

Equilibrio chimico nelle miscele reattive (reazioni chimiche)

Vogliamo studiare il metodo generale per la determinazione delle **condizioni di equilibrio TD** di un sistema formato da N specie chimiche diverse che reagiscono tra loro (processo : reazione chimica).

Si utilizza una funzione di stato che assume un valore estremo (max o min) quando il **sistema reattivo** è in equilibrio TD

a T e P costanti questa funzione è G

Il criterio termodinamico di **equilibrio** a T e P costanti è

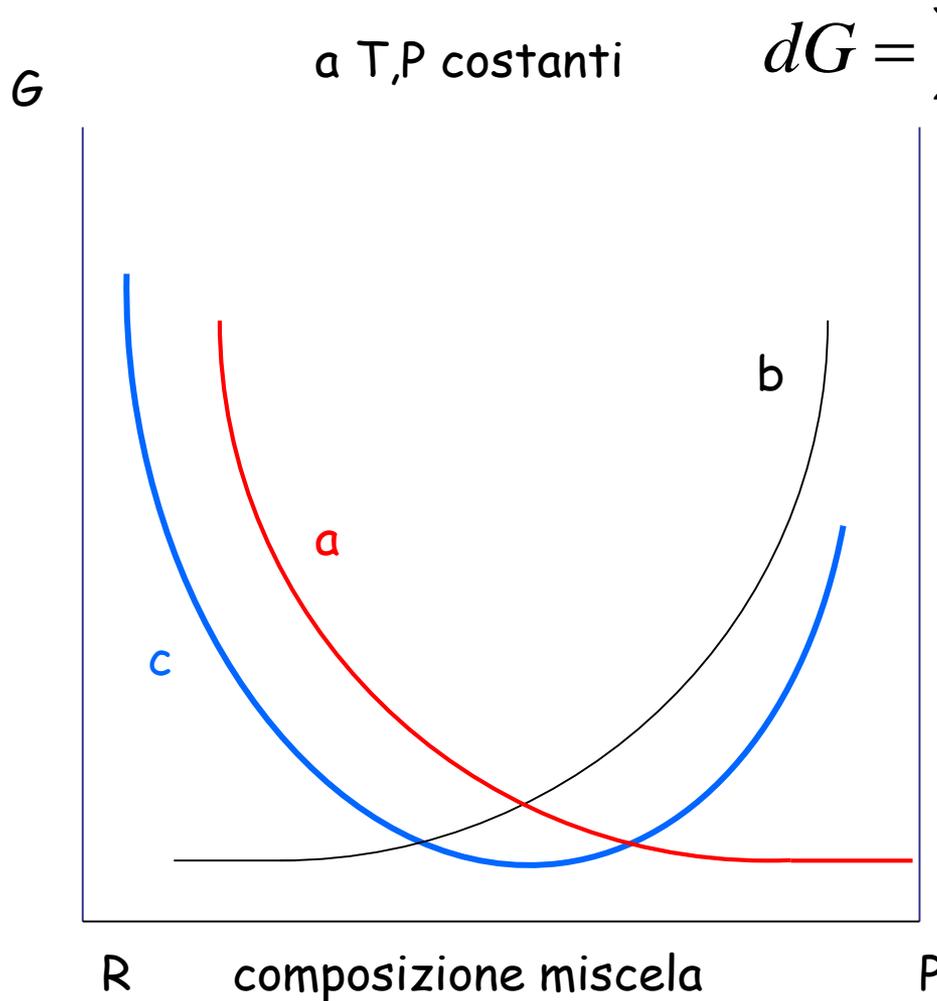
$$\Delta G = 0$$

Inoltre per una processo **spontaneo** a T,P costanti

$$\Delta G < 0$$

⇒ **A T e P costanti, una miscela reattiva tende a modificare la sua composizione fino a che la sua Energia di Gibbs raggiunge un valore MINIMO**

A T, P costanti, dG dipende solo dalla composizione della miscela



$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

a : reazione **spontanea** da R a P
 $dG < 0$

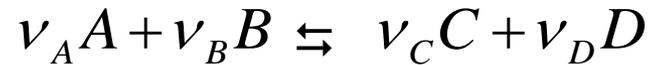
b : reazione non spontanea
da R a P
 $dG > 0$

c : all'**equilibrio** (minimo di G)
sono presenti sia R che P
 $dG = 0$

La seguente trattazione ha il compito di dimostrare quale è la composizione della miscela reattiva quando è raggiunto l'equilibrio TD (quando si raggiunge l'equilibrio e T, P sono costanti, la composizione della miscela non varia più)

Grado di Avanzamento di una reazione

La miscela reattiva è un sistema chiuso. Consideriamo una generica reazione chimica indicata dall'equazione stechiometrica :



ν_i : coeff. stechiometrici

Il processo stechiometrico implica delle relazioni quantitative tra le variazioni del n. di moli di ciascun componente

Per caratterizzare la conversione dei reagenti in prodotti possiamo definire una variabile unica che tenga conto della stechiometria della reazione e che misura il **grado di avanzamento della reazione**, ξ

$$\begin{aligned} - dn_A &= \nu_A d\xi \\ - dn_B &= \nu_B d\xi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dn_C &= \nu_C d\xi \\ dn_D &= \nu_D d\xi \end{aligned}$$

$$dn_i = \nu_i d\xi$$



$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

$\nu_i < 0$ per i reagenti
 $\nu_i > 0$ per i prodotti

$$d\xi = \frac{dn_i}{\pm \nu_i}$$

Poiché i coefficienti stechiometrici sono adimensionali, dalla definizione di ξ è evidente che la sua dimensione è la mole. Il suo valore è compreso tra 0 e 1, che corrispondono rispettivamente al sistema consistente di soli reagenti (conversione dello zero %) ed al sistema dei soli prodotti (conversione del 100%).

In generale, se la reazione avanza di $d\xi$ si avrà una corrispondente variazione delle moli di tutti i suoi componenti e in corrispondenza si avrà una variazione della G del sistema

All'equilibrio la composizione della miscela non varia più e $dG=0$

bisogna collegare dG a $d\xi$

Grado di avanzamento e variazione di G



A T, P costanti la variazione di G per una miscela è

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

per una miscela reattiva $dn_i = \nu_i d\xi$

$$\Rightarrow dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

Durante la reazione $d\xi$ varia al variare della composizione.
All'equilibrio

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = 0$$


condizione di equilibrio per miscele reattive a T, P costanti

Andamento di G con il grado di avanzamento : Reazione $A \rightleftharpoons B$

A P, T costanti, la variazione infinitesima di G è

$$dG_{T,P} = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G = (\mu_B - \mu_A)$$

μ_i variano con la composizione della miscela quindi col procedere della reazione $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)$ varia

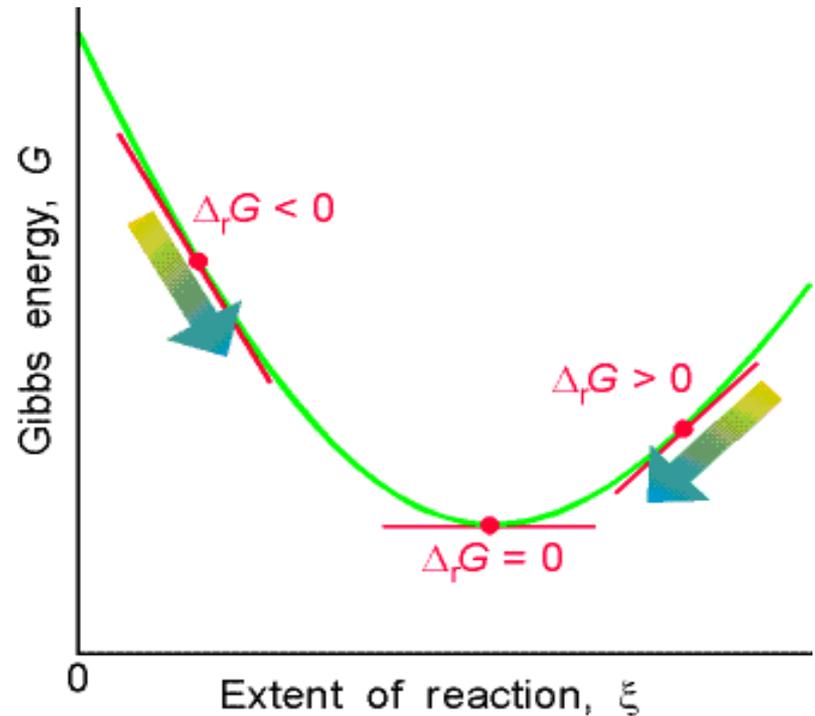
**energia di Gibbs
di reazione**

pendenza
della curva G vs ξ

$\Delta_r G < 0$ la reazione procede spontaneamente da A a B se $\mu_A > \mu_B$

$\Delta_r G = 0$ condizione di equilibrio se $\mu_A = \mu_B$

$\Delta_r G > 0$ la reazione procede spontaneamente da B ad A se $\mu_A < \mu_B$



- Tenendo conto che il potenziale chimico dipende dalla **composizione**, da T e da P, possiamo calcolare **la composizione di una reazione all'equilibrio**
- Se la reazione di equilibrio coinvolge due gas ideali $A \rightleftharpoons B$

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = \mu_B^\circ + RT \ln\left(\frac{P_B}{P^0}\right) - \mu_A^\circ - RT \ln\left(\frac{P_A}{P^0}\right)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right) \quad Q = \frac{P_B}{P_A} \quad \text{definiamo } Q \text{ quoziente di reazione}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$$

All'equilibrio $\Delta_r G = 0$ e $Q_{\text{equilibrio}} = K$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K)$$

$$K = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)_{\text{equilibrio}}$$

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

All'equilibrio, il rapporto tra le pressioni parziali (concentrazioni) di prodotti e reagenti ha un valore fisso, denominato K (**Costante di Equilibrio Termodinamica**)

per la reazione $A \rightarrow B$ $K_p = \left(\frac{P_B}{P_A} \right)_{\text{equilibrio}}$

- se $P_B > P_A \Rightarrow K_p > 1$, $\ln K_p > 0$: prodotti favoriti; in questo caso $\Delta G^\circ_r < 0$ implica che all'equilibrio sono presenti più P che R
- se $P_B < P_A \Rightarrow K_p < 1$ e $\ln K_p < 0$: reagenti favoriti; in questo caso $\Delta G^\circ_r > 0$ implica che all'equilibrio sono presenti più R che P

Abbiamo derivato questa espressione per dei gas ideali. Ha però una validità generale (indipendentemente da come viene espressa la concentrazione delle specie)

- Generalizziamo ad una generica reazione tra gas ideali



Procedendo come nel caso precedente si dimostra che

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_P \quad \text{con} \quad Q_P = \frac{(P_C / P^\circ)^c (P_D / P^\circ)^d}{(P_A / P^\circ)^a (P_B / P^\circ)^b}$$

quoziente di reazione

$$\text{All'equilibrio } \Delta_r G = 0 \quad \text{e} \quad Q_{\text{equilibrio}} = K_P \quad K_P = \frac{(P_C / P^\circ)^c (P_D / P^\circ)^d}{(P_A / P^\circ)^a (P_B / P^\circ)^b}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K_P)$$

- Se abbiamo una reazione in soluzione



il quoziente di reazione è

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

All'equilibrio



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

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K_C)$$

Energia di Gibbs standard di reazione

$$\Delta G_r^0 = \sum_{prod} \mu_i^0 \nu_i^P - \sum_{reag} \mu_i^0 \nu_i^R$$

ΔG_r^0 : differenza tra l'energia di Gibbs dei prodotti e quella dei reagenti quando tutti i reagenti e i prodotti si trovano nei loro stati standard alla temperatura T della reazione

Per ricavare ΔG_r^0 si possono utilizzare le energie di Gibbs standard di formazione ΔG_f^0

$$\Delta G_r^0 = \sum_{prod} \Delta G_f^0(i) \nu_i^P - \sum_{reag} \Delta G_f^0(i) \nu_i^R$$

↓

Energia di Gibbs standard di formazione di una mole di sostanza i a partire dai suoi elementi nei loro stati standard

Le en. di Gibbs standard di formazione sono tabulate (P=1bar, T 298K) per moltissime sostanze

La posizione dell'equilibrio varia al variare delle condizioni esterne

Principio di Le Chatelier

Un sistema all'equilibrio se soggetto ad una perturbazione risponde in modo da minimizzare l'effetto della perturbazione

- si puo' razionalizzare considerando l'effetto di T o di P sull'equilibrio

K_{eq} e Temperatura

- aumentando la temperatura, l'equilibrio si sposta verso la reazione endotermica
- diminuendo la temperatura, l'equilibrio si sposta verso la reazione esotermica

Vediamo come possiamo razionalizzare questa osservazione

- Partendo dall'equazione di Gibbs-Helmholtz è possibile derivare **l'equazione di Van't Hoff**

equazione di Gibbs-Helmholtz,
P cost

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

all'equilibrio TD $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad \Rightarrow \quad \ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$

Sostituendo $-R \ln K$ a $\Delta G^\circ_r/T$

$$-\frac{d}{dT}(R \ln K) = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

A P costante

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \longleftarrow \text{equazione di Van't Hoff}$$

• se $\Delta_r H^\circ < 0$ (reazione esotermica) $\Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} < 0$

se T aumenta K diminuisce ($T_2 > T_1$, $K_2 < K_1$)

• se $\Delta_r H^\circ > 0$ (reazione endotermica) $\Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} > 0$

se T aumenta K aumenta ($T_2 > T_1$, $K_2 > K_1$)

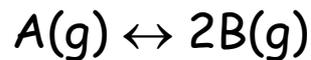
Dipendenza dell'equilibrio da P

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad \longrightarrow$$

K dipende dal valore di ΔG°_r , definito alla pressione standard. ΔG°_r e quindi K sono pertanto valori indipendenti dalla P alla quale l'equilibrio si instaura

$$\downarrow$$
$$\left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_T = 0$$

Anche se K non dipende da P la composizione di equilibrio è sensibile alla variazione di P



$$K_P = \frac{P_B^2}{P_A P^0}$$

Se P aumenta la reazione tende a spostarsi verso i reagenti

In generale : se c'è un aumento di molecolarità da R a P

un aumento di P
sfavorisce la
formazione di P

se c'è una diminuzione di molecolarità da R a P

un aumento di P
favorisce i P

Consideriamo il caso di reazioni in fase gas.
Ad esempio la reazione di decomposizione



$$K_P = \frac{P_B^2}{P_A P^0}$$

Sia α il grado di dissociazione di A in 2B e n la quantità di A presente all'inizio.

NB. Il grado di dissociazione α è definito come il rapporto tra le moli di una data specie che si sono dissociate rispetto al numero di moli di quella specie presenti inizialmente

$$\alpha = \frac{n_d}{n}$$

Vogliamo trovare un'espressione che leghi K_P al grado di dissociazione e alla P totale della miscela (che può essere variata, ad es. modificando il volume del recipiente di reazione)

Esprimiamo le pressioni parziali in funzione di α e di P totale.

Prima esprimiamo le frazioni molari dei componenti all'equilibrio in funzione di α

All'equilibrio le frazioni molari di A e B sono

$$x_A = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad x_B = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

Per la legge di Dalton le corrispondenti p.parziali sono

$$P_A = Px_A = P \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad P_B = Px_B = P \frac{2\alpha}{1+\alpha} \quad \text{con } P = P \text{ totale}$$

La costante di equilibrio della reazione è
$$K_P = \frac{P_B^2}{P_A P^0} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P}{P^0}$$

La relazione mostra che se P aumenta α deve diminuire per mantenere costante K_p , in accordo con il principio di Le Chatelier