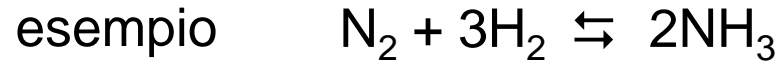


## Equilibrio chimico nella miscela reattiva (reazione chimica)

**Sistema** : miscela reattiva, formata da  $N$  specie chimiche diverse che reagiscono tra loro

**Processo** : reazione chimica tra le specie presenti nel sistema

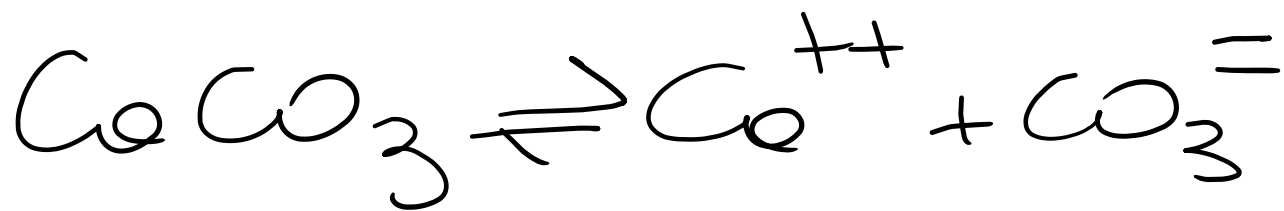
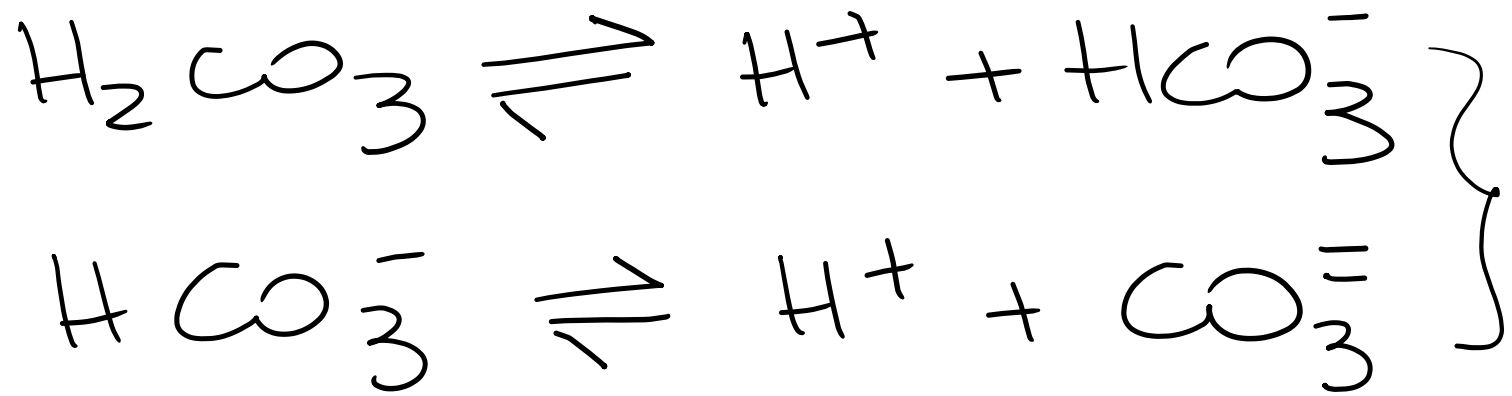
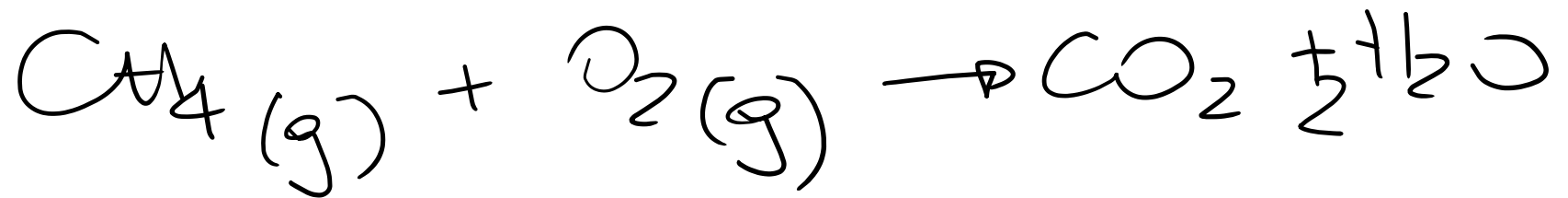
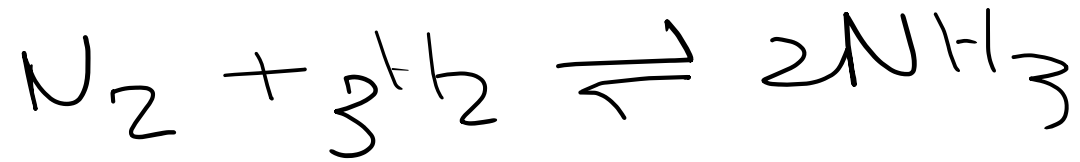


La reazione chimica è un **processo guidato dalla stechiometria** che fissa delle relazioni quantitative tra le moli di ciascun componente.

Vogliamo studiare come si determinano **le condizioni di spontaneità ed equilibrio Termodinamico** delle miscele reattive

Una reazione chimica è un processo che generalmente avviene in condizioni di  $T$  e  $P$  costanti

Ricordiamo che **la funzione di stato** la cui variazione indica la spontaneità e l'equilibrio di un processo che avviene a  $T$  e  $P$  costanti è **l'energia di Gibbs**



TIP  
cost

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

A, B

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\mu_i = \left( \frac{dG}{dn_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$dG < 0$$

$$\mu_A = \left( \frac{dG}{dn_A} \right)_{T, P, n_B}$$

$$dG = \cancel{V dP} - \cancel{S dT} + \sum_i \mu_i dn_i$$

La direzione di un processo spontaneo che avviene a P e T costanti è verso valori più bassi di energia di Gibbs.

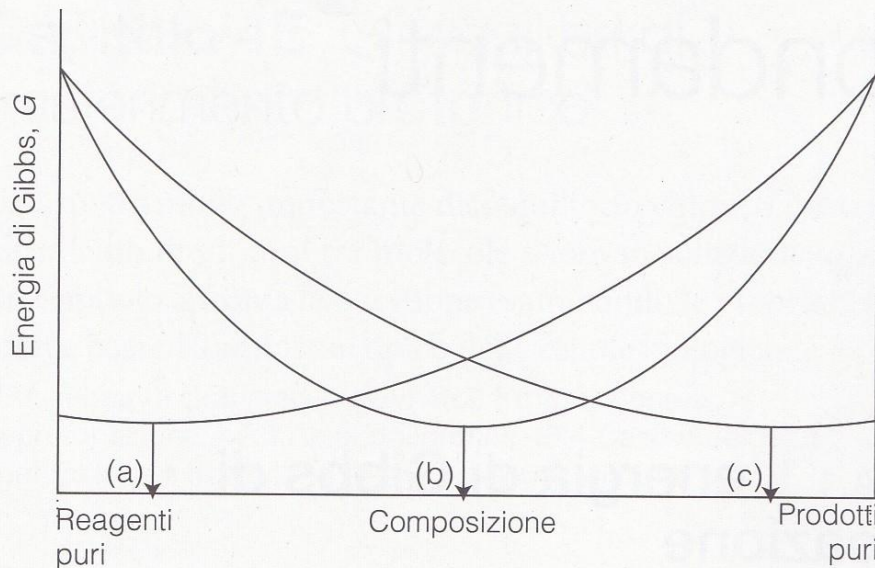
Per un processo spontaneo a T,P costanti :  $\Delta G < 0$

$$\Delta G = G_p - G_r$$

Per una reazione chimica che avviene a T e P costanti, **G varia con la composizione della miscela**



a T e P costanti, una miscela di reagenti tende a reagire per dare luogo a prodotti in modo che G diminuisca ( $\Delta G < 0$ ) fino a raggiungere il suo valore **MINIMO**: condizione di equilibrio chimico



c) G è minima quando si hanno solo P  $\Rightarrow$  la reazione va spontaneamente a completamento

a) G è minima in corrispondenza dei R  $\Rightarrow$  la reazione non procede spontaneamente da R a P

b) G è minima quando sono presenti sia R che P

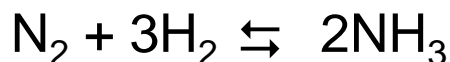
Vogliamo identificare la **composizione della miscela corrispondente al minimo di G** (condizione di equilibrio)

• Consideriamo una variazione infinitesima di G, dG.

A T, P costanti, dG dipende dalla composizione di una miscela secondo l'espressione:

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

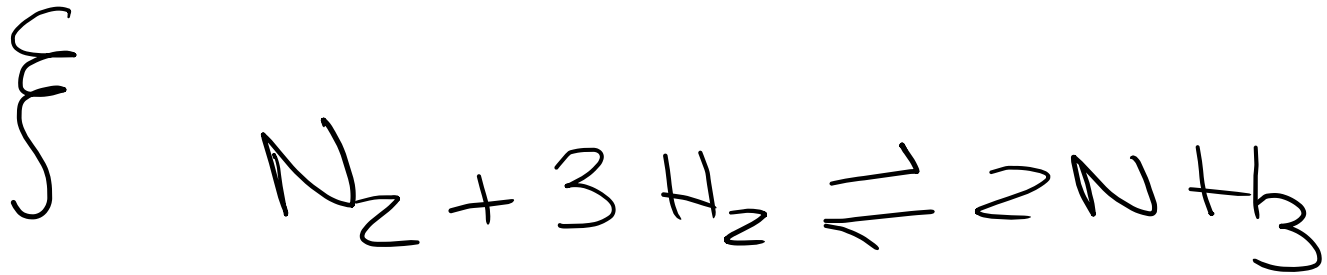
Ad esempio per la reazione:



$$dG = \mu_{\text{N}_2} dn_{\text{N}_2} + \mu_{\text{H}_2} dn_{\text{H}_2} + \mu_{\text{NH}_3} dn_{\text{NH}_3}$$

Durante una reazione chimica la composizione della miscela, cioè **le moli di R e P**, variano in modo vincolato dai coeff. stechiometrici: come si può tenere conto di questo?

• Si introduce una variabile unica, detta **grado di avanzamento della reazione**



$$-dm_{\text{N}_2} = d\xi \quad \leftarrow$$

$$-dm_{\text{H}_2} = 3d\xi \quad dm_i = \frac{d\xi}{\nu_i} \begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} \nu_i$$

$$dm_{\text{NH}_3} = 2d\xi$$

$$\Rightarrow d\xi = \frac{dm_i}{\nu_i}$$

$$d\xi = -dm_{\text{N}_2} = -\frac{1}{2}dm_{\text{H}_2} = +\frac{1}{2}dm_{\text{NH}_3}$$

• **Il grado di avanzamento della reazione,  $\xi$** , è una **variabile unica** che esprime la variazione delle moli di R e P vincolate dai coeff. stechiometrici **ed è così definita:**

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

**coefficiente stechiometrico del componente i**

$v_i < 0$  per i reagenti  
 $v_i > 0$  per i prodotti

$$dn_i = \pm v_i d\xi$$

Per la reazione  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$   $d\xi = -dn_{\text{N}_2} = -\frac{1}{3}dn_{\text{H}_2} = \frac{1}{2}dn_{\text{NH}_3}$

$$\Rightarrow -dn_{\text{N}_2} = d\xi ; -dn_{\text{H}_2} = 3d\xi \text{ e } dn_{\text{NH}_3} = 2d\xi$$

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

**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**

Per una generica reazione



$$\begin{aligned} -dn_A &= v_A d\xi & \text{e} & \quad dn_C = v_C d\xi \\ -dn_B &= v_B d\xi & & \quad dn_D = v_D d\xi \end{aligned}$$

Ricordando che G varia con dni secondo la relazione

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

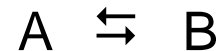
**Esprimiamo  $dn_i$  in funzione di  $d\xi$  e otteniamo**

$$dG = \sum_i \mu_i (\pm v_i) d\xi$$

**Questa espressione lega  $dG$  a  $d\xi$  : durante la reazione  $\xi$  varia al variare della composizione e di conseguenza varia G.**

**Introduciamo ora l'energia di Gibbs di reazione**

Consideriamo una semplice reazione in fase gas e applichiamo quanto abbiamo detto



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

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

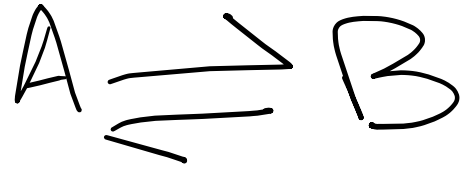
Possiamo dividere per  $d\xi$  a sinistra e a destra:

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

$\Delta G_r$  è detta energia di Gibbs di reazione

$\Delta G_r$  può essere espressa come differenza tra i potenziali chimici di prodotti e reagenti  $\Delta G_r = (\mu_B - \mu_A)$

$\mu_A$  e  $\mu_B$  variano al variare della composizione della miscela durante la reazione quindi  $\Delta G_r$  varia col procedere della reazione



$$dG = \mu_A dm_A + \mu_B dm_B$$

$$dG = \sum_i \mu_i dm_i \quad d\xi = \frac{dm_i}{\pm \nu_i}$$

$$dG = \sum_i (\pm \nu_i) \mu_i d\xi$$

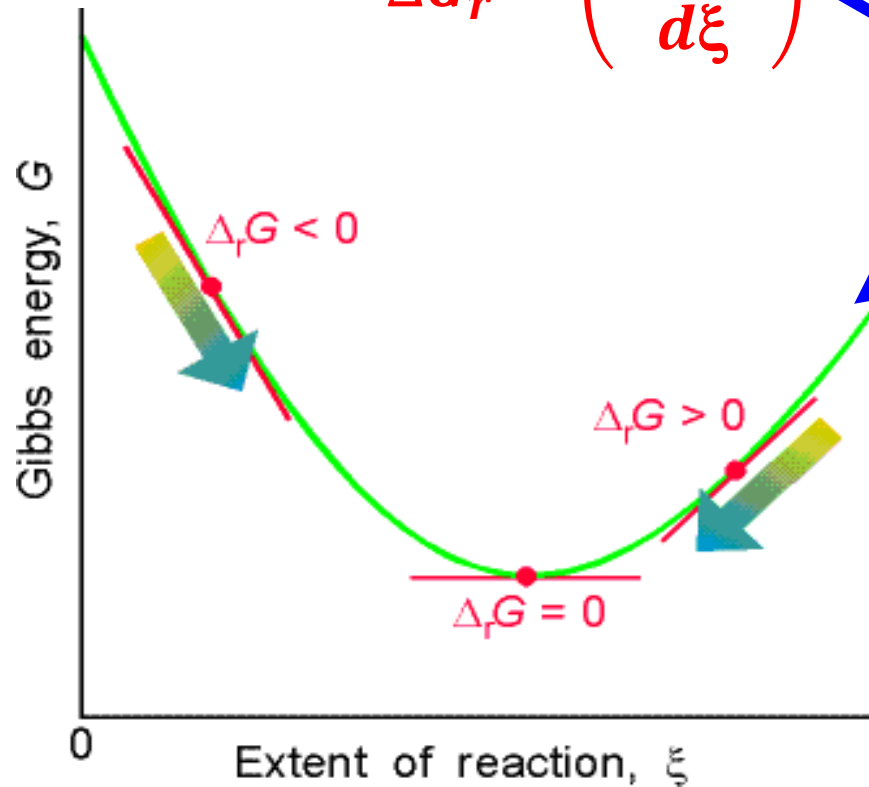
---

$$dG = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$$

per definizione  $\Delta G_r$  è la pendenza della curva dell'energia di Gibbs in funzione del grado di avanzamento della reazione

$$\Delta G_r = \left( \frac{dG_{T,p}}{d\xi} \right)$$

cioè  $\Delta G_r$  esprime la derivata della curva di G rispetto a  $\xi$  (composizione della miscela)



Si vede che  $\Delta G_r$  varia al variare di  $\xi$  cioè con il procedere della reazione

$\Delta G_r < 0$  la reazione procede spontaneamente da A a B

$\Delta G_r = 0$  condizione di equilibrio

$\Delta G_r > 0$  la reazione procede spontaneamente da B ad A

$\Delta G_r = 0$  : condizione di equilibrio

Quindi per la reazione  $A \rightleftharpoons B$  essendo  $\Delta G_r = (\mu_B - \mu_A)$

all'equilibrio sarà  $\Delta G_r = (\mu_B - \mu_A) = 0$  cioè  $\mu_B = \mu_A$

la composizione della miscela alla quale  $\Delta G_r = 0$  è la composizione di equilibrio che si raggiunge quando i potenziali chimici di A e B sono uguali

A questo punto possiamo esplicitare la dipendenza di  $\Delta G_r$  dalla quantità di reagenti e prodotti presenti all'equilibrio (composizione della miscela)

Ricordiamo che per un gas ideale in una miscela, il potenziale chimico dipende dalla pressione parziale del componente  $i$ -mo secondo la relazione:

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

Potenziale chimico del componente  $i$  puro alla  $P$  standard

$P_i$  Parziale del componente  $i$  nella miscela

$P^\circ$  standard (1 bar)

Quindi per la reazione in fase gas  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$

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

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

Inoltre si pone  $\mu_B^\circ - \mu_A^\circ = \Delta G_r^0$   **$\Delta G_r^0$  energia di Gibbs standard di reazione**

$\Delta G_r^0$  rappresenta la variazione di G standard di una reazione chimica  
(differenza tra i potenziali chimici standard di P e R)

Sostituendo si ottiene la seguente espressione per  $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left( \frac{p_B}{p_A} \right)$$

$\frac{p_B}{p_A} = Q$  Q viene detto **quoziente di reazione**

quindi

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

All'equilibrio  $\Delta_r G = 0$  e il quoziente di reazione  $Q$  assume un valore particolare denotato con **K, detta Costante di Equilibrio**

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K \quad K = \left( \frac{p_B}{p_A} \right)_{equilibrio}$$

All'equilibrio, il **rapporto tra le pressioni parziali** (concentrazioni) di prodotti e reagenti **ha un valore fisso espresso da K (Costante di Equilibrio, adimensionale)**. Possiamo riscrivere l'equazione sopra come:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad \longrightarrow \quad \text{Relazione fondamentale per l'equilibrio nelle reazioni chimiche}$$

per la reazione  $A \longrightarrow B$   $K_P = \left( \frac{p_B}{p_A} \right)_{equilibrio}$

- 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  $\Delta G^\circ_r > 0$

Ricordare che  $K = \frac{p_B}{p_A} = \frac{P_A/P^\circ}{P_B/P^\circ} \longrightarrow K$  è adimensionale

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

$$\Delta G_r = -\mathbf{a}\mu_A - \mathbf{b}\mu_B + \mathbf{c}\mu_C + \mathbf{d}\mu_D$$

Esplicitando i  $\mu_i$  e raccogliendo i  $\mu_i^\circ$  si ottiene la seguente espressione:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G_r^0 = \mathbf{c}\mu_C^\circ + \mathbf{d}\mu_D^\circ - \mathbf{a}\mu_A^\circ - \mathbf{b}\mu_B^\circ ,$$

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

$$\text{con } p_i = \frac{P_i}{P_0}$$

All'equilibrio  $\Delta_r G = 0$  e  $Q = K_p$  per cui si ottiene

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

$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} \quad \text{con } p_i \text{ pressioni di equilibrio}$$

Essendo  $p_i = \frac{P_i}{P^\circ}$  si ottiene  $K_p = \frac{(P_C / P^\circ)^c (P_D / P^\circ)^d}{(P_A / P^\circ)^a (P_B / P^\circ)^b}$  che è adimensionale

**La relazione fondamentale per l'equilibrio in una reazione chimica**

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

**lega la K di equilibrio ai dati termodinamici (espressi da  $\Delta G^\circ_r$ )**

**E' una relazione molto importante perché consente di calcolare K equilibrio di qualsiasi reazione a partire da dati termodinamici tabulati**

# Energia di Gibbs standard di reazione

L'energia di Gibbs standard di reazione  $\Delta G_r^\circ$ , si definisce come la differenza tra l'energia di Gibbs molare standard dei prodotti e quella dei reagenti alla temperatura T della reazione

$$\Delta G_r^0 = \sum_P v_P G_m^0(P) - \sum_R v_R G_m^0(R)$$

I valori delle  $G_m^0$  non sono noti, però si possono utilizzare le energie standard di formazione  $\Delta G_f^\circ$  come nel caso delle entalpie standard di formazione ( $\Delta H_f^\circ$ )

Si definisce  $\Delta G_f^\circ$  come 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

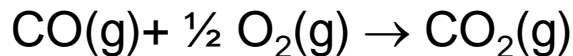
**Le en. di Gibbs standard di formazione sono tabulate (P=1bar, T 298K)  
per moltissime sostanze**

**Quindi l'energia di Gibbs standard di reazione  $\Delta G^\circ_r$  si può ottenere  
conoscendo le  $\Delta G^\circ_f$  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  $\nu_P$  e  $\nu_R$  coefficienti stechiometrici di P ed R nella reazione  
considerata**

Ad esempio  $\Delta G^\circ_r$  per la reazione :



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

Valori tabulati :  $\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2, \text{g}) = -394,4 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta G^\circ_f(\text{CO}, \text{g}) = -137,3 \text{ kJ/mol}$

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

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

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

**relazione tra la K di equilibrio e dati termodinamici (espressi da  $\Delta_r G^\circ$  e tabulati)**

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.

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 si considera una reazione in soluzione



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

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

**All'equilibrio**  $\longrightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln(K_c)$

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

## Risposta degli equilibri alle condizioni

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 quantitative, considerando l'effetto di T e di P sull'equilibrio**

## $K_{eq}$ e Temperatura

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

- 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**)

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

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

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  $\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta H_r^0}{T^2}$

**Sostituendo nell'equazione in alto per  $\frac{d}{dT} \ln K$  si ottiene**

$$\frac{d}{dT} (\ln K) = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad \text{equazione di Van't Hoff}$$

**con  $\Delta H_r^\circ$  entalpia standard di reazione**

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

Questa equazione può essere integrata tra due temperature  $T_1$  e  $T_2$ , per determinare  $K_{eq}$  ad una temperatura diversa.

Riordiniamo come:  $d \ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$  e integriamo tra due temperature  $T_1$  e  $T_2$

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT \quad \Rightarrow \quad \ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( -\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

- **sia  $\Delta_r H^\circ < 0$  (reazione esotermica)**

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

**cioè K diminuisce :  $K_2 < K_1$**

- **sia  $\Delta_r H^\circ > 0$  (reazione endotermica)**

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

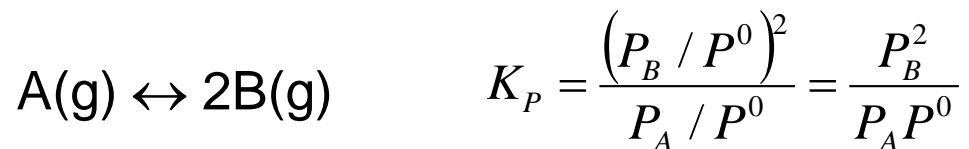
**cioè K aumenta ( $K_2 > K_1$ )**

## Dipendenza dell'equilibrio da P

$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$   $\longrightarrow$  K dipende dal valore di  $\Delta G^\circ_r$ , definito alla pressione standard.  $\Delta G^\circ_r$  e quindi K sono pertanto valori indipendenti dalla P alla quale l'equilibrio si instaura

**a T costante la  $K_{eq}$  non dipende da P**

Anche se il valore di 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  $\longrightarrow$  **un aumento di P sfavorisce la formazione di Prodotti**

se c'è una diminuzione di molecolarità da R a P  $\longrightarrow$  **un aumento di P favorisce la formazione di Prodotti**