

Entalpia di dissoluzione

La variazione di entalpia molare che accompagna la dissoluzione di una sostanza è detta **entalpia di dissoluzione**.

Nelle soluzioni concentrate, l'entalpia di dissoluzione dipende dalla concentrazione:

- La quantità di interazioni soluto-solvente e soluto-soluto dipende dalla concentrazione di soluto.
- Diluendo la soluzione, le interazioni soluto-soluto tendono ad essere trascurabili.

L'entalpia di dissoluzione limite è la variazione di entalpia molare a diluizioni infinita, in cui le interazioni molecolari che caratterizzano il sistema sono solo quelle soluto-solvente.

Dissoluzione di solidi ionici

La dissoluzione di un solido ionico **può essere pensata come un processo in stadi.**

Stadio 1. Gli ioni si separano dal solido dando origine a un gas di ioni. La variazione di entalpia che accompagna questa fase fortemente endotermica, è l'entalpia reticolare del solido. **Maggiore è la carica degli ioni e minore è la loro dimensione più i solidi sono coesi, per cui la demolizione del reticolo richiede molta energia.**

Stadio 2. Gli ioni gassosi passano in soluzione acquosa dando origine alla soluzione finale. L'entalpia di questo processo è detta entalpia di idratazione. Nei composti ionici **l'idratazione è sempre esotermica (entalpia di idratazione negativa) grazie alla presenza di interazioni ione-dipolo tra lo ione e l'acqua.** L'idratazione è esotermica anche per molecole in grado di formare legami a idrogeno con l'acqua, quali il saccarosio, il glucosio, l'acetone e l'etanolo.

L'entalpia di idratazione di uno ione dipende dalla **densità di carica**, il rapporto carica/volume.

Maggiore è la carica dello ione e minore il suo raggio, tanto più lo ione può avvicinarsi all'estremità polare di segno opposto della molecola d'acqua e **tanto maggiore è la forza attrattiva**.

La densità di carica e il ΔH_{idr} **diminuiscono** lungo un gruppo

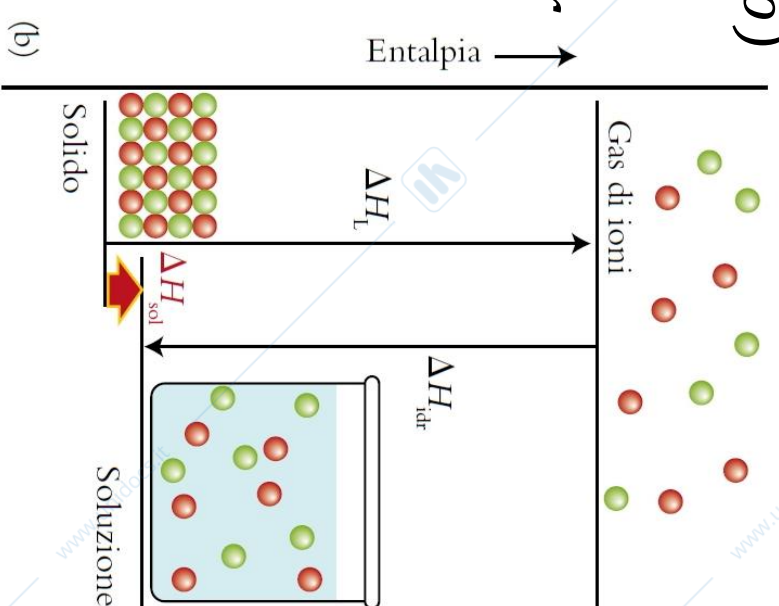
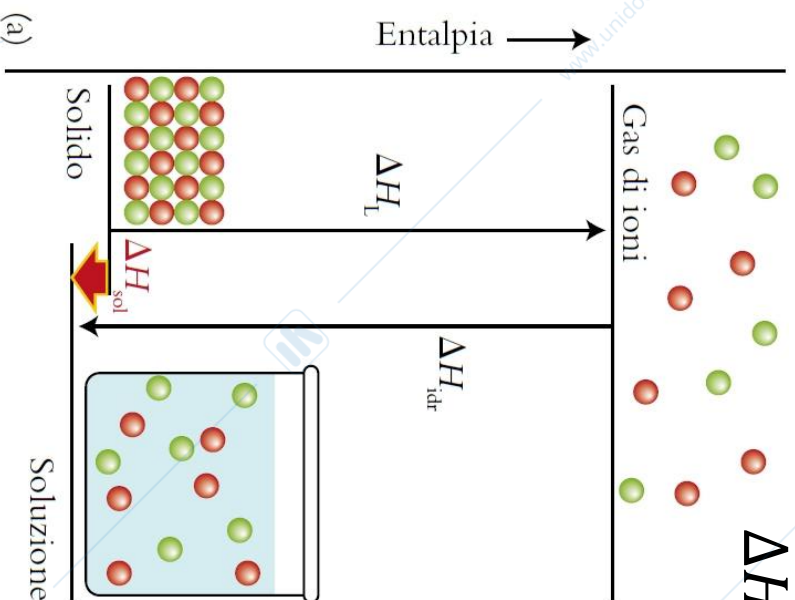
Ione	Raggio ionico (pm)	ΔH_{idr} (kJ/mol)
Gruppo 1A(1)		
Na ⁺	102	-410
K ⁺	138	-336
Rb ⁺	152	-315
Cs ⁺	167	-282
Gruppo 2A(2)		
Mg ²⁺	72	-1903
Ca ²⁺	100	-1591
Sr ²⁺	118	-1424
Ba ²⁺	135	-1317
Gruppo 7A(17)		
F ⁻	133	-431
Cl ⁻	181	-313
Br ⁻	196	-284
I ⁻	220	-247

Nei solidi ionici le entalpie di idratazione sono, in valore assoluto, comparabili a quelle reticolari per un medesimo composto.

E' difficile prevedere il segno dell'entalpia di dissoluzione.

$$\Delta H_L = H(\text{ioni, gas}) - H(\text{solido})$$

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_L + \Delta H_{idr}$$



L'entalpia dell'intero processo è

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_L + \Delta H_{idr}$$

Entalpia reticolare del cloruro di sodio è 787 kJ mol^{-1}



L'energia di idratazione

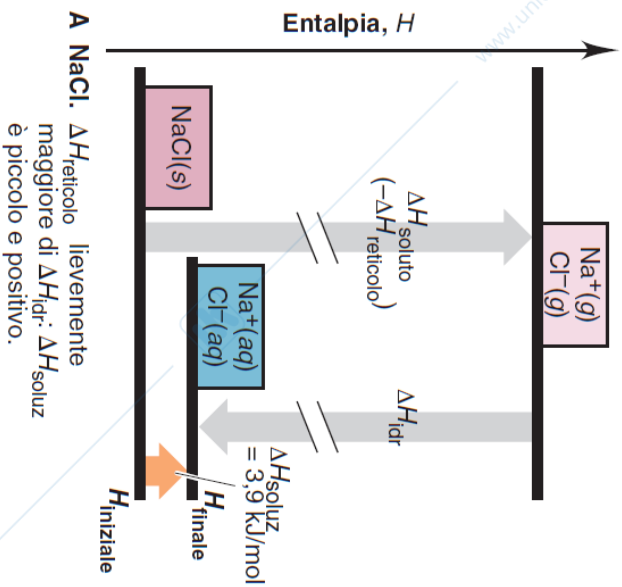


$$\Delta H_{sol} = \Delta H_L + \Delta H_{idr} = 787 - 784 = +3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

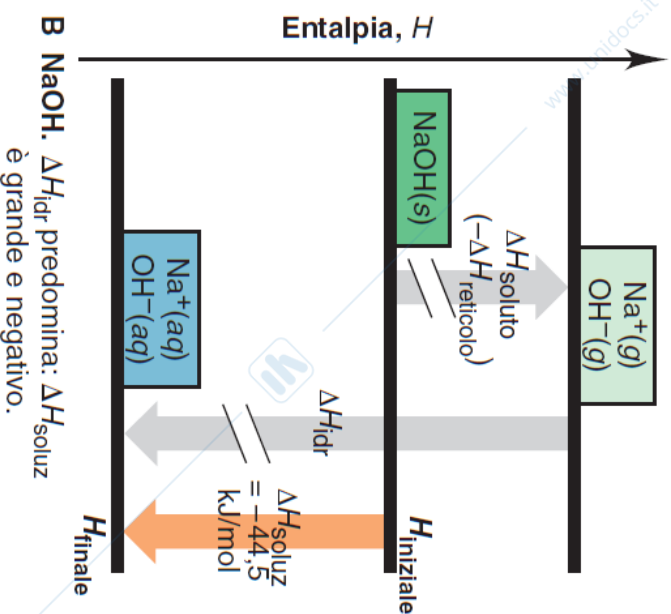
Il cloruro di sodio si discioglie endotermicamente.

Diagrammi dell'entalpia per la dissoluzione in acqua di tre composti ionici

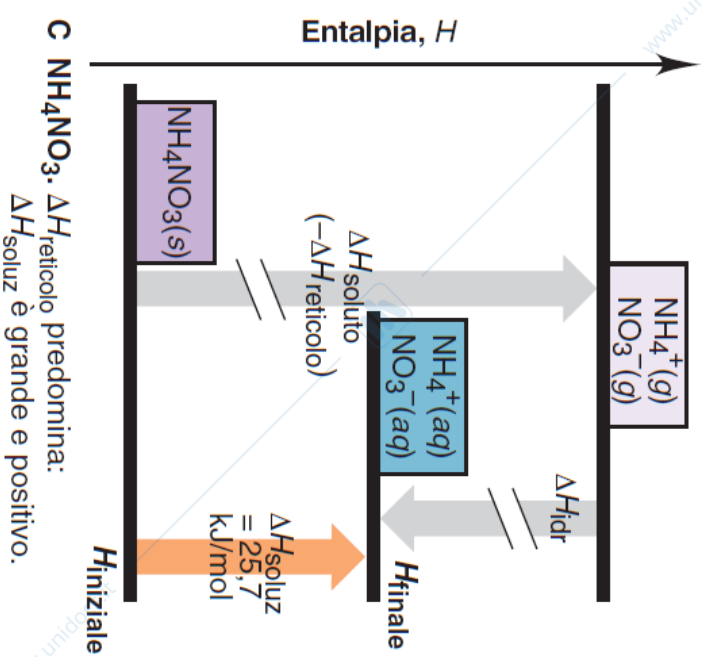
Leggermente endotermica



Esotermica



Endotermica



Nitrati

I nitrati (NO_3^-) sono anioni **grandi di carica unaria** quindi danno **energie reticolari basse in valore assoluto**.

Al contrario, **l'entalpia di idratazione è alta in valore assoluto perché possono formare legami a idrogeno con l'acqua**.

Come conseguenza sono rari nei depositi minerali al suolo, si disciolgono nell'acqua che percola attraverso i terreni e asporta le sostanze solubili.

Carbonati

Gli ioni carbonati (CO_3^{2-}) sono grandi pressappoco come i nitrati, ma la loro **carica è doppia**; quindi la loro **entalpia reticolare è maggiore** ed è molto difficile rimuovere ioni a solidi come il calcare ($CaCO_3$).

Gli ioni idrogenocarbonato (bicarbonato, HCO_3^-) possiedono una sola carica e i loro sali sono più solubili dei carbonati.

- L'acqua piovana contiene acido carbonico che scorrendo o percolando attraverso i terreni solubilizza i carbonati (calcare) convertendoli in bicarbonati.
- Nelle caldaie i bicarbonati precipitano come carbonati dando origine a incrostazioni.

Energia libera di Gibbs di reazione

L'energia libera di Gibbs di reazione è la differenza tra l'energia libera molare parziale dei prodotti e quella dei reagenti, tenendo conto dei coefficienti stechiometrici.

$$\Delta G = \sum_i n_{v_i} \tilde{G}_i = \sum_i n_{v_i} \mu_i \quad (\mu_i = \tilde{G}_i) \quad [\Delta G] = J$$

μ_i potenziale chimico di i nella miscela, $J \text{ mol}^{-1}$

\tilde{G}_i energia libera molare parziale di Gibbs nella miscela, $J \text{ mol}^{-1}$

v_i : coefficiente stechiometrico di i

($v_i > 0$ per i prodotti, < 0 per i reagenti), adimensionale

n_{v_i} : $v_i \times 1 \text{ mol}$

Energia libera di Gibbs di reazione

L'energia libera molare di Gibbs di una sostanza in una miscela dipende dagli altri componenti della miscela con cui interagisce. **L'energia libera di Gibbs di reazione cambia con il procedere della reazione e si annulla all'equilibrio.**

$\Delta G < 0$ *reazione spontanea*

$\Delta G = 0$ *equilibrio*

$\Delta G > 0$ *reazione inversa spontanea*

$$\Delta G = \sum_i n_{v_i} \mu_i \leq 0 \iff \Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i \leq 0 \quad n_{v_i} = \nu_i \times 1 \text{ mol}$$

$$[\Delta G] = J \quad [n_{v_i}] = \text{mol} \quad \left[\sum_i \nu_i \mu_i \right] = J \text{ mol}^{-1} \quad [\nu_i] = \text{adimensionale}$$

Energia libera di Gibbs standard di reazione

L'energia libera di Gibbs standard di reazione è la differenza tra **l'energia libera standard molare** dei prodotti e quella dei reagenti, tenendo conto dei coefficienti stechiometrici.

$$\Delta G^{\circ} = \sum_i n_{v_i} \tilde{G}_i^{\circ} = \sum_i n_{v_i} \mu_i^{\circ} \quad n_{v_i} = \nu_i \times 1 \text{ mol} \quad [\Delta G^{\circ}] = \text{J}$$

L'energia libera di Gibbs standard di reazione si riferisce alla reazione con **prodotti e reagenti puri allo stato standard a una specifica temperatura.**

ΔG° è costante per una data reazione e una temperatura specificata.

Energia libera di Gibbs standard di formazione

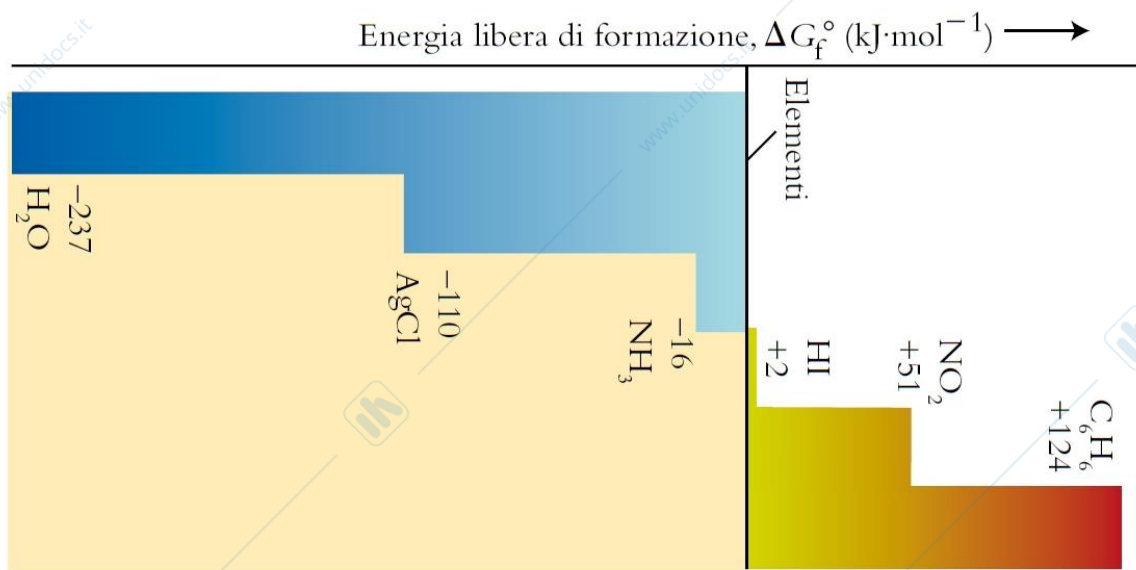
Energia libera di Gibbs standard di formazione è **l'energia libera standard di reazione per mole**, relativa alla formazione di un composto dai suoi elementi considerati nella loro forma più stabile.

$$[\Delta G_f^\circ] = \text{J mol}^{-1}$$

Le energie libere di Gibbs standard di formazione si possono combinare per ricavare le energie libere standard di reazione.

Un **composto termodinamicamente stabile** è caratterizzato da una **energia libera standard di formazione negativa**.

Un **composto termodinamicamente non stabile** è caratterizzato da una **energia libera standard di formazione positiva**.



La decomposizione di un composto instabile può essere lentissima.

Le sostanze **termodinamicamente non stabili** che si mantengono per **lungo tempo** sono dette **non labili o inerti**.

Le sostanze **termodinamicamente non stabili** che **si decompongono** o comunque che reagiscono rapidamente si dicono **labili**.

Stabile e non stabile si riferiscono alla tendenza termodinamica di una sostanza a decomporre nei propri elementi.

Labile, non labile (o inerte) sono termini che si riferiscono alla velocità con la quale una tendenza termodinamica si realizza.

Sommatoria

La sommatoria è un simbolo utilizzato per esprimere in modo sintetico la somma di un certo numero di addendi. Il simbolo usato per indicare una sommatoria è la lettera sigma maiuscola

$$x_1 + x_2 + x_3 \dots + x_i \dots + x_n = \sum_{i=1}^n x_i$$

Produttoria

La produttoria è un simbolo utilizzato per esprimere in modo sintetico la moltiplicazione di un certo numero di fattori. Il simbolo usato per indicare una produttoria è la lettera pi greco maiuscola.

$$x_1 x_2 x_3 \dots x_i \dots x_n = \prod_{i=1}^n x_i$$

Relazioni tra produttorie e sommatorie

Poiché il logaritmo di un prodotto è uguale a una somma dei logaritmi dei suoi fattori

$$\log(x_1 x_2 x_3 \dots x_i \dots x_n) = \log x_1 + \log x_2 + \log x_3 \dots + \log x_i \dots + \log x_n$$

In modo più sintetico si può quindi scrivere

$$\log \left(\prod_{i=1}^n x_i \right) = \sum_{i=1}^n \log x_i$$

Poiché il logaritmo di una potenza è uguale al prodotto dell'esponente per il logaritmo della base:

$$\log(x^v) = v \log x$$

abbiamo che nel caso del prodotto di potenze

$$\log(x_1^{v_1} x_2^{v_2} \dots x_i^{v_i} \dots x_n^{v_n}) = v_1 \log x_1 + v_2 \log x_2 \dots + v_i \log x_i \dots + v_n \log x_n$$

da cui

$$\log \left(\prod_{i=1}^n x_i^{v_i} \right) = \sum_{i=1}^n v_i \log x_i$$

Potenziale chimico

Il potenziale di chimico di una specie chimica i è esprimibile nella seguente forma

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$f_i = \phi_i x_i P \quad a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

μ_i^0 : potenziale chimico di i nello stato standard e alla temperatura del sistema

f_i^0 : fugacità di i nello stato standard e alla temperatura del sistema

f_i : fugacità

a_i : attività

ϕ_i : coefficiente di fugacità

Stati standard e potenziali chimici

Fase gassosa: stato (ipotetico) della sostanza pura in fase gassosa alla pressione standard (1 bar), assumendo un comportamento ideale (gas perfetto).

$$\mu_i^{\ominus} = \mu_i^{\ominus}(T, P^{\ominus}) \quad \text{gas ideale puro a } T \text{ e } P^{\ominus} = P^{\circ} = 1 \text{ bar}$$

$$\text{Potenziale chimico nel caso reale: } \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \left(\frac{\phi_i x_i P}{P^{\circ}} \right)$$

$$\text{Potenziale chimico nel caso ideale: } \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \left(\frac{x_i P}{P^{\circ}} \right)$$

Fase pura, o una miscela o un **solvente allo stato liquido o solido**: stato della sostanza pura nella fase liquida o solida alla pressione standard (1 bar).

$$\mu_i^{\circ} = \mu_i^*(T, P^{\circ}) \quad \text{liquido o solido puro a } T \text{ e } P^{\circ} = 1 \text{ bar}$$

$$\text{Potenziale chimico nel caso reale: } \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \gamma_i x_i$$

$$\text{Potenziale chimico nel caso ideale: } \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i$$

Stati standard e potenziali chimici

Soluto in soluzione: stato (ipotetico) del soluto alla concentrazione standard (1 mol L^{-1}) e alla pressione standard (1 bar) assumendo che il soluto esibisca un comportamento analogo a quello a diluizione infinita (soluzione ideale).

$\mu_i^{\ominus} = \mu_i^{\oplus}(T, P^{\ominus}, c^{\ominus})$ soluto in soluzione alla temperatura T

con $P^{\ominus} = 1 \text{ bar}$ e $c^{\ominus} = 1 \text{ mol L}^{-1}$

Potenziale chimico nel caso reale: $\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln \left(\gamma_i^{\oplus} \frac{c_i}{c^{\ominus}} \right)$

Potenziale chimico nel caso ideale: $\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^{\ominus}} \right)$

La variazione di energia libera di una reazione è $\Delta G_r = \sum_k \nu_k \mu_k$.

Esprimendo il potenziale chimico in termini di attività

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k$$

Sostituendo

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \sum_k \nu_k \mu_k = \sum_k \nu_k \mu_k^0 + RT \sum_k \nu_k \ln a_k = \\ &= \Delta G_r^0 + RT \ln \prod_k a_k^{\nu_k} \end{aligned}$$

Definendo il **quoziente di reazione** Q come

$$Q \triangleq \prod_k a_k^{\nu_k} \quad \Rightarrow \quad \Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

All'equilibrio ΔG_r è uguale a zero per cui

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln(Q_{\text{equilibrio}}) = 0 \Rightarrow \ln(Q_{\text{equilibrio}}) = -\frac{\Delta G_r^0}{RT}$$

Si ottiene la **costante di equilibrio standard o termodinamica**

$$Q_{\text{equilibrio}} = K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right)$$

Costante di equilibrio standard (IUPAC)

La costante di equilibrio standard è definita da

$$K^0 = \exp(-\Delta_r G^0 / RT)$$

$$\Delta_r G^0 = \sum_k \nu_k \mu_k^0$$

R è la costante universale dei gas perfetti

T è la temperatura termodinamica.

Alcuni chimici preferiscono il nome **costante di equilibrio termodinamica** e il simbolo K .

Interpretazione cinetica

Una reazione è in equilibrio quando la velocità della reazione diretta è uguale alla velocità della reazione inversa.

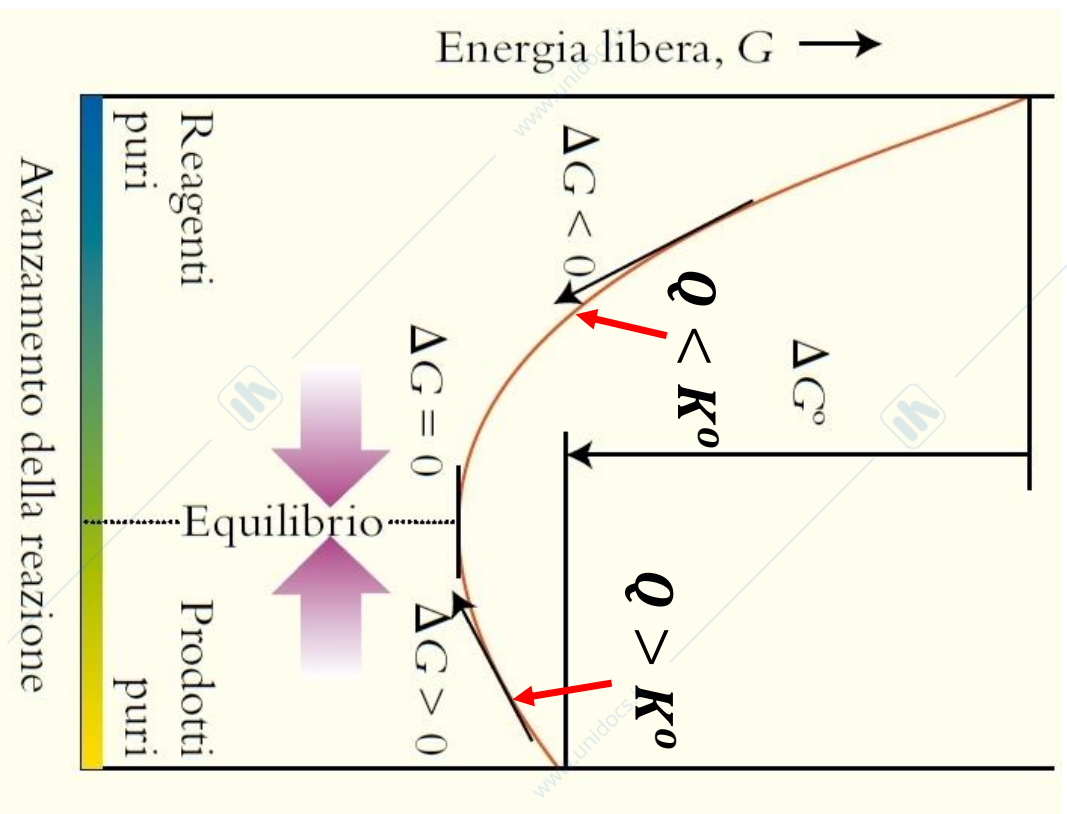


All'equilibrio le velocità sono uguali

$$k_{dir} [A][B] = k_{inv} [P] \Rightarrow \frac{k_{dir}}{k_{inv}} = \frac{[P]}{[A][B]}$$

Di norma però la cinetica di reazione non è esprimibile sulla base dell'equazione chimica.

Una reazione avviene in una serie di passaggi (meccanismo di reazione).

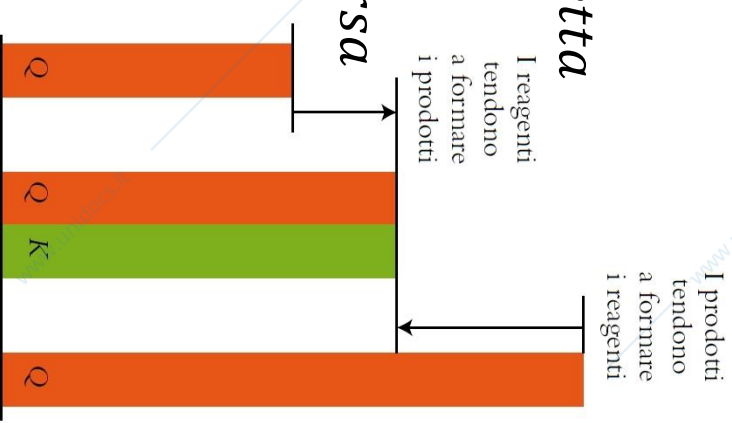


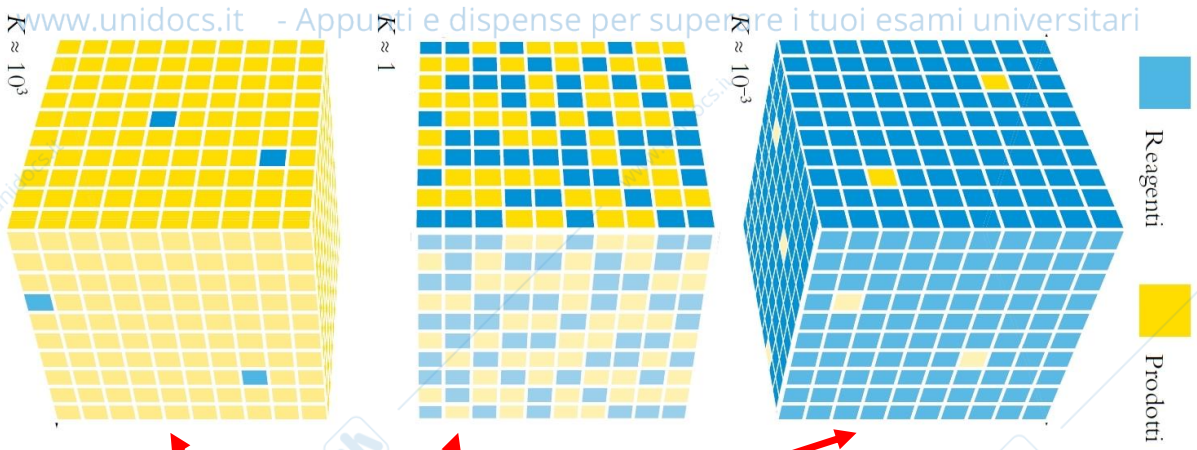
La pendenza della curva corrisponde al ΔG .

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G_r = RT \ln \left(\frac{Q}{K^\circ} \right)$$

- | | | |
|---------------|------------------|------------------|
| $Q < K^\circ$ | $\Delta G_r < 0$ | reazione diretta |
| $Q = K^\circ$ | $\Delta G_r = 0$ | equilibrio |
| $Q > K^\circ$ | $\Delta G_r > 0$ | reazione inversa |





$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K^0$$

$$\text{Se } \Delta G_r^0 < 0 \Rightarrow \ln K^0 > 0 \Rightarrow K^0 > 1$$

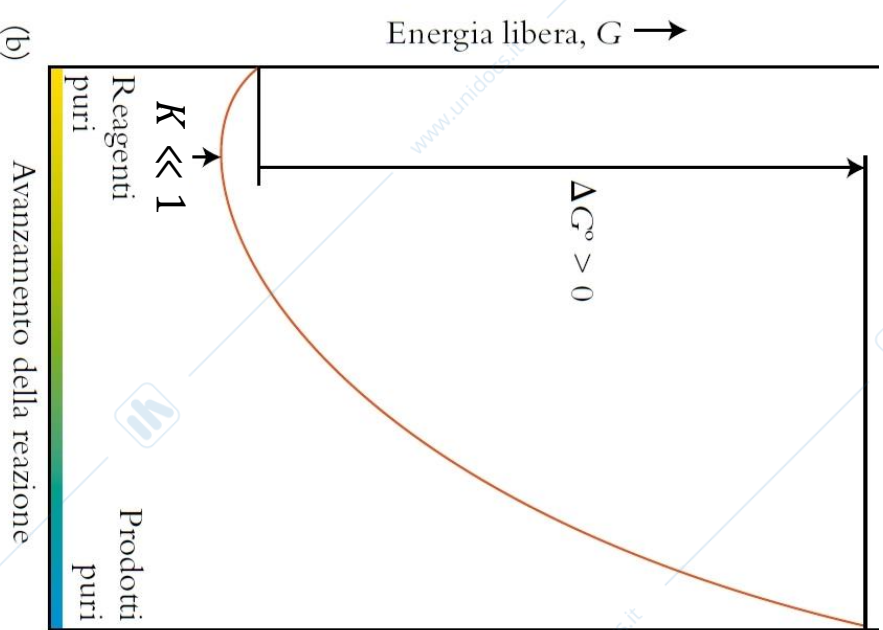
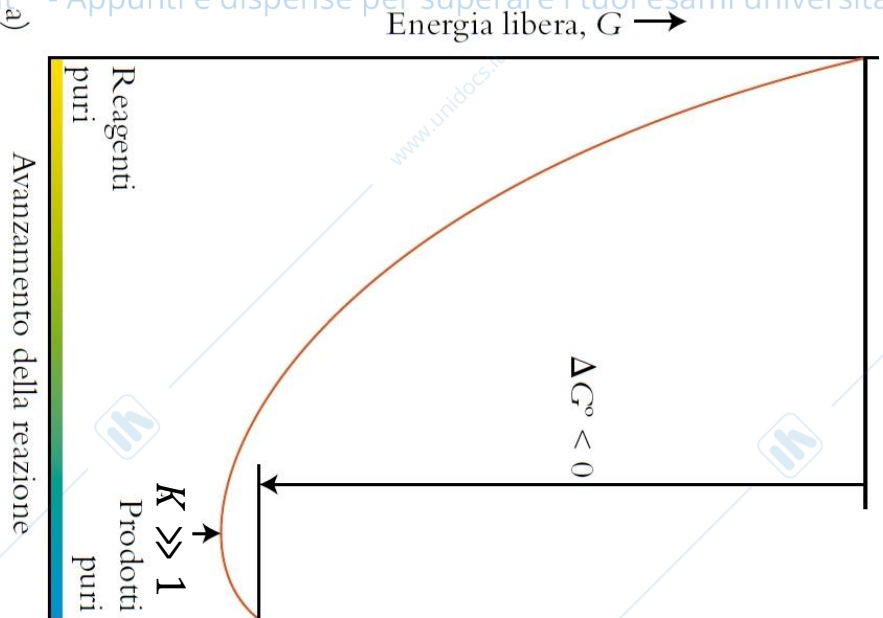
$$\text{Se } \Delta G_r^0 > 0 \Rightarrow \ln K^0 < 0 \Rightarrow K^0 < 1$$

L'ordine di grandezza di una costante di equilibrio indica se all'equilibrio sono favoriti i reagenti o i prodotti.

$K^0 \ll 1$ prevalgono i reagenti ($\Delta G_r^0 \gg 0$)

$K^0 \cong 1$ reagenti e prodotti sono equamente abbondanti ($\Delta G_r^0 \cong 0$)

$K^0 \gg 1$ sono favoriti i prodotti ($\Delta G_r^0 \ll 0$)



- a) In una reazione che tende potenzialmente a completarsi ($K^\circ \gg 1$) il minimo di energia libera è vicino ai prodotti puri
- b) Se la reazione è sfavorita ($K^\circ \ll 1$) la reazione che tende a essere completa è quella inversa. Il minimo di energia libera è vicino ai reagenti puri.

Se i coefficienti stechiometrici di un'equazione chimica sono moltiplicati per un numero intero, l'equazione chimica è ancora bilanciata.

$$\sum_k \nu_k A_k = 0 \quad \Rightarrow \quad i \sum_k \nu_k A_k = \sum_k i \nu_k A_k = 0$$

La costante di equilibrio dipende da come l'equazione chimica è stata bilanciata

$$K^0 \text{ per } \sum_k \nu_k A_k = 0 \quad \Rightarrow \quad (K^0)^i \text{ per } \sum_k i \nu_k A_k = 0$$

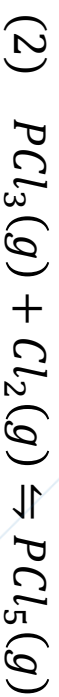
$$\Delta G_{r1}^0 = i \Delta G_{r1}^0 \Rightarrow -RT \ln K_2^0 = -i RT \ln K_1^0 = -RT \ln (K_1^0)^i \Rightarrow K_2^0 = (K_1^0)^i$$



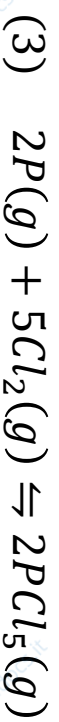
Equazioni composite



$$K_1^0 = \frac{(P_{PCl_3}/P^0)^2}{(P_P/P^0)^2 (P_{Cl_2}/P^0)^3}$$

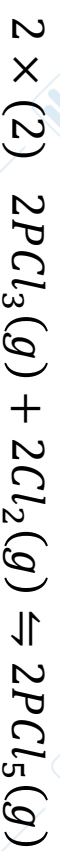
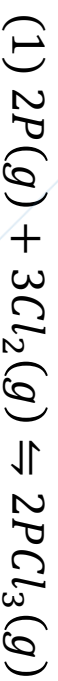


$$K_2^0 = \frac{P_{PCl_5}/P^0}{(P_{PCl_3}/P^0)(P_{Cl_2}/P^0)}$$



$$K_3^0 = \frac{(P_{PCl_5}/P^0)^2}{(P_P/P^0)^2 (P_{Cl_2}/P^0)^5}$$

Combinando linearmente le equazioni chimiche 1 e 2 si ottiene l'equazione 3



$$K_1^0 = \frac{(P_{PCl_3}/P^0)^2}{(P_P/P^0)^2 (P_{Cl_2}/P^0)^3}$$

$$= \frac{(P_{PCl_5}/P^0)^2}{(P_{PCl_3}/P^0)^2 (P_{Cl_2}/P^0)^2}$$



$$K_3^0 = \frac{(P_{PCl_5}/P^0)^2}{(P_P/P^0)^2 (P_{Cl_2}/P^0)^5}$$

$$(1) + 2 \times (2) = (3)$$

$$K_3^0 = K_1^0 (K_2^0)^2$$

$$\frac{(P_{\text{Pcl}_5}/P_0)^2}{(P_{\text{P}}/P_0)^2 (P_{\text{Cl}_2}/P_0)^5} = \frac{(\cancel{P_{\text{Pcl}_3}/P_0})^2}{(P_{\text{P}}/P_0)^2 (P_{\text{Cl}_2}/P_0)^3 (\cancel{P_{\text{Pcl}_3}/P_0})^2 (P_{\text{Cl}_2}/P_0)^2}$$

$$\Delta G_{r3}^0 = \Delta G_{r1}^0 + 2\Delta G_{r2}^0$$

$$-RT \ln K_3^0 = -RT \ln K_1^0 - 2RT \ln K_2^0 \Rightarrow \ln K_3^0 = \ln [K_1^0 (K_2^0)^2]$$

$$K_3^0 = K_1^0 (K_2^0)^2$$

Reazioni esotermiche ed endotermiche

$$\Delta G_r^0 = RT \ln K^0 \quad \Rightarrow \quad \ln K^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{RT} = -\frac{\Delta H_r^0}{RT} + \frac{\Delta S_r^0}{R}$$

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta H_r^0}{RT} + \frac{\Delta S_r^0}{R}\right) = e^{-\frac{\Delta H_r^0}{RT}} e^{\frac{\Delta S_r^0}{R}}$$

Se $\Delta H_r^0 > 0$ (endotermica) la K^0 di solito è $\ll 1$ $e^{-\frac{\Delta H_r^0}{RT}} \ll 1$

solo se la ΔS_r^0 è > 0 e molto elevata si può avere $K^0 > 1$ $e^{\frac{\Delta S_r^0}{R}} \gg 1$

Se $\Delta H_r^0 < 0$ (esotermica) la K è molto grande $e^{-\frac{\Delta H_r^0}{RT}} \gg 1$

Molte reazioni fortemente esotermiche sono complete.

Effetto della temperatura - Equazione di van't Hoff

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta G_r^0}{T} = \frac{\Delta H_r^0}{T} - \Delta S_r^0$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K^0 \quad \Rightarrow \quad \ln K^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{RT} = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_r^0}{T} - \Delta S_r^0 \right)$$

Consideriamo le variazioni di energia libera ΔG_r^0 due temperature

$$\ln K_1^0 = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_{r1}^0}{T_1} - \Delta S_{r1}^0 \right) \qquad \ln K_2^0 = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_{r2}^0}{T_2} - \Delta S_{r2}^0 \right)$$

Eseguendo la differenza

$$\ln K_2^0 - \ln K_1^0 = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_{r2}^0}{T_2} - \frac{\Delta H_{r1}^0}{T_1} - \Delta S_{r2}^0 + \Delta S_{r1}^0 \right)$$

Effetto della temperatura -Equazione di van't Hoff

L'entalpia e l'entropia di reazione dipendono poco dalla temperatura.

Assumendo $\Delta H_{r1}^0 \cong \Delta H_{r2}^0$ $\Delta S_{r1}^0 \cong \Delta S_{r2}^0$ si ottiene

$$\ln K_2^0 - \ln K_1^0 = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_{r2}^0}{T_2} - \frac{\Delta H_{r1}^0}{T_1} - \Delta S_{r2}^0 + \Delta S_{r1}^0 \right) \cong -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \left(\frac{K_2^0}{K_1^0} \right) \cong -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Equazione di van't Hoff

$$\ln \left(\frac{K_2^0}{K_1^0} \right) = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

se $T_2 > T_1$ allora $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$

$\Delta H_r^0 > 0$ **reazione endotermica, all'aumentare della temperatura la K^0 aumenta, la reazione diretta è favorita.**

$\Delta H_r^0 < 0$ **reazione esotermica, all'aumentare della temperatura la K^0 diminuisce, la reazione inversa è favorita.**

Principio di Le Châtelier

Se si impone una sollecitazione a un sistema in equilibrio dinamico, l'equilibrio tenderà a modificarsi nel senso che rende minimo l'effetto della sollecitazione applicata.

Non permette previsioni quantitative, ma consente conclusioni qualitative di come risponde un sistema termodinamico a una perturbazione.

Poiché un sistema in equilibrio se perturbato tende a tornare alla condizione di equilibrio, equivale ad affermare che il ripristino dell'equilibrio avviene minimizzando l'effetto della perturbazione.

E' coerente con il secondo principio delle termodinamica.

Reazioni endotermiche

Sollecitazione		Risposta alla sollecitazione	
Si fornisce calore, la temperatura aumenta.		Si facilita reazione endotermica che richiede calore e quindi si oppone all'aumento di temperatura.	

Reazioni esotermiche

Sollecitazione		Risposta alla sollecitazione	
Si sottrae calore, la temperatura diminuisce.		Si facilita reazione esotermica che fornisce calore e quindi si oppone alla diminuzione di temperatura	

Effetto della compressione

Se la reazione avviene con variazione del **numero delle moli gassose**, le variazioni di volume del sistema di reazione influenzano l'equilibrio di reazione.



Una compressione favorisce la reazione diretta (la riduzione delle moli tende a ridurre la pressione) se $\Delta\nu^g < 0$.



La reazione non è influenzata da una compressione o espansione se $\Delta\nu^g = 0$.

Sollecitazione

Risposta alla sollecitazione

Compressione, aumenta la pressione

Riduzione della pressione

Riduzione delle moli gassose

$$\Delta n^g = \sum_i \nu_i^g : \text{variazione del numero di moli gassose}$$

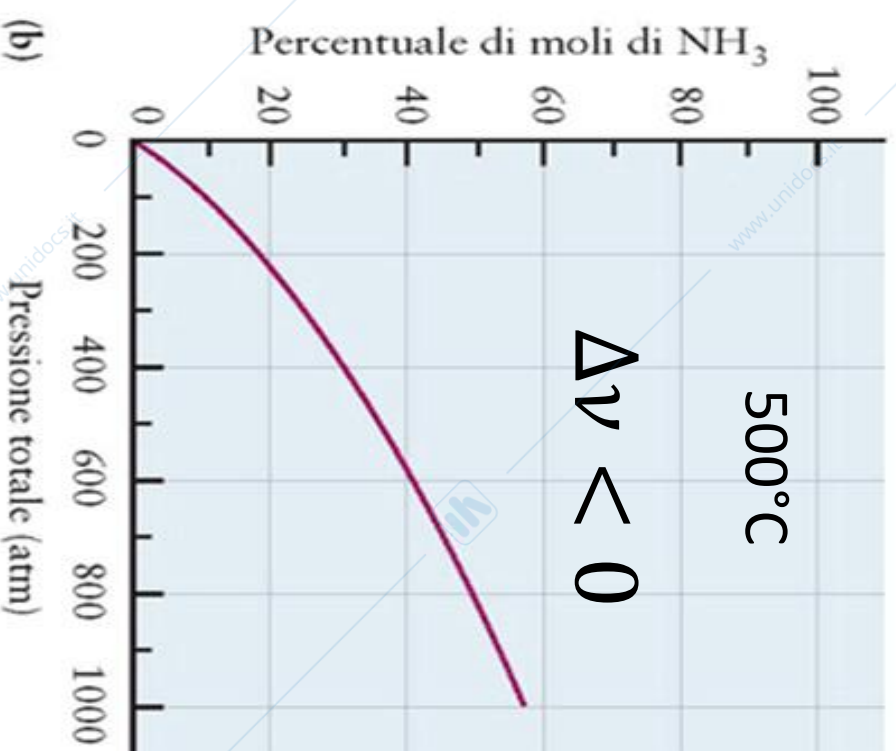
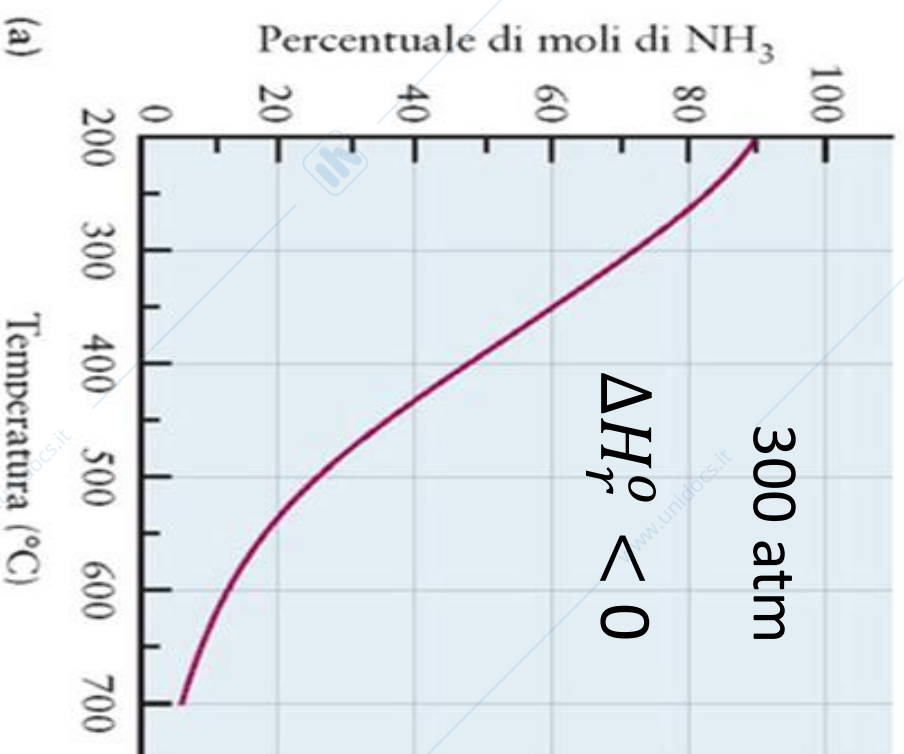
Se si comprime il sistema, il volume diminuisce (la pressione aumenta) è il sistema non è più in equilibrio

se $\Delta n^g < 0$ dei reagenti gassosi si convertono in prodotti fino all'equilibrio

se $\Delta n^g > 0$ dei prodotti gassosi si convertono in reagenti fino all'equilibrio

il numero delle moli gassose totali si riduce

% di moli di ammoniaca all'equilibrio in una miscela 1:3 di azoto e idrogeno.



Effetto dell'aggiunta di un gas inerte

A temperatura e volume costanti per un gas ideale/prefetto, la pressione parziale e la concentrazione molare non dipendono dalla pressione totale.

$$P_k = \frac{n_k RT}{V} \quad c_k = \frac{n_k}{V}$$

L'aumento di pressione dovuto all'immissione di un gas inerte non ha alcun effetto sulle pressioni parziali e sulle concentrazioni molari in equilibrio.

Sollecitazione		Risposta alla sollecitazione	
Aggiunta di reagenti		Riduzione dei reagenti	
Sottrazione dei prodotti		Aumento dei prodotti	

situazione iniziale $Q = K^\circ$ (equilibrio) $\Delta G_r = 0$

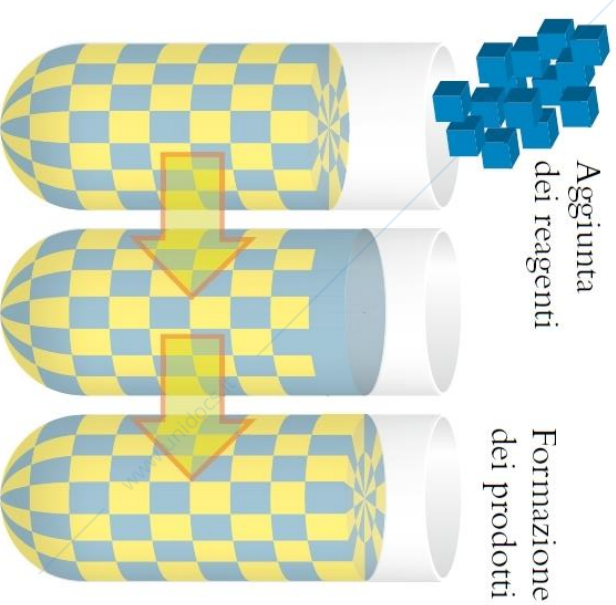
L'aggiunta di reagenti o la sottrazione di prodotti **diminuisce** Q

$Q < K^\circ$ (non equilibrio) $\Delta G_r < 0$

Diminuiscono i reagenti e aumentano i prodotti

Q aumenta fino a eguagliare K°

$Q = K^\circ$ (equilibrio) $\Delta G_r = 0$



Sollecitazione		Risposta alla sollecitazione	
Aggiunta di prodotti		Riduzione dei prodotti	
Sottrazione di reagenti		Aumento dei reagenti	

$$Q = K^{\circ} \text{ (equilibrio)} \quad \Delta G_r = 0$$

*l'aggiunta prodotti o la sottrazione di reagenti **augmenta** Q*

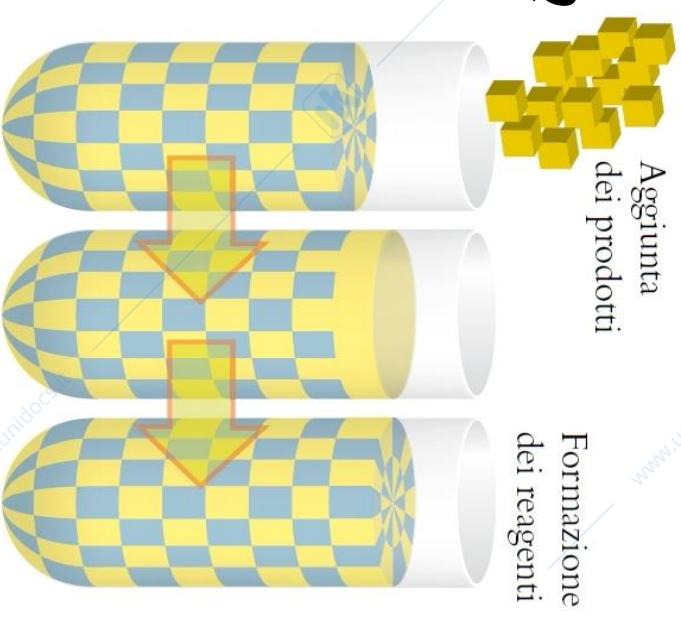
$$Q > K^{\circ} \text{ (non equilibrio)} \quad \Delta G_r > 0$$

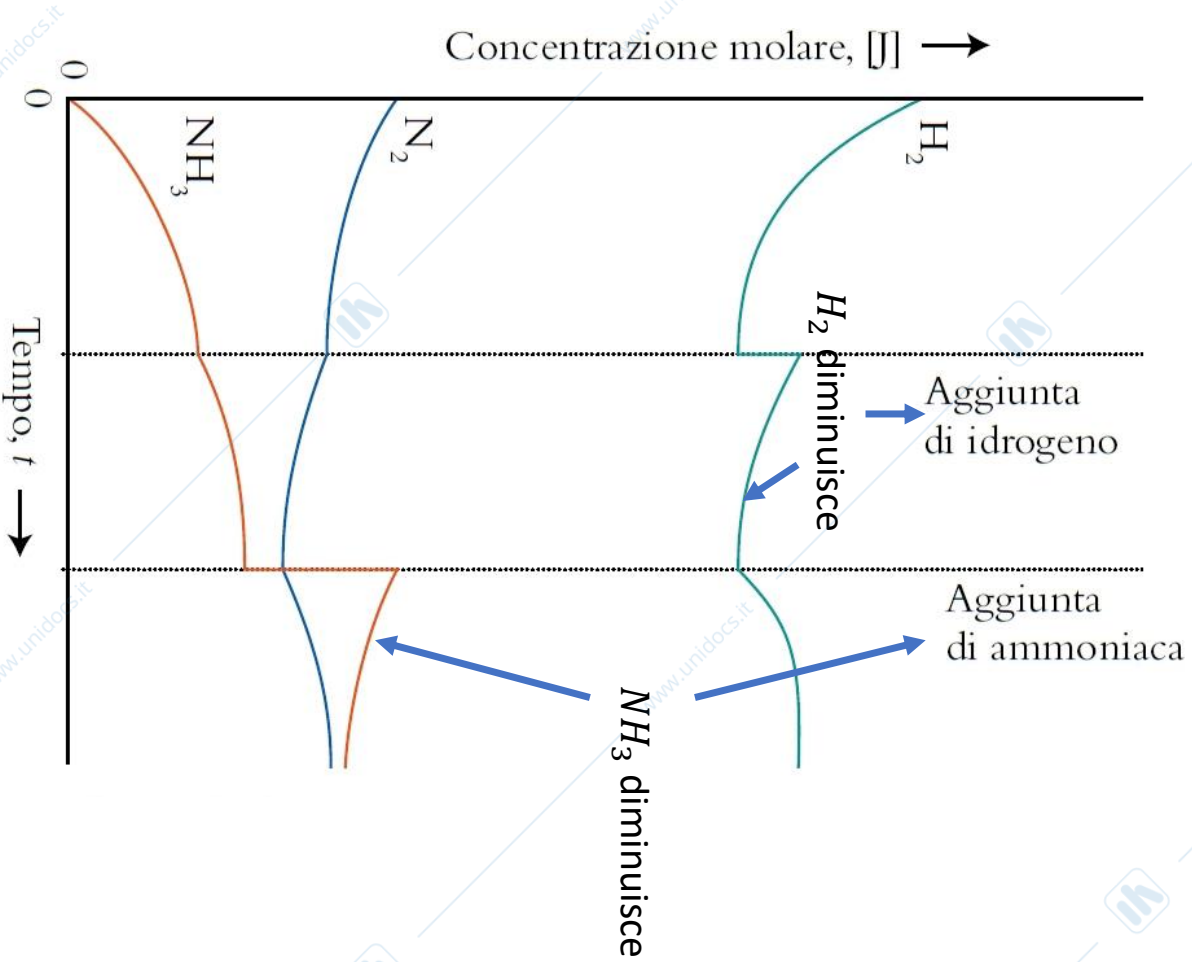
dei prodotti si convertono in reagenti fino all'equilibrio

diminuiscono i prodotti e aumentano i reagenti

Q diminuisce fino ad eguagliare K

$$Q = K^{\circ} \text{ (equilibrio)} \quad \Delta G_r = 0$$





$$K^0 = \frac{(P_{NH_3}/P^0)^2}{(P_{H_2}/P^0)^3 (P_{N_2}/P^0)}$$