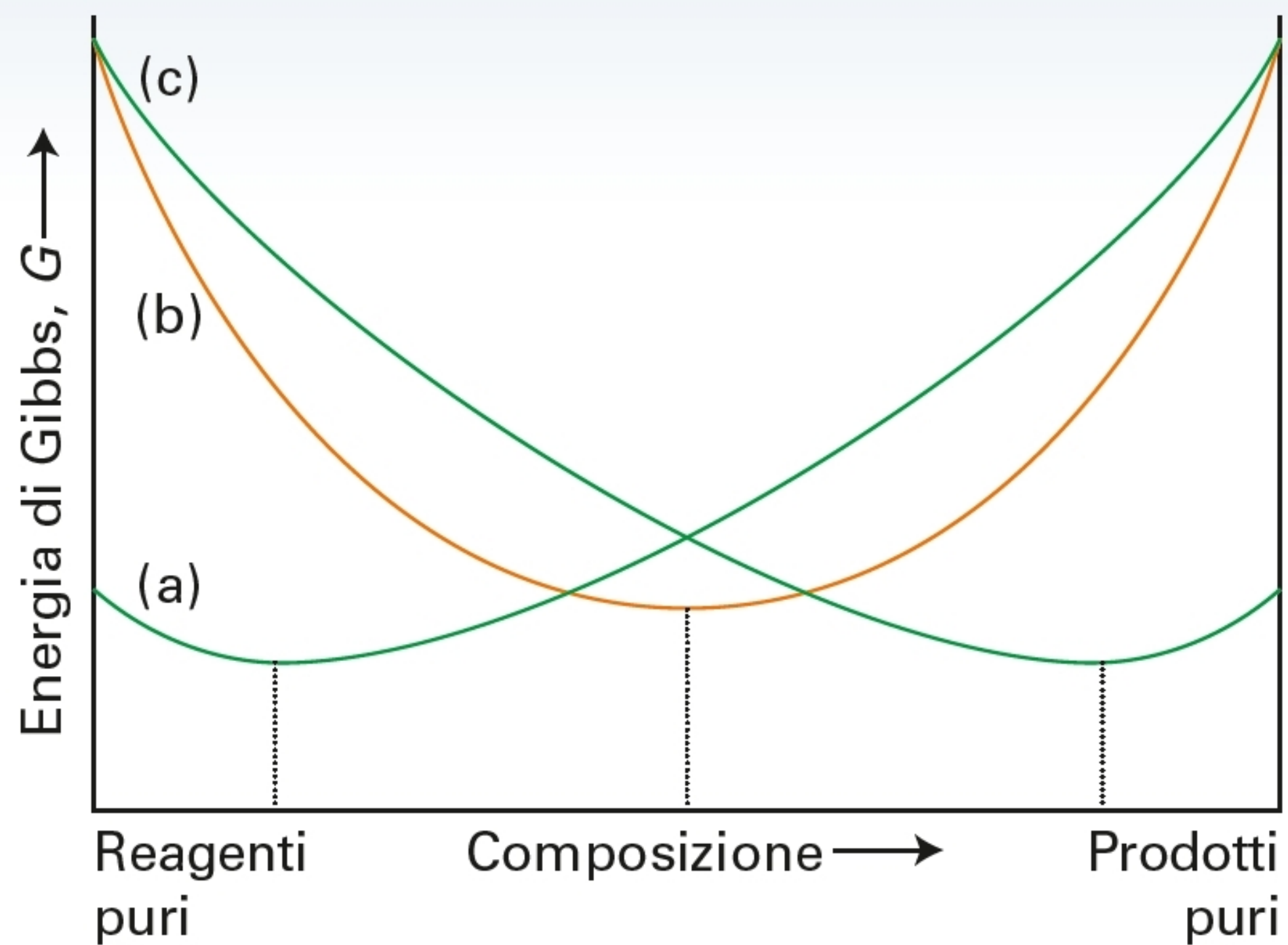


# **Chimica Fisica: equilibrio chimico**

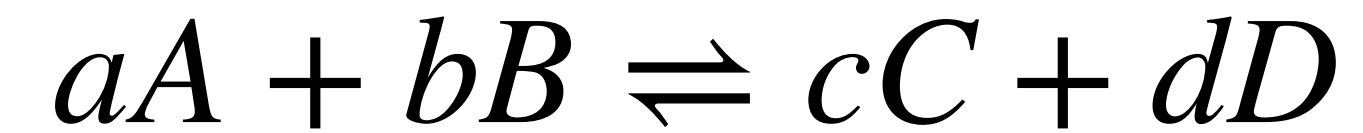
Emanuele Coccia

# Termodinamica delle reazioni

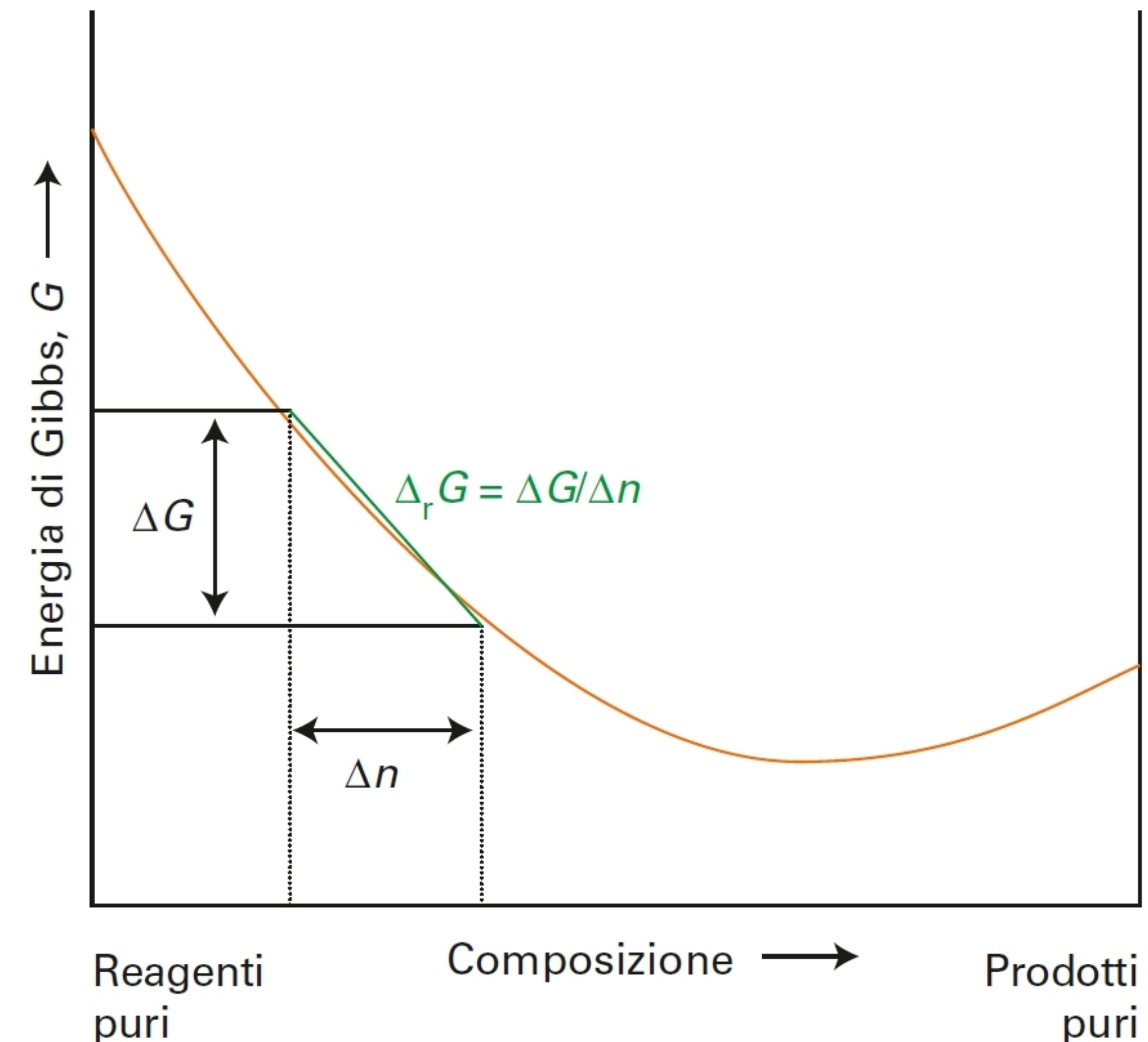


**Figura 1** Variazione di energia di Gibbs di una miscela di reazione in funzione dell'avanzamento della reazione; reagenti puri a sinistra e prodotti puri a destra. (a) Questa reazione "non procede" (almeno, non molto lontano): il minimo dell'energia di Gibbs si verifica molto vicino ai reagenti. (b) Questa reazione raggiunge l'equilibrio con quantità approssimativamente uguali di reagenti e prodotti nella miscela. (c) Questa reazione va quasi a completezza, in quanto il minimo dell'energia di Gibbs è molto vicino ai prodotti puri.

Il criterio termodinamico per la spontaneità di una reazione è', a  $P$  e  $T$  costanti,  $\Delta G < 0$



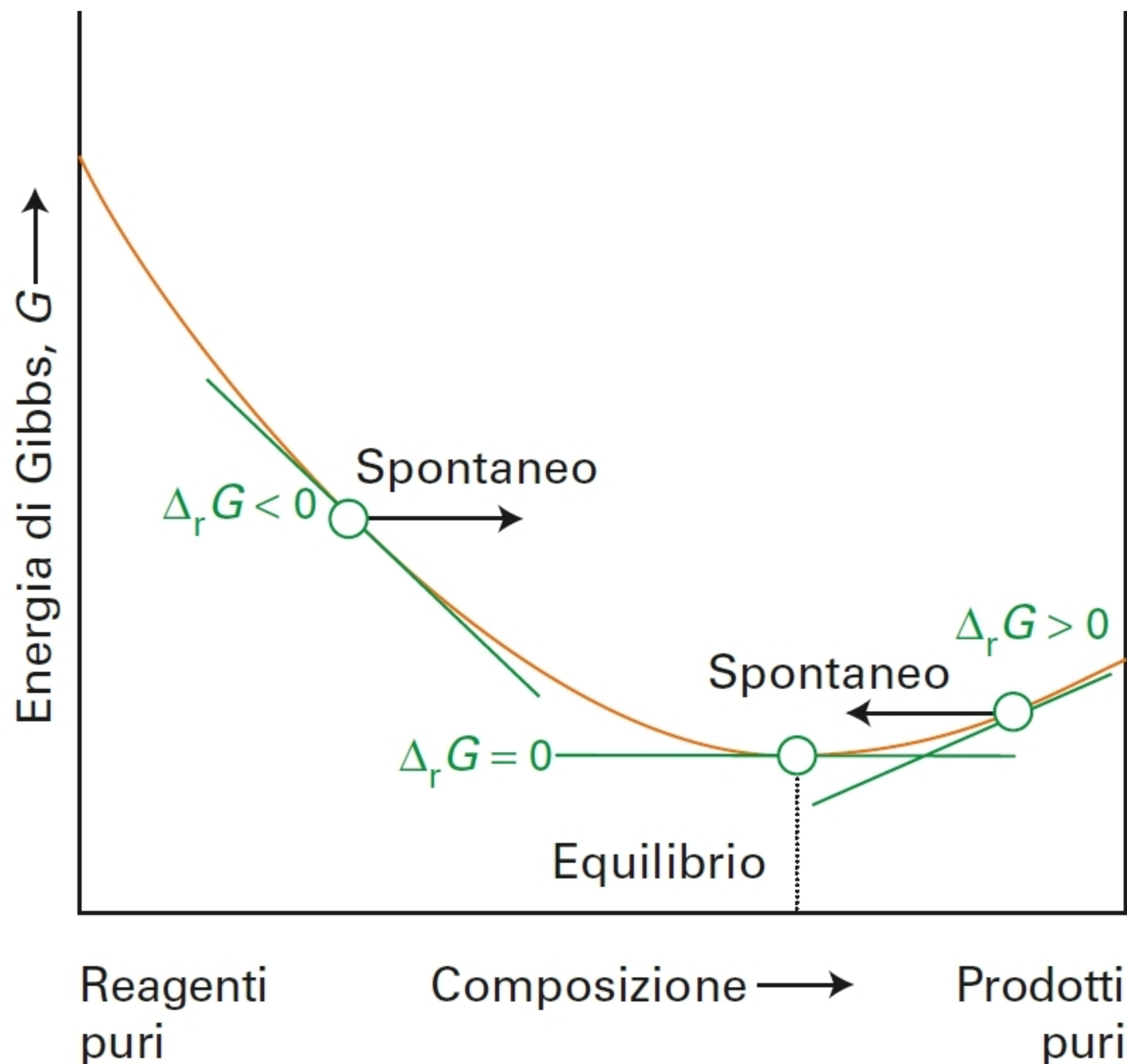
$$\Delta_r G = \frac{dG}{dn} = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B$$



# Termodinamica delle reazioni

Condizione di equilibrio (P e T costanti),  $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$



Energia di Gibbs di reazione standard

$$\Delta_r G^0 = [cG_m^0(C) + dG_m^0(D)] - [aG_m^0(A) + bG_m^0(B)]$$

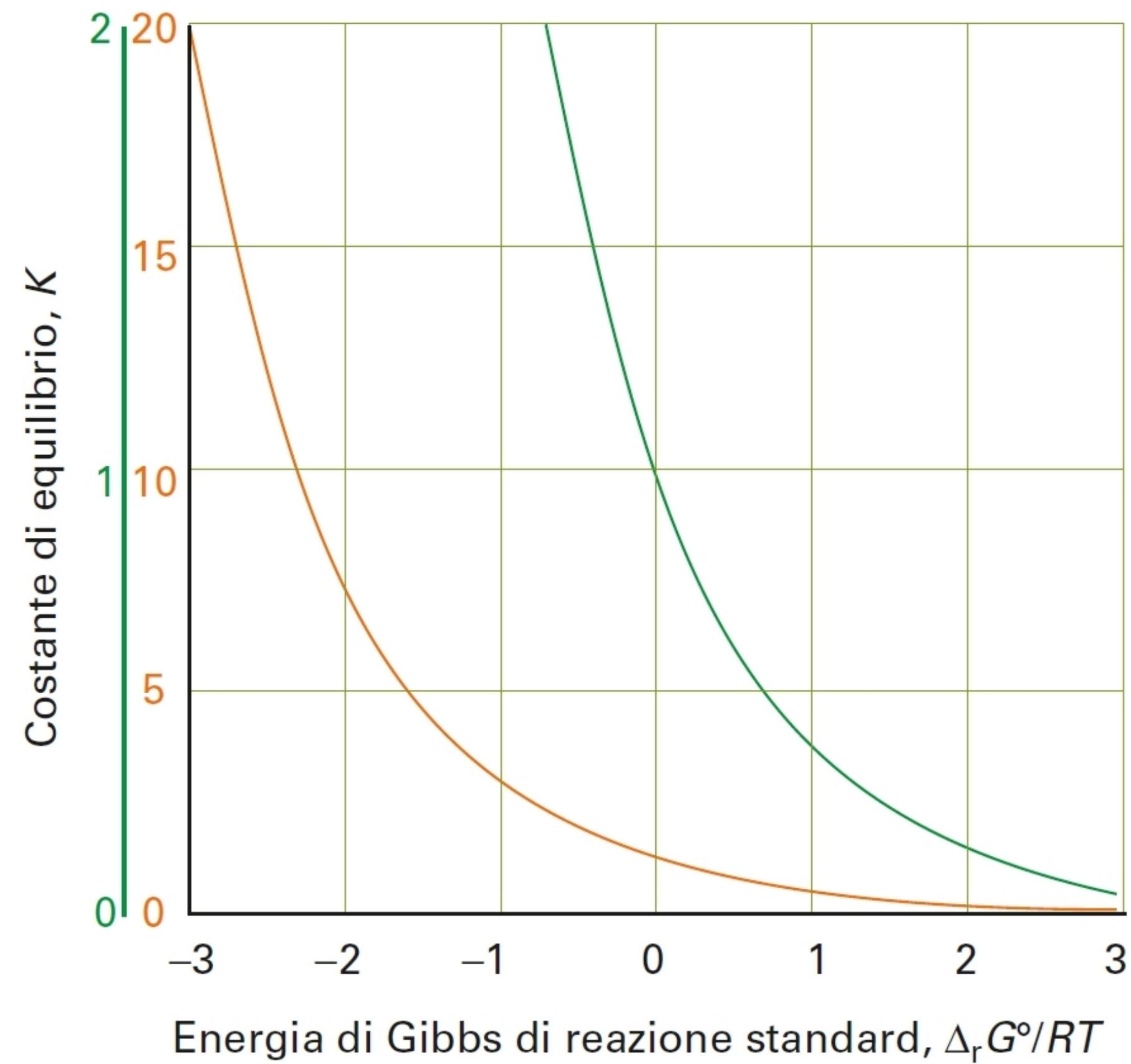
Quoziente di reazione

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

# Termodinamica delle reazioni

$$\text{All'equilibrio } K = Q_{eq} = \left( \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{eq}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$



Reazioni esoergoniche (prodotti dominanti)

$$\Delta_r G^0 < 0 \quad K > 1$$

Reazioni endoergoniche (reagenti dominanti)

$$\Delta_r G^0 > 0 \quad K < 1$$

**Figura 4** Relazione tra l'energia di Gibbs di reazione standard e la costante di equilibrio della reazione. Si notino le diverse scale per le due curve.



# Termodinamica delle reazioni

## Tabella 5A.1

### Criteria termodinamici di spontaneità

(1) Se la reazione è esotermica ( $\Delta_r H^\circ < 0$ ) e  $\Delta_r S^\circ > 0$

$$\Delta_r G^\circ < 0 \quad \text{e} \quad K > 1$$

a tutte le temperature

(2) Se la reazione è esotermica ( $\Delta_r H^\circ < 0$ ) e  $\Delta_r S^\circ < 0$

$$\Delta_r G^\circ < 0 \quad \text{e} \quad K > 1$$

posto che  $T < \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$

(3) Se la reazione è endotermica ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ) e  $\Delta_r S^\circ > 0$

$$\Delta_r G^\circ < 0 \quad \text{e} \quad K > 1$$

posto che  $T > \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$

(4) Se la reazione è endotermica ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ) e  $\Delta_r S^\circ < 0$

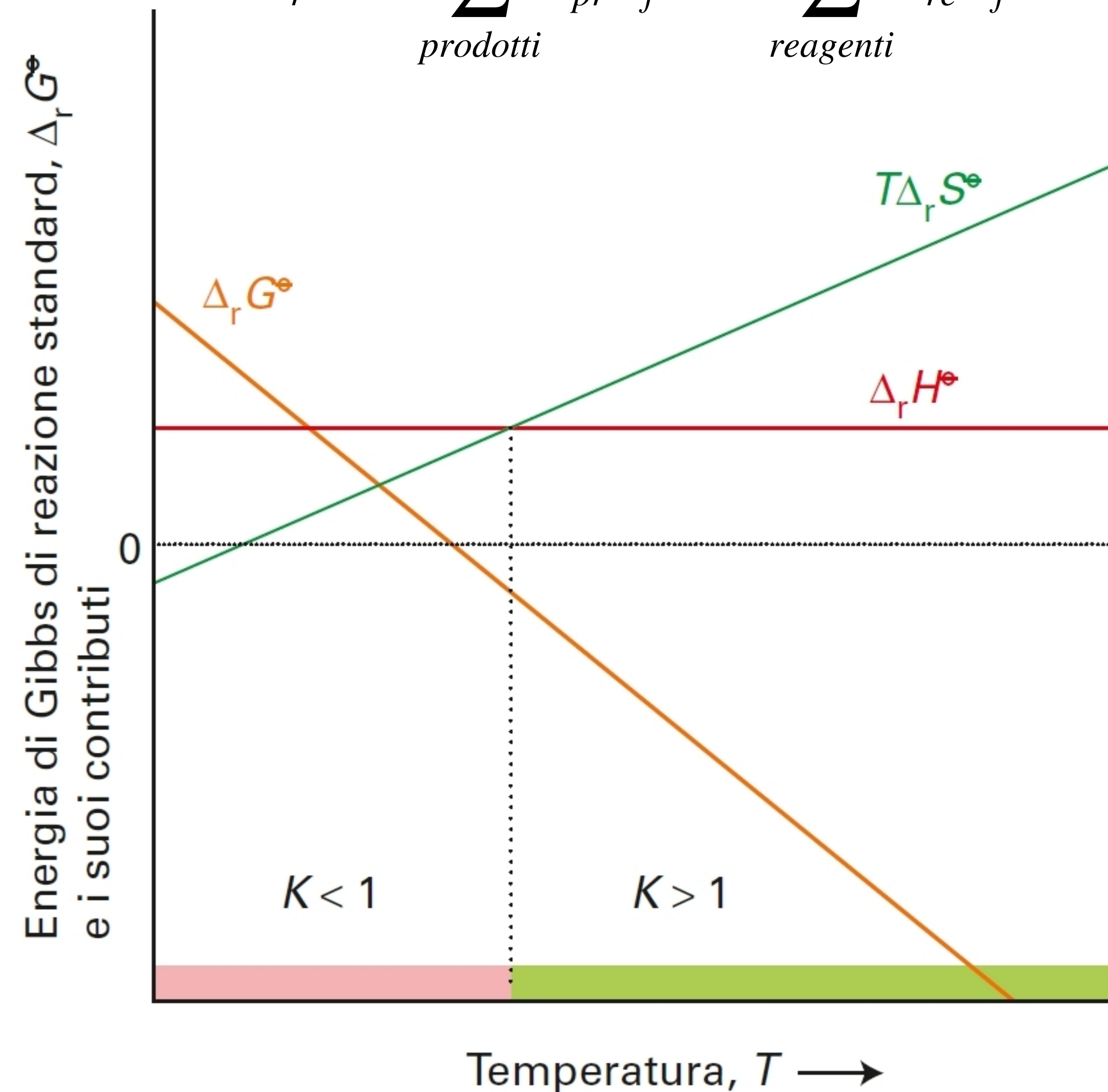
$$\Delta_r G^\circ < 0 \quad \text{e} \quad K > 1$$

per nessuna temperatura

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$

$$\Delta_r H^0 = \sum_{\text{prodotti}} \nu_{pr} \Delta_f H^0 - \sum_{\text{reagenti}} \nu_{re} \Delta_f H^0$$

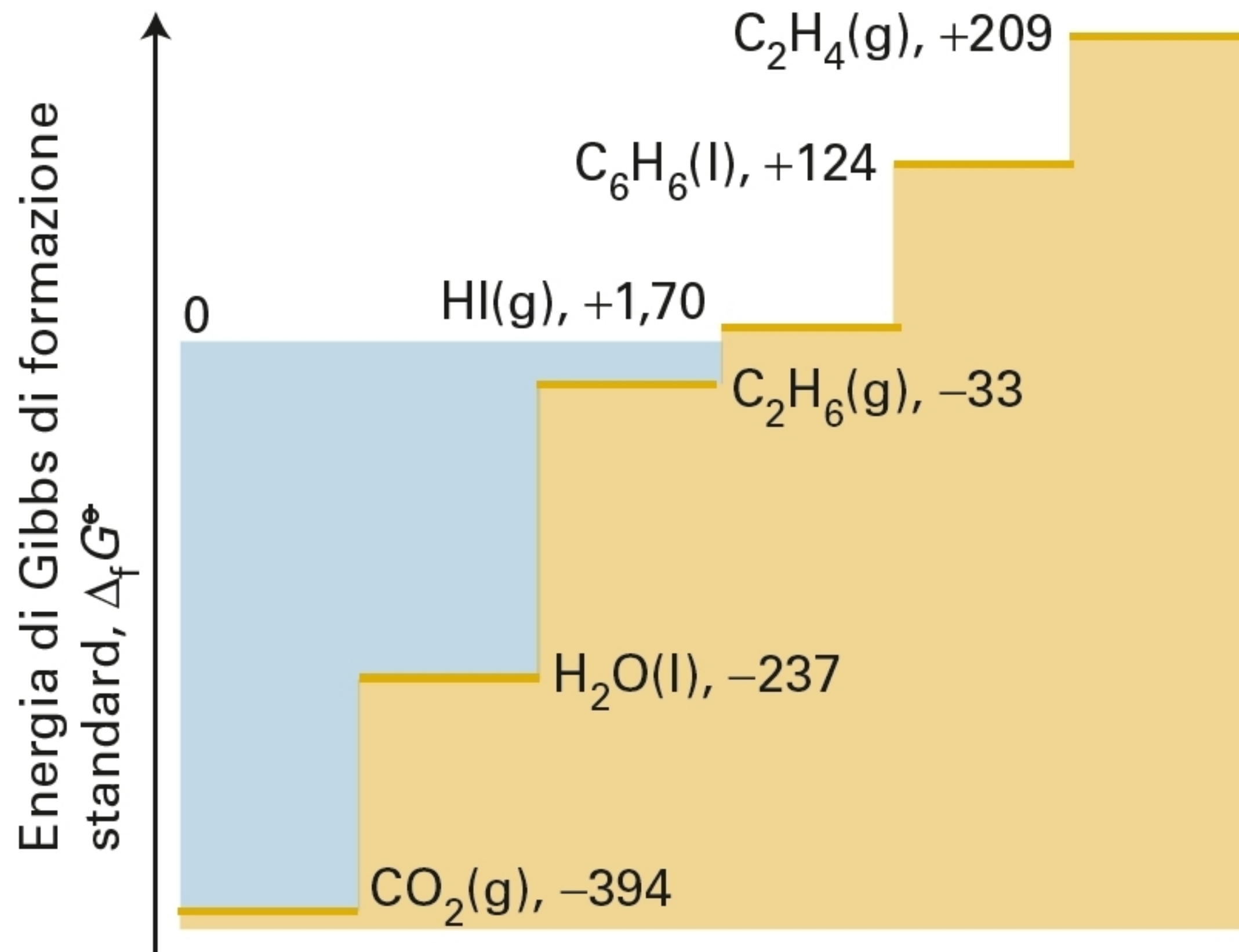
$$\Delta_r S^0 = \sum_{\text{prodotti}} \nu_{pr} \Delta_f S^0 - \sum_{\text{reagenti}} \nu_{re} \Delta_f S^0$$



# Termodinamica delle reazioni

$$\Delta_r G^0 = \sum_{\text{prodotti}} \nu_{pr} G_m^0 - \sum_{\text{reagenti}} \nu_{re} G_m^0$$

$$= \sum_{\text{prodotti}} \nu_{pr} \Delta_f G^0 - \sum_{\text{reagenti}} \nu_{re} \Delta_f G^0$$



**Tabella 5A.2**

Energie di Gibbs di formazione standard a 298,15 K\*

Sostanza	$\Delta_f G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
----------	---

**Gas**

Acqua, $\text{H}_2\text{O}$	-228,57
Ammoniaca, $\text{NH}_3$	-16,45
Anidride carbonica, $\text{CO}_2$	-394,36
Diossido di azoto, $\text{NO}_2$	+51,31
Diossido di zolfo, $\text{SO}_2$	-300,19
Ioduro di idrogeno, $\text{HI}$	+1,70
Tetrossido di diazoto, $\text{N}_2\text{O}_4$	+97,89

**Liquidi**

Acqua, $\text{H}_2\text{O}$	-237,13
Benzene, $\text{C}_6\text{H}_6$	+124,3
Etanolo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-174,78

**Solidi**

Bromuro d'argento, $\text{AgBr}$	-96,90
Carbonato di calcio, $\text{CaCO}_3$	-1128,8
Cloruro d'argento, $\text{AgCl}$	-109,79
Ossido di Ferro(III), $\text{Fe}_2\text{O}_3$	-742,2

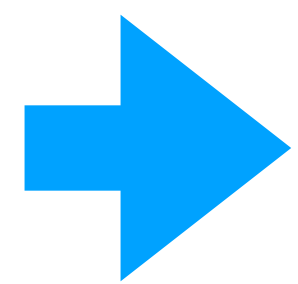
# Equilibrio chimico

Principio di Le Chatelier: un sistema all'equilibrio risponde ad una perturbazione esterna minimizzando l'effetto della perturbazione

## Effetto della temperatura

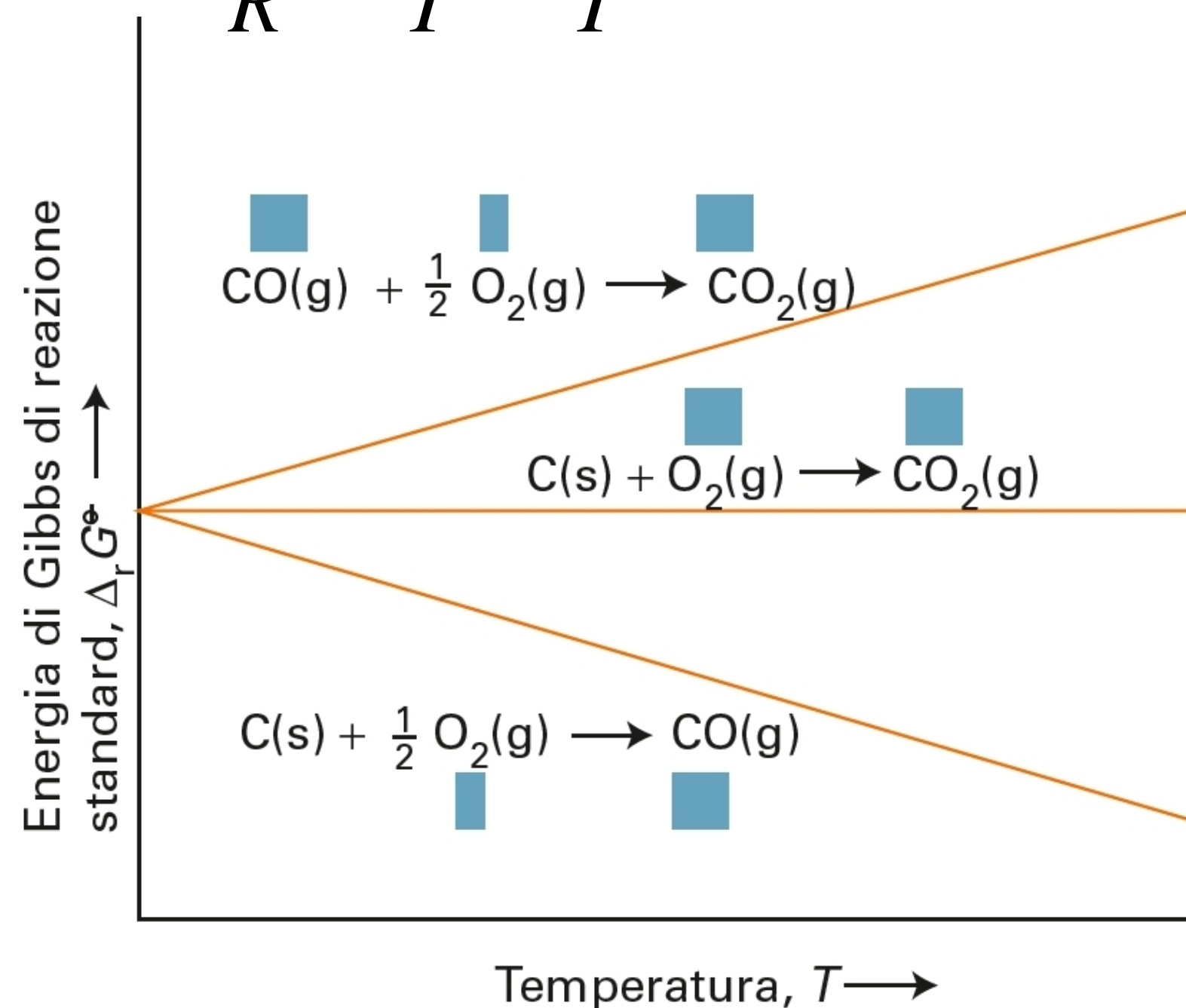
$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

$$\ln K' = -\frac{\Delta_r G^0}{RT'} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT'} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$



$$\ln K' = \ln K + \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

equazione di van't Hoff isocora



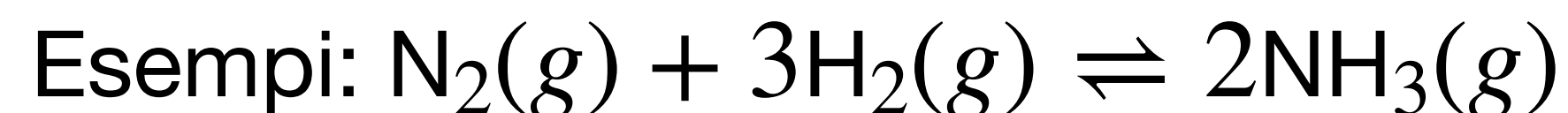
$$\text{Variazione in } \Delta_r G^0 = - (\text{variazione in } T) \times \Delta_r S^0$$

# Equilibrio chimico

## Effetto della compressione

Principio di Le Chatelier: quando un sistema all'equilibrio viene compresso, un nuovo equilibrio in fase gassosa viene stabilito diminuendo il numero di particelle in fase gassosa

$K$  e' indipendente dalla pressione totale, ma le pressioni parziali cambiano per stabilire un nuovo equilibrio



La compressione non ha nessun effetto sull'equilibrio quando  $\Delta\nu = 0$  in fase gassosa

L'aggiunta di una gas inerte modifica la pressione totale ma non influenza le pressioni di reagenti e prodotti

## Effetto della presenza di un catalizzatore

Influenza solo la velocità ma non la termodinamica di una reazione