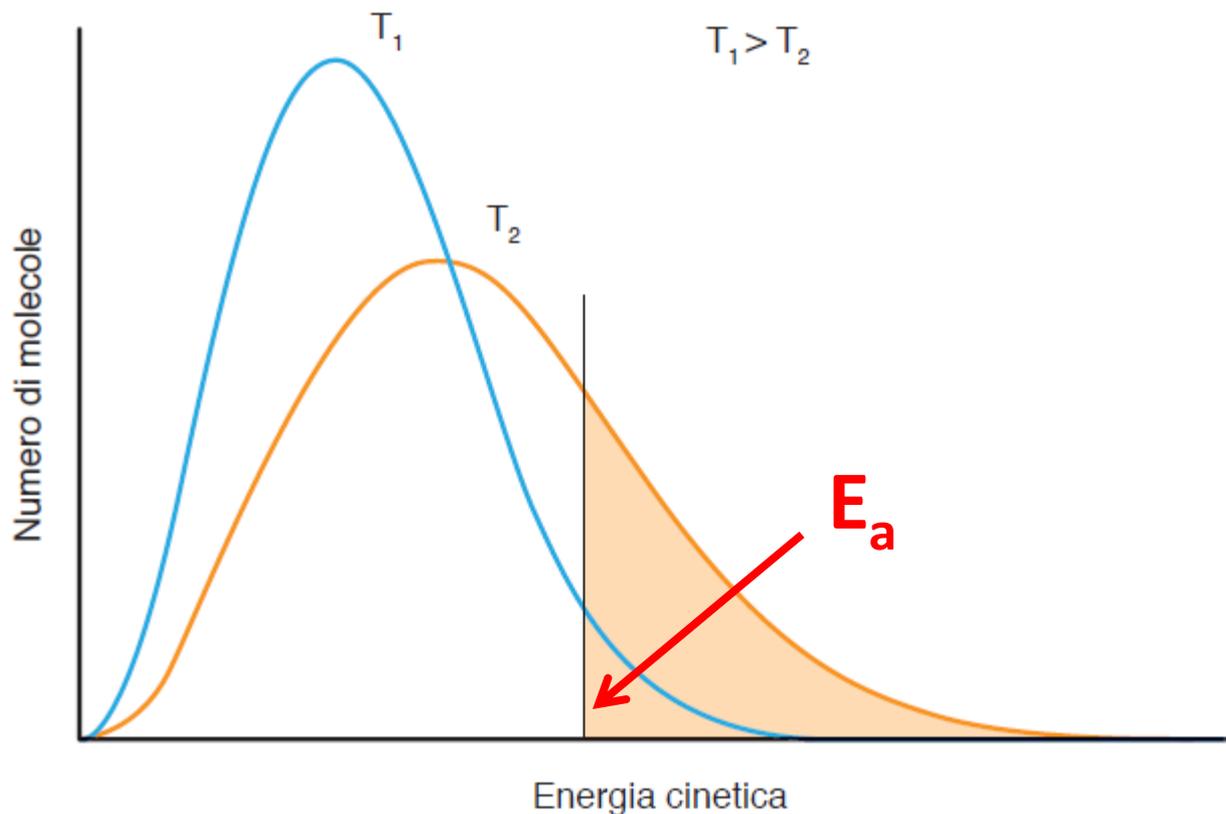
A grandi linee, la costante cinetica raddoppia per ogni aumento di temperatura di 10 gradi

Dipendenza della costante cinetica dalla temperatura, con  $E_a = 80 \text{ kJ/mol}$

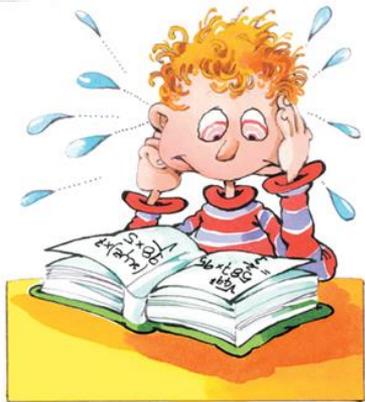


Affinché una reazione avvenga, le molecole devono urtarsi con energie uguali o maggiori rispetto all'energia di attivazione  $E_a$ , energia-soglia per la reazione.

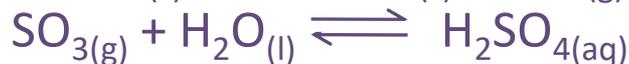
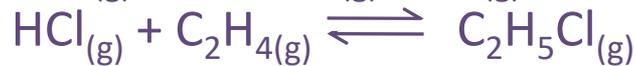
## Distribuzione di Maxwell-Boltzmann



# Esercizi



1. Indicare le espressioni delle costanti di equilibrio  $K_p$  e  $K_c$  per le seguenti reazioni in fase gassosa, dopo averle bilanciate:

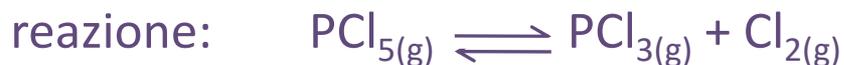


2. Ad alta temperatura il fosgene si dissocia secondo la reazione:



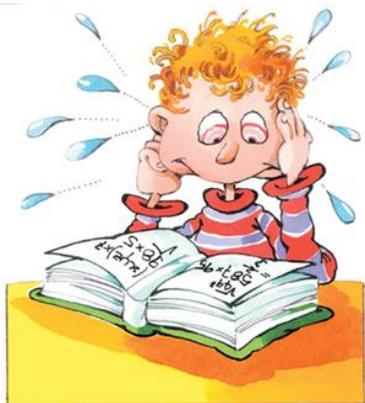
0.750 g di fosgene sono introdotti in un recipiente di 0.500 dm<sup>3</sup> di volume e la temperatura portata a 1073 K. Quando si è stabilito l'equilibrio della reazione, la pressione nel recipiente è 2.17 atm. Calcolare la costante di equilibrio della reazione come  $K_p$  e come  $K_c$ .

3. 0.50 moli di  $\text{PCl}_5$  sono scaldate a 300°C in un recipiente di 1.0 dm<sup>3</sup>. Calcolare la concentrazione in mol/L di  $\text{PCl}_3$  sapendo che  $K_c$  è  $4.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  per la



Calcolare la costante  $K_p$  per la stessa reazione.

4. La costante di equilibrio a 200°C per la reazione:  $\text{C}_2\text{H}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(g)}$  è  $K_p = 3.1 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1}$ . Calcolare il valore di  $K_c$ . Cosa succede al sistema all'equilibrio se si aumenta la pressione? In che direzione varia l'equilibrio?



5. Dato l'equilibrio (da bilanciare):  $\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{NO}_{2(g)}$   
facendo reagire ad una certa temperatura 2.00 mol di NO e 1.00 mol di  $\text{O}_2$ , quando l'equilibrio viene raggiunto si sono formate 1.9 mol di  $\text{NO}_2$  e la pressione totale nel recipiente è di 0.80 atm. Calcolare, a quella temperatura, la  $K_p$  per la reazione.

6. Ponendo a reagire in un recipiente di 2.0L alla temperatura di  $227^\circ\text{C}$ , 0.20 mol di un composto A e 0.60 mol di un composto B, l'equilibrio:  
 $\text{A}_{(g)} + 3 \text{B}_{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{C}_{(g)} + \text{D}_{(g)}$  viene raggiunto quando si sono formate 0.30 mol di C. Calcolare la pressione totale all'equilibrio.
7. Riscaldando alla temperatura di  $200^\circ\text{C}$  1.0 mol di acido cloridrico e 1.0 mol di ossigeno molecolare in un recipiente vuoto del volume di 10 L, avviene una reazione all'equilibrio in cui si forma cloro molecolare e acqua. Scrivere e bilanciare la reazione. Sapendo che all'equilibrio sono presenti 0.20 mol di cloro, calcolare i valori di  $K_p$  e  $K_c$ .
8. Riscaldando ammoniaca allo stato gassoso alla temperatura di  $450^\circ\text{C}$ , questa si decompone formando idrogeno e azoto molecolari. Scrivere e bilanciare la reazione. In un recipiente di 10 L si introducono 1.0 mol di ammoniaca e 1.0 mol di  $\text{N}_2$ . All'equilibrio sono presenti 0.40 mol di  $\text{H}_2$ . Calcolare  $K_p$  e  $K_c$ .