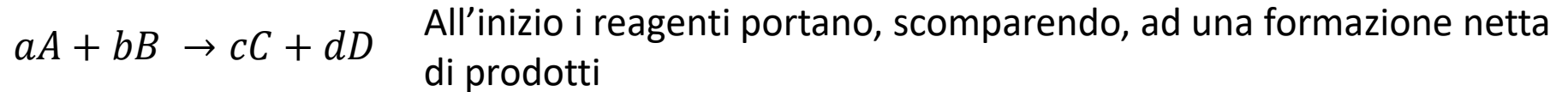


Equilibri chimici

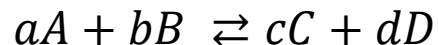
Studiamo il processo di equilibrio nelle reazioni chimiche.

Se faccio reagire tra loro i reagenti A e B, mi accorgo che nel tempo la quantità di A e B diminuisce mentre aumenta la quantità dei prodotti C e D.



Se aspetto abbastanza tempo, mi accorgo che arrivo a dei valori di concentrazione di A, B, C e D che non variano più nel tempo. I reagenti si consumano per dare i prodotti e i prodotti reagiscono per dare nuovamente i reagenti. Ottengo la stessa composizione se parto dai prodotti anziché dai reagenti.

Quando il sistema ha raggiunto l'equilibrio, la velocità di conversione dei reagenti nei prodotti è equivalente alla velocità di conversione dei prodotti nei reagenti. E' **equilibrio dinamico**.

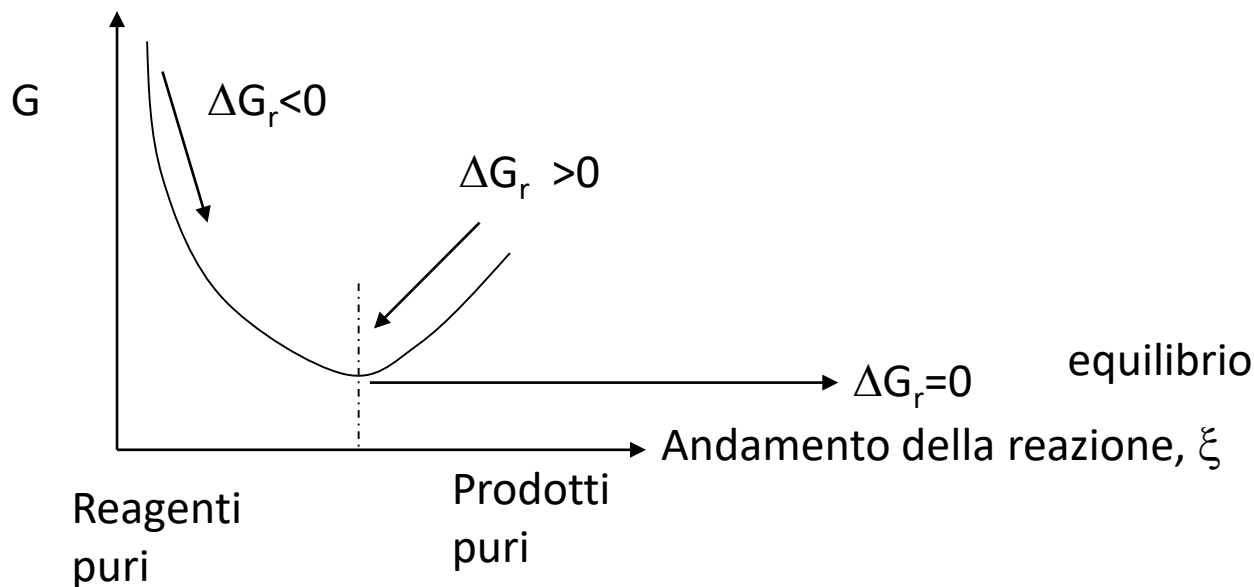


$\rightleftharpoons$ Indica l'equilibrio chimico

$$v_{\text{reazione diretta}} = v_{\text{reazione inversa}}$$

Termodinamica dell'equilibrio chimico

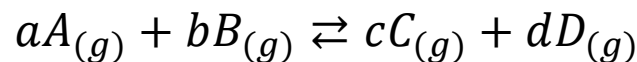
Quando la miscela di reazione non ha ancora formato abbastanza prodotto per portare all'equilibrio, il verso spontaneo della reazione è verso i prodotti. La variazione di energia libera di reazione è <0 . Quando ho una notevole quantità di prodotti, è spontaneo il processo opposto e quindi . La variazione di energia libera di reazione è >0 . All'equilibrio, nessuno dei due versi è favorito, allora $\Delta G_r = 0$. Posso tracciare il profilo dell'energia libera con l'avanzamento della reazione.



Per analizzare le variazioni di energia libera che accompagnano una reazione, devo calcolare la differenza tra energia libera dei prodotti e dei reagenti.

Devo stare attento alle definizioni e differenze tra energia libera di reazione, ΔG_r , e energia libera standard di reazione, ΔG°_r .

Descriviamo la reazione dal punto di vista termodinamico. Definisco la variazione di energia libera nella reazione come energia libera dei prodotti meno energia libera dei reagenti. Supponiamo di studiare la seguente reazione che avviene tra reagenti e prodotti in fase gassosa



$$\Delta G_{r,m} = \sum G_{prodotti,m} - \sum G_{reagenti,m} = cG_{C,m} + dG_{D,m} - aG_{A,m} - bG_{B,m}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{r,m} \\ = cG_{C,m}^0 + cRT\ln(p_C) + dG_{D,m}^0 + dRT\ln(p_D) - aG_{A,m}^0 + aRT\ln(p_A) - bG_{B,m}^0 + bRT\ln(p_B) \end{aligned}$$

Definisco

$$\Delta G_{r,m}^0 = cG_{C,m}^0 + dG_{D,m}^0 - aG_{A,m}^0 - bG_{B,m}^0$$

$\Delta G_{r,m}^0$ è la variazione dell'energia libera della reazione quando reagenti e prodotti si trovano nei rispettivi stati standard, cioè i composti puri stabili alla pressione di 1 bar.

$\Delta G_{r,m}^0$ ha un significato molto diverso da $\Delta G_{r,m}$ perché il primo rappresenta la variazione di energia libera quando reagenti e prodotti sono in condizioni standard, mentre il secondo rappresenta l'energia libera quando sono in condizioni diverse da quelle standard.

Così ottengo:

$$\Delta G_{r,m} = \Delta G_{m,r}^0 + cRT \ln(p_C) + dRT \ln(p_D) - aRT \ln(p_A) - bRT \ln(p_B)$$

Ricordando le proprietà dei logaritmi

$$\Delta G_{r,m} = \Delta G_{r,m}^0 + RT \ln \left(\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)$$

$$\left(\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right) = \text{quoziente di reazione}$$

$\Delta G_{r,m}^0$ può essere molto diverso da $\Delta G_{r,m}$ perché il secondo dipende dal valore Q, cioè dalle condizioni specifiche in esame. Al contrario, $\Delta G_{r,m}^0$ viene ottenuto solo quando le condizioni standard sono applicate.

In realtà dal punto di vista termodinamico, le equazioni sviluppate dovrebbero più propriamente essere espresse nella grandezza chiamata attività, a, dove:

$$a = \gamma \cdot p \quad \gamma = \text{coefficiente di attività}$$

Q, il quoziente di reazione, assume un valore dato dalle pressioni parziali (concentrazioni) specifiche del mio sistema in un dato istante. Quando la reazione raggiunge l'equilibrio, allora le pressioni parziali (concentrazioni) di reagenti e prodotti non cambiano più. Q assume un valore costante che chiamo **Costante di equilibrio, K**.

$$Q = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad \longrightarrow \quad \text{All'equilibrio} \quad K = \frac{(p_C^c)_{eq} \cdot (p_D^d)_{eq}}{(p_A^a)_{eq} \cdot (p_B^b)_{eq}}$$

$K = K(T)$. Qualunque sia la composizione iniziale, la miscela di reazione adeguerà le composizioni dell'equilibrio in modo che il rapporto prodotti/reagenti sia K.

Inoltre, se siamo all'equilibrio

$$\Delta G_{r,m} = \Delta G_{r,m}^0 + RT \ln(K) = 0$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G_{r,m}^0}{RT}}$$

1. La costante di equilibrio è adimensionale
2. La costante di equilibrio è legata alla variazione di energia libera molare di reazione in condizioni standard.

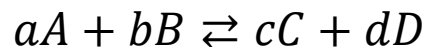
Considerazione. La conversione di glucosio-6-fosfato in fruttosio-6-fosfato (catalizzato dalla fosfofruttoisomerasi), ha $\Delta G_{r,m}^0 = +1.7 \text{ kJ/mol}$, quindi sembra non termodinamicamente favorita. Ma alle concentrazioni di reagente e prodotti mantenute a livello biologico, $\Delta G_{r,m}$ è < 0.

K e K_c

Abbiamo definito la costante di equilibrio sulla base delle pressioni parziali. In alcuni casi ci è più utile definirla sulla base delle concentrazioni molari (se ho a che fare con soluzioni questo è immediato, ma posso farlo anche con un gas). La costante di equilibrio definita sulla base delle concentrazioni molari la indico come K_c ed è:

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

K e K_c possono essere diversi, dipende dalla reazione che consideriamo. Prendiamo la reazione generica:



$$K = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{\left(\frac{n_C RT}{V}\right)^c \cdot \left(\frac{n_D RT}{V}\right)^d}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a \cdot \left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b} = \frac{[C]^c \cdot (RT)^c \cdot [D]^d \cdot (RT)^d}{[A]^a \cdot (RT)^a \cdot [B]^b \cdot (RT)^b}$$

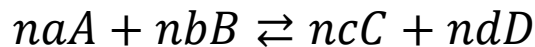
$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (RT)^{(c+d-a-b)} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Δn è la variazione nel numero di molecole gassose tra i reagenti e i prodotti

Consideriamo una reazione generica con la sua K.

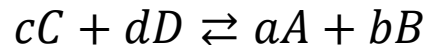


Se moltiplichiamo tutti i coefficienti stechiometrici per un numero n, come cambia la costante?



$$K' = \frac{p_C^{nc} \cdot p_D^{nd}}{p_A^{na} \cdot p_B^{nb}} = \left(\frac{p_C^{nc} \cdot p_D^{nd}}{p_A^{na} \cdot p_B^{nb}} \right)^n = K^n$$

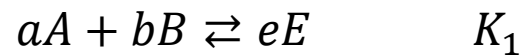
Se ora considero la reazione inversa a prima, come sarà la costante?



$$K^{inv} = \frac{p_A^a \cdot p_B^b}{p_C^c \cdot p_D^d} = K^{-1}$$

La costante di equilibrio per un equilibrio formulato secondo un certo verso vale il reciproco di quella relativa all'equilibrio formulato secondo il verso opposto.

Prendiamo le seguenti due reazioni ciascuna con la propria costante di equilibrio



Quale sarà la costante di equilibrio della reazione risultante dalla combinazione delle due reazioni?



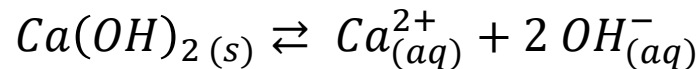
$$K = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} \cdot \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_E^e} = K_1 \cdot K_2$$

Equilibri eterogenei

Fino ad ora abbiamo descritto **equilibri omogenei**: reagenti e prodotti sono presenti nella medesima fase gassosa. Gli equilibri che si costituiscono in sistemi che ospitano più di una fase prendono il nome di **equilibri eterogenei**.



Consideriamo l'equilibrio eterogeneo



Tecnicamente, la costante di equilibrio è definita dalle attività delle specie presenti e **l'attività dei solidi è unitaria**.

$$K_c = \frac{a_{Ca_{(aq)}^{2+}} \cdot \left(a_{OH_{(aq)}^{-}}\right)^2}{a_{Ca(OH)_{2(s)}}} = \frac{a_{Ca_{(aq)}^{2+}} \cdot \left(a_{OH_{(aq)}^{-}}\right)^2}{1} \cong [Ca_{(aq)}^{2+}] \cdot ([OH_{(aq)}^{-}])^2$$

Il componente solido è fondamentale per l'equilibrio ma non rientra nella definizione della costante di equilibrio perché ha attività unitaria.

Termodinamica dell'equilibrio

Il valore delle costanti mi da una indicazione del grado di avanzamento di una reazione.

Se ho un valore di K grande (maggiore di 10^3): l'equilibrio favorisce i prodotti

$10^{-3} < K < 10^3$ (intermedio): l'equilibrio è intermedio

$K < 10^{-3}$ (piccolo): l'equilibrio favorisce i reagenti.

A cosa è dovuta la costante di equilibrio? Descrizione termodinamica

$$\Delta G_{r,m}^0 = \Delta H_{r,m}^0 - T \cdot \Delta S_{r,m}^0$$

$$\ln(K) = -\frac{\Delta G_{r,m}^0}{RT} = -\frac{\Delta H_{r,m}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{r,m}^0}{R}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta H_{r,m}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{r,m}^0}{R}}$$

Se l'entalpia standard di reazione è positiva, allora K sarà piccola. Quindi le reazioni endotermiche avranno probabilmente $K < 1$. Se ho una reazione con entropia standard di reazione grande e positiva, allora ho una costante elevata $K > 1$.

Verso di svolgimento di una reazione

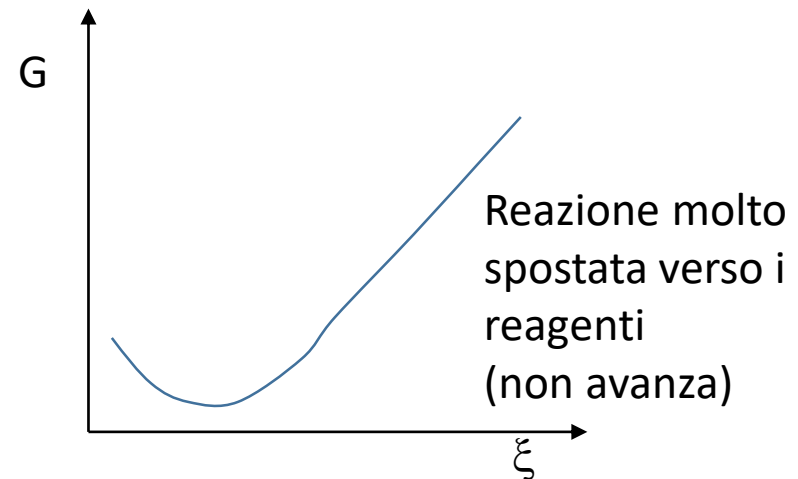
Se conosco la costante di equilibrio di una reazione, posso prevedere se una miscela di reazione di composizione arbitraria è destinata a evolvere verso i prodotti o verso i reagenti o se è già all'equilibrio. Devo confrontare Q con K .

Se $Q > K$, le concentrazioni dei prodotti sono troppo alte, la reazione deve procedere formando reagenti e facendo diminuire i prodotti.

Se $Q < K$, allora i prodotti sono troppo pochi, quindi la reazione deve evolvere verso i prodotti e consumare i reagenti.

Se $Q = K$, la miscela presenta la composizione di equilibrio e non tende a modificarsi in maniera netta in un senso o nell'altro (è sempre un equilibrio dinamico).

La posizione di un equilibrio si può capire anche dall'andamento della curva dell'energia libera contro il grado di avanzamento della reazione



Risposta dell'equilibrio al mutamento delle condizioni

Cosa succede quando vado a perturbare l'equilibrio (aggiungendo o togliendo dei reagenti o cambiare la pressione o la temperatura)?

Principio di Le Chatelier: applicando a un sistema sede di equilibrio dinamico una sollecitazione, l'equilibrio tenderà a disporsi nello stato che rende minimo l'effetto della sollecitazione.

Aggiunta e sottrazione di reagenti o prodotti:

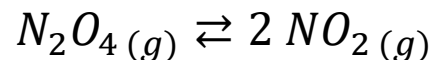
Questa azione va a far variare Q . A seconda di come si sposta Q , allora la reazione procede in modo da variare le concentrazioni (o pressioni parziali) in modo da riportare Q uguale a K .

Aggiunta prodotti	$Q > K$	L'equilibrio si sposta verso i reagenti
-------------------	---------	---

Aggiunta reagenti	$Q < K$	L'equilibrio si sposta verso i prodotti
-------------------	---------	---

Effetto della variazione del volume o della pressione

Dipende dalla reazione che stiamo considerando. Supponiamo di considerare l'effetto della compressione sulla reazione



$$K = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{X_{NO_2}^2 \cdot p_{tot}^2}{X_{N_2O_4} \cdot p_{tot}} = \frac{X_{NO_2}^2 \cdot p_{tot}}{X_{N_2O_4}}$$

Una compressione (aumento di p_{tot}) porta ad un aumento del numeratore.
L'equilibrio evolve verso i reagenti

Effetto della temperatura

Per capire l'effetto della variazione della temperatura, dobbiamo scrivere l'equazione termochimica, cioè considerando il calore. Se la reazione produce calore, consideriamo il calore uno dei prodotti. Se la reazione assorbe calore, consideriamo il calore uno dei reagenti.

Aumentando la temperatura delle reazioni esotermiche, si favorisce la formazione di reagenti; aumentando la temperatura delle reazioni endotermiche, si favorisce la formazione dei prodotti.

Come varia la K con la temperatura dal punto di vista analitico? Confrontiamo la costante di reazione K_1 alla temperatura T_1 con quella K_2 alla temperatura T_2 .

$$\Delta G_{T_1}^0 = -RT \ln(K_1)$$

$$\ln(K_1) = -\frac{\Delta G_{T_1}^0}{RT_1}$$

$$\Delta G_{T_2}^0 = -RT \ln(K_2)$$

$$\ln(K_2) = -\frac{\Delta G_{T_2}^0}{RT_2}$$

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

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

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

Con $\Delta S_{T_1}^0 \cong \Delta S_{T_2}^0$ $\Delta H_{T_1}^0 \cong \Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_r^0$

$$\ln(K_1) - \ln(K_2) = \ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Equazione di Van't Hoff}$$