

Equilibrio chimico nella miscela reattiva (reazione chimica)

Studio TD della **miscela reattiva**, sistema formato da N specie chimiche diverse che reagiscono tra loro dando luogo al processo di reazione chimica.

Vogliamo studiare il metodo generale per la determinazione delle **condizioni di equilibrio TD** di miscele reattive.

L'energia di Gibbs è la funzione di stato utile per stabilire la direzione spontanea del processo "reazione chimica" e per determinare la composizione all'equilibrio in condizione di **T e P costanti**

Il criterio termodinamico per una reazione chimica **spontanea** a T, P costanti è

$$\Delta G < 0$$

Inoltre all'equilibrio deve essere

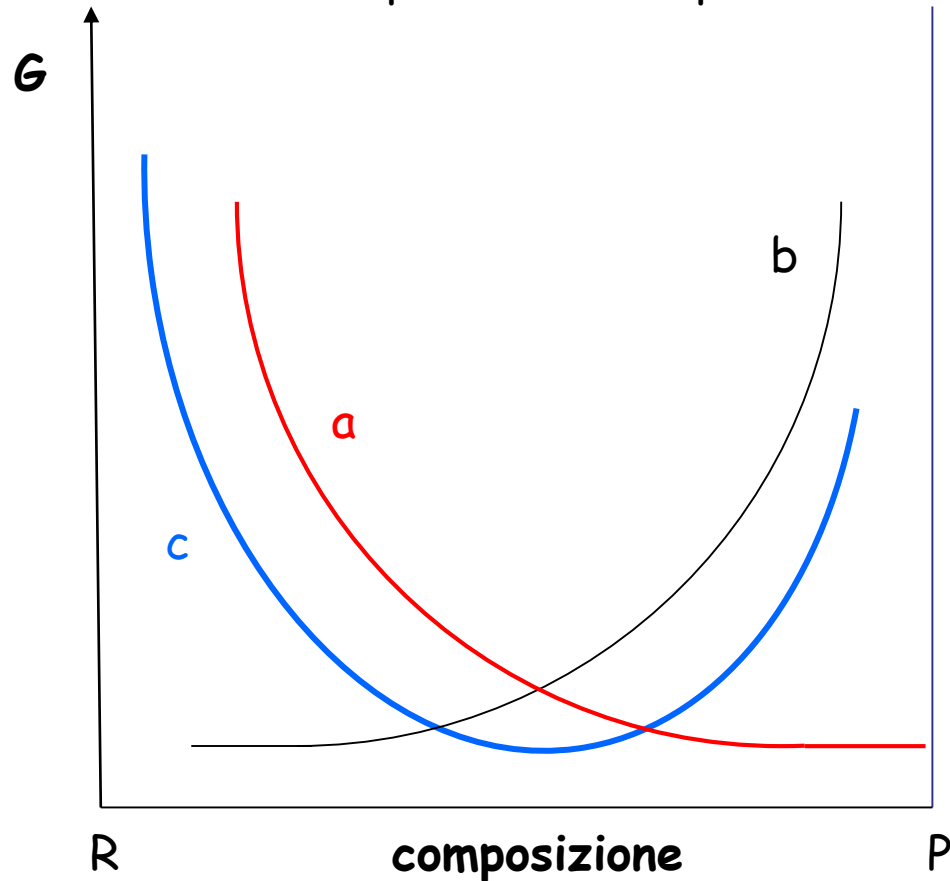
$$\Delta G = 0$$

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

A T , P costanti, dG dipende solo dalla composizione della miscela.
Per una miscela con i componenti :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{a } T, P \text{ costanti}$$

G varia con la composizione e si possono considerare i seguenti andamenti di G :



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

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

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

Come si può esprimere la composizione della miscela utilizzando un'unica variabile ?
Qual è la composizione della miscela all' equilibrio?

Grado di Avanzamento di una reazione

Consideriamo una generica reazione chimica indicata dall'equazione stechiometrica :



La reazione chimica è un **processo guidato dalla stechiometria** che fissa delle relazioni quantitative tra le moli di ciascun componente nella reazione considerata

Durante la reazione la composizione della miscela , cioè le moli di R e P variano in modo vincolato dai coeff. stechiometrici, ed è necessario definire una variabile unica che possa esprimere questa variazione : **questa variabile è chiamata grado di avanzamento della reazione, ξ , ed è così definita:**

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

$\nu_i < 0$ per i reagenti

$\nu_i > 0$ per i prodotti


$$dn_i = \nu_i d\xi$$

quindi

$$\begin{array}{l} -dn_A = \nu_A d\xi \\ -dn_B = \nu_B d\xi \end{array} \text{ e } \begin{array}{l} dn_C = \nu_C d\xi \\ dn_D = \nu_D d\xi \end{array}$$

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

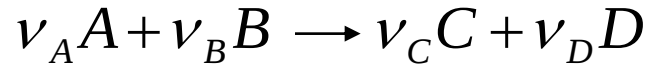
In generale, se la reazione avanza di $d\xi$ si avrà una corrispondente variazione delle moli di tutti i suoi componenti e in corrispondenza si avrà una variazione della G del sistema

bisogna collegare
che $dn_i = \pm \nu_i d\xi$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{a } d\xi \text{ considerando}$$

La seguente trattazione dimostra qual è la composizione della miscela reattiva quando viene raggiunto l'equilibrio
TD : $dG=0$

Variazione di G con il grado di avanzamento



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

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

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

Durante la reazione $d\xi$ varia al variare della composizione e di conseguenza varia G .

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

All'equilibrio

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

condizione di equilibrio per miscele reattive a T, P costanti

È necessario esprimere la dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione delle specie chimiche presenti nella miscela reattiva.
Consideriamo il caso di una reazione in fase gassosa

Si consideri come primo esempio il caso della semplice reazione

$$A(g) \longrightarrow B(g)$$

A P,T costanti, la variazione infinitesima di G per questa reazione è

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

$$\left(\frac{dG_{T,p}}{d\xi} \right) = (\mu_B - \mu_A)$$

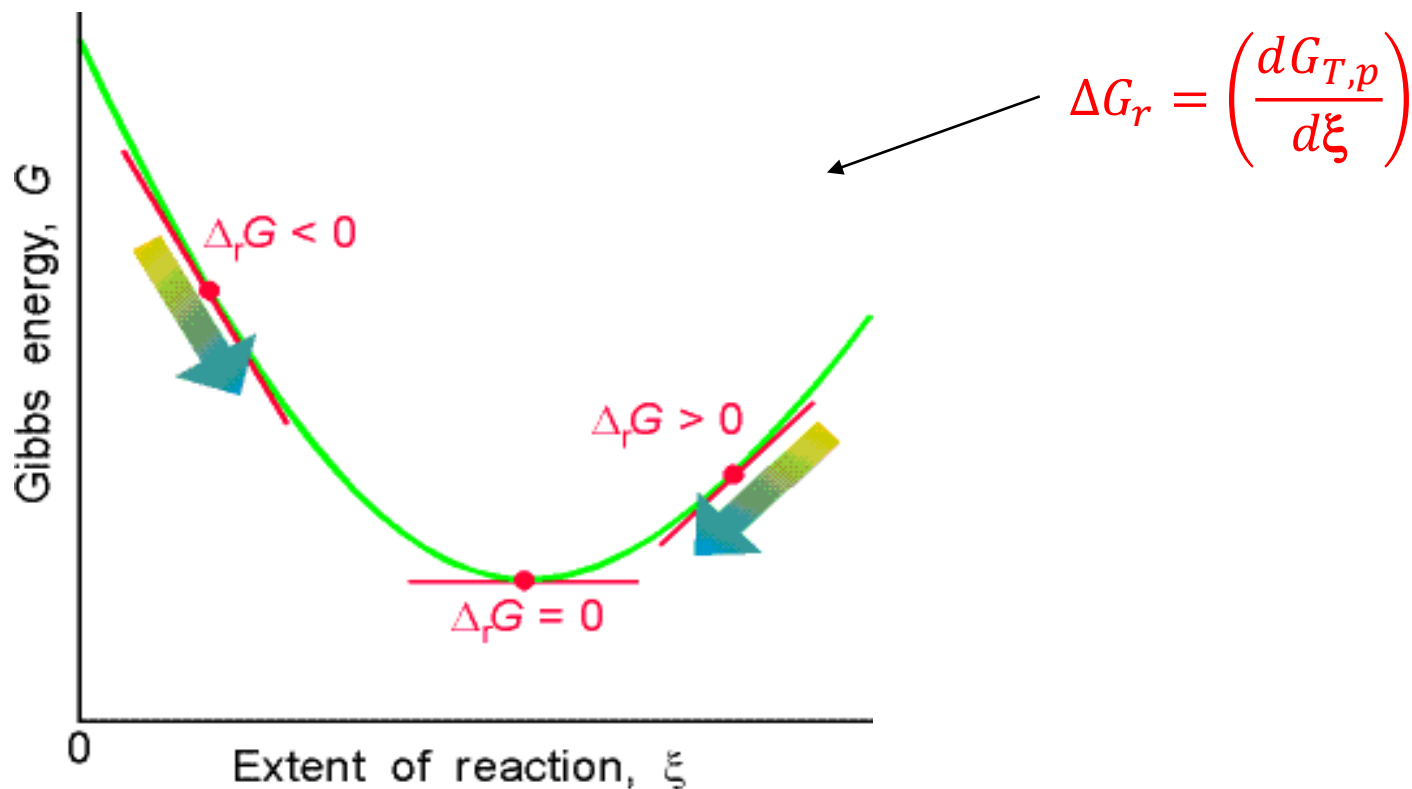

pendenza della curva G vs ξ $\left(\frac{dG_{T,p}}{d\xi} \right) \equiv \Delta G_r$
 ΔG_r è detta **energia di Gibbs di reazione**

$$\Delta G_r = (\mu_B - \mu_A)$$

ΔG_r viene quindi espressa come differenza tra i potenziali chimici di prodotti e reagenti

μ_A e μ_B variano al variare della composizione della miscela durante la reazione
quindi ΔG_r varia col procedere della reazione

Vediamo l'andamento di ΔG_r al variare di ξ che cambia man mano che la reazione procede



$\Delta G_r < 0$ la reazione procede spontaneamente da A a B con $\mu_A > \mu_B$

$\Delta G_r = 0$ condizione di equilibrio con $\mu_A = \mu_B$

$\Delta G_r > 0$ la reazione procede spontaneamente da B ad A con $\mu_A < \mu_B$

Se A e B sono due gas ideali, il potenziale chimico dipende dalla sua pressione parziale nella miscela secondo la relazione:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

Quindi per la reazione in fase gas $A(g) \rightarrow B(g)$, con A e B due gas ideali

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

Conviene porre $p_i = \frac{P_i}{P^0}$, con p_i **quantità adimensionale** che continuiamo a chiamare pressione parziale

Inoltre si pone $\mu_B^0 - \mu_A^0 = \Delta_r G^0$ con **$\Delta_r G^0$: energia di Gibbs standard di reazione** che rappresenta la variazione di G standard di una reazione chimica (differenza tra i potenziali chimici standard di P e R)

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right) \quad \frac{p_B}{p_A} = Q \quad \text{Con Q quoziente di reazione}$$

quindi
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q)$$

All'equilibrio $\Delta_r G = 0$ e $Q = K$,

con K costante di equilibrio della reazione


$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K) \qquad K = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{equilibrio}}$$

relazione tra la K di equilibrio e dati termodinamici (tabulati)

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

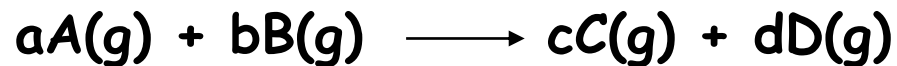
per la reazione $A \longrightarrow B$

$$K_P = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{equilibrio}} \longrightarrow K = \frac{p_B}{p_A} = \frac{P_A/P^\circ}{P_B/P^\circ}$$

K è adimensionale

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

Generalizziamo ad una generica reazione tra gas ideali



a, b, c e d coefficienti stechiometrici

Procedendo come nel caso precedente l'energia di Gibbs di reazione è

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_P$$

$$\text{con } \Delta_r G^\circ = c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ, \quad Q_P = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} \quad e \quad p_i = \frac{P_i}{P^0}$$

$$\text{All'equilibrio } \Delta_r G = 0 \quad e \quad Q = K_P \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln(K_P)$$

$$K_P = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

$$\text{Ricordando che } p_i = \frac{P_i}{P^0} \quad K_P = \frac{(P_C / P^\circ)^c (P_D / P^\circ)^d}{(P_A / P^\circ)^a (P_B / P^\circ)^b}$$

Riassumendo, la relazione fondamentale per l'equilibrio di una miscela reattiva

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

indica che :

- $\Delta_r G^\circ < 0$ implica $\ln K > 0$ cioè $K > 1$: all'equilibrio i prodotti sono favoriti rispetto ai reagenti
- $\Delta_r G^\circ > 0$ implica che $\ln K < 0$ cioè $K < 1$ all'equilibrio i reagenti sono più favoriti rispetto ai prodotti

$\Delta_r G^\circ$ può essere calcolato a partire dai valori tabulati delle energie di Gibbs standard di formazione di reagenti e prodotti.

Energia di Gibbs standard di reazione

L'energia di Gibbs standard di reazione ΔG°_r si definisce come la differenza tra l'energia di Gibbs molare standard dei prodotti e quella dei reagenti alla temperatura T della reazione

Come nel caso dell'entalpia standard di formazione (ΔH°_f) conviene definire un'energia di Gibbs standard di formazione ΔG°_f

ΔG°_f è l'energia di Gibbs standard relativa alla formazione di una mole di composto a partire dai suoi elementi costituenti nel loro stato di riferimento.

L'energia di Gibbs standard di formazione degli elementi considerati nei loro stati di riferimento è zero

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

Quindi l'energia di Gibbs standard di reazione ΔG°_r si può ottenere conoscendo le ΔG°_f di reagent e prodotti

$$\Delta G_r^0 = \sum_P \Delta G_f^0(P) \nu_P - \sum_R \Delta G_f^0(R) \nu_R$$

con ν_P e ν_R coefficienti stechiometrici di P ed R nella reazione considerata

Ad esempio per la reazione :

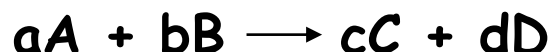


$$\Delta G^\circ_r = \Delta G^\circ_f(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta G^\circ_f(\text{CO}, \text{g}) - \frac{1}{2} \Delta G^\circ_f(\text{O}_2, \text{g}) =$$

$$= -394,4 \text{ kJ/mol} - (-137,2 \text{ kJ/mol}) - 0 = -257,2 \text{ kJ/mol}$$

Abbiamo derivato l'espressione $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ per R e P trattati come gas ideali. La relazione ha però una validità generale (indipendentemente da come viene espressa la concentrazione delle specie)

- Se abbiamo una reazione in soluzione



Si introduce una quantità adimensionale $C_i = \frac{c_i}{c^0}$ con c^0 concentrazione 1M standard

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_c \quad \text{con } Q_c \text{ quoziente di reazione} \quad Q_c = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

$$\boxed{\text{All'equilibrio}} \longrightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln(K_C)$$

$$K_c = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

La posizione dell'equilibrio varia al variare delle condizioni esterne, ad esempio T e P .

Ricordiamo che il **Principio di Le Chatelier** stabilisce che

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

Esaminiamo in modo quantitativo considerando l'effetto di T e di P sull'equilibrio

K_{eq} e Temperatura

Data una generica reazione $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

- Se la reazione è endotermica un aumento di temperatura favorisce i prodotti
- Se la reazione è esotermica un aumento di temperature favorisce i reagenti

Vediamo come si può valutare quantitativamente la risposta dell'equilibrio alle variazioni di T

all'equilibrio TD $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

$$\Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

Facciamo la derivata rispetto a T (**a P costante**)

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right)$$

$$\frac{d}{dT} \ln K = -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right)$$

Ricordiamo l'equazione di Gibbs-Helmholtz, a P cost

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

che può essere riscritta nella forma

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

Si ottiene

$$\frac{d}{dT} (\ln K) = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

equazione di Van't Hoff

con ΔH_r° entalpia standard di reazione

A P costante

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

Questa equazione può essere integrata tra due temperature T_1 e T_2 , riordinandola come

$$d \ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT \quad \longrightarrow \quad \int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

• sia $\Delta_r H^\circ < 0$ (reazione esotermica) $\Rightarrow$

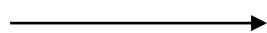
se T aumenta : $T_2 > T_1$ $\left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) > 0$ e quindi $(\ln K_2 - \ln K_1) < 0$ cioè K diminuisce :
 $K_2 < K_1$

• sia $\Delta_r H^\circ > 0$ (reazione endotermica) $\Rightarrow$

se T aumenta ($T_2 > T_1$) allora $(\ln K_2 - \ln K_1) > 0$ cioè K aumenta ($K_2 > K_1$)

Dipendenza dell'equilibrio da P

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

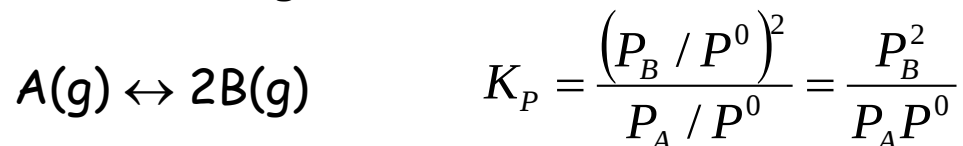


K dipende dal valore di ΔG°_r , definito alla pressione standard. ΔG°_r e quindi K sono pertanto valori indipendenti dalla P alla quale l'equilibrio si instaura



A T costante $\left(\frac{dK}{dP} \right) = 0$

Anche se K non dipende da P la **composizione di equilibrio** è sensibile alla variazione di P. Consideriamo la seguente reazione:



Se P aumenta la reazione tende a spostarsi verso i reagenti cioè nel verso della diminuzione di molecolarità. P_B diminuisce e P_A aumenta : K non varia , variano le p.parziali dei componenti, ma il loro rapporto non varia

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