

## EQUILIBRIO CHIMICO

La maggior parte delle reazioni chimiche viene condotta mescolando i reagenti in un appropriato recipiente e regolando la temperatura e la pressione fino all'ottenimento dei prodotti attesi. Una volta individuate le condizioni di reazione, la preoccupazione principale riguarda la resa della reazione. La posizione dell'equilibrio chimico corrisponde allo stato di equilibrio termodinamico di una miscela di reazioni. L'equilibrio chimico può essere spiegato a partire dal confronto con l'equilibrio di fase tra acqua liquida e il suo vapore acqueo. Il passaggio di molecole di acqua in questo equilibrio di fase può essere bidimensionale. La doppia freccia infatti mette in risalto la natura dinamica dell'equilibrio tra le due fasi. Una descrizione dinamica analoga si applica all'equilibrio chimico, in cui si formano o si rompono legami chimici quando si ha una trasformazione continua dei reagenti nei prodotti e viceversa. Quando le concentrazioni iniziali dei reagenti sono elevate, le collisioni tra le molecole portano alla formazione di molecole di prodotto. Quando le concentrazioni dei prodotti sono aumentate a sufficienza, inizia a realizzarsi la reazione inversa. Nello stato di equilibrio la velocità delle reazioni diretta e inversa sono uguali. *L'equilibrio chimico è la conseguenza di un equilibrio dinamico fra le reazioni diretta e inversa.* Quattro sono gli aspetti che caratterizzano lo stato di equilibrio:

1. Una volta raggiunto, non c'è alcuna evidenza macroscopica di cambiamento
2. Si raggiunge attraverso processi spontanei
3. Si manifesta con un bilanciamento dinamico tra processo diretto e inverso
4. È indipendente dalla direzione

Spesso si incontrano stati stazionari, in cui la concentrazione macroscopica delle varie sostanze non cambia nel tempo, sebbene il sistema non sia all'equilibrio.

### LEGGE EMPIRICA DI AZIONE DI MASSA

Indipendentemente dalle concentrazioni dei reagenti scelte all'inizio dell'esperimento, il valore del rapporto

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

calcolato all'equilibrio è sempre lo stesso. Questo rapporto è chiamato **costante di equilibrio empirica** della reazione e viene indicata con  $K_c$ . I risultati sono riassunti nella **legge di azione di massa** espressa da Guldberg e Waage. Il pedice C indica che la reazione ha luogo in soluzione e che la costante di equilibrio empirica  $K_c$  è stata calcolata dalla misurazione diretta delle concentrazioni di ciascuna specie all'equilibrio della reazione. Risultati simili si ottengono anche per reazioni che avvengono in fase gassosa nelle quali la quantità dei reagenti e dei prodotti nella miscela di reazione può essere misurata dalla loro pressione parziale  $P_x$ . Per reazioni in fase gassosa la legge empirica di azione di massa è uguale

$$\frac{(P_C)_{eq}^c (P_D)_{eq}^d}{(P_A)_{eq}^a (P_B)_{eq}^b} = K_p$$

Il valore numerico di  $K_c$  e  $K_p$  è una proprietà intrinseca della reazione chimica che fornisce un'informazione diretta sulla natura e sulla posizione dello stato di equilibrio della reazione.

Una molteplicità di equilibri avviene in sistemi eterogenei che coinvolgono solidi e liquidi, gas e specie disciolte. La procedura generale per scrivere la legge di azione di massa di queste reazioni più complesse è:

1. I gas compaiono nell'espressione di equilibrio come pressione parziale, misurate in atmosfere
2. Le specie disciolte compaiono come concentrazioni, in moli per litro
3. I solidi puri e liquidi puri non compaiono nell'espressione di equilibrio
4. Le pressioni parziali e le concentrazioni dei prodotti compaiono al numeratore, quelle dei reagenti al denominatore.

### DESCRIZIONE TERMODINAMICA DELLO STATO DI EQUILIBRIO

Se la reazione è spontanea e viene condotta a  $T$  e  $P$  costanti, la termodinamica richiede per tale processo  $\Delta G < 0$ .  $G$ , diminuisce sempre durante la reazione chimica spontanea. Quando una reazione è giunta all'equilibrio, allora il  $\Delta G = 0$ . La condizione di  $\Delta G = 0$  verrà usata per ottenere l'espressione della costante di equilibrio per reazioni in fase gassosa, in soluzione e per equilibri eterogenei

#### REAZIONI TRA GAS IDEALI

Se la pressione di un gas ideale viene fatta variare da  $P_1$  a  $P_2$  con  $T$  costante il  $\Delta G$  sarà:

$$\Delta G = nRT \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$$

Si assume per  $P_1$  il valore di 1 atm. Se si indica lo stato ad 1 atm come lo stato di riferimento del gas, la variazione dell'energia libera di Gibbs quando si porta il gas dallo stato di riferimento ad una qualsiasi pressione  $P$  è data da:

$$\Delta G = nRT \ln \left( \frac{P}{P_{ref}} \right) = nRT \ln P$$

Se le pressioni sono diverse da 1 atm, allora  $\Delta G$  deve essere calcolato mediante un processo a 3 stadi. Nel primo la pressione parziale del reagente passa dal suo valore iniziale alla pressione di riferimento  $P_{ref} = 1$  atm.

$$\Delta G_1 = 3RT \ln \left( \frac{P_{ref}}{P_{NO}} \right) = RT \ln \left( \frac{P_{ref}}{P_{NO}} \right)^3$$

Nel secondo stadio la reazione viene condotta con tutti i reagenti e i prodotti alle pressioni parziali  $P_{ref} = 1$  atm.

$$\Delta G_2 = \Delta G^\circ$$

Nel terzo stadio, le pressioni parziali dei prodotti variano da  $P_{ref} = 1$  atm a  $P_1$  e  $P_2$

$$\Delta G_3 = RT \ln \left( \frac{P_{N_2O}}{P_{ref}} \right) + RT \ln \left( \frac{P_{NO_2}}{P_{ref}} \right) = RT \ln \left[ \left( \frac{P_{N_2O}}{P_{ref}} \right) \left( \frac{P_{NO_2}}{P_{ref}} \right) \right]$$

Le variazioni di energia libera di Gibbs  $\Delta G$  per la reazione è la somma delle variazioni di energia libera per i tre stadi del percorso

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

Quando una reazione chimica è giunta all'equilibrio  $\Delta G = 0$  e  $Q$  diventa uguale a  $K$ . ponendo  $\Delta G = 0$  e sottraendo  $\Delta G^\circ$  da entrambi i lati dell'equazione si ottiene:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \left[ \frac{(P_{N_2O}/P_{ref})_{eq} (P_{NO_2}/P_{ref})_{eq}}{(P_{NO}/P_{ref})_{eq}^3} \right]$$

$\Delta G^\circ$  dipende solo dalla temperatura, la grandezza  $\Delta G^\circ/RT$  deve essere costante per ciascun valore di  $T$ . il rapporto delle pressioni parziali deve essere costante all'equilibrio per ciascun valore di  $T$ . Questo rapporto di pressioni parziali è indicato con  $K/T$  ed è chiamato costante di equilibrio termodinamico della reazione.

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

## REAZIONI DI SOLIDI E LIQUIDI PURI

L'**attività** rappresenta un modo appropriato per confrontare le proprietà di una sostanza in un generico stato termodinamico con le sue proprietà in un determinato stato di riferimento. Il concetto di attività nasce dalla dipendenza dell'energia libera di Gibbs con la pressione di una sostanza pura o dalla composizione di una soluzione, a prescindere dalla fase del sistema. La variazione di energia di Gibbs di un gas quando si passa dal suo stato di riferimento  $P_{ref}$  ad una pressione  $P$  è data da:

$$\Delta G = nRT \ln \left( \frac{P}{P_{ref}} \right) = nRT \ln P$$

Questa uguaglianza si usa solo quando la pressione  $P$  è espressa in atmosfere e  $P_{ref} = 1 \text{ atm}$ . L'attività è correlata alla pressione e alla concentrazione attraverso il coefficiente di attività. Il coefficiente di attività  $\gamma_i$  di una specie gassosa non ideale alla pressione  $P_i$  è definito dall'equazione:

$$a_i = \frac{\gamma_i P_i}{P_{ref}}$$

$\gamma_i$  assume il valore 1 per i gas ideali. L'attività di un gas ideale è il rapporto tra la sua pressione e la pressione di un definito stato di riferimento. Analogamente, il coefficiente di attività  $\gamma_i$  per un soluto  $i$  in una soluzione a concentrazione  $c_i$  è definito dall'equazione

$$a_i = \frac{\gamma_i c_i}{c_{ref}}$$

La costante di equilibrio termodinamico  $K$ , indipendentemente dalla fase di ogni prodotto e reagente è:

$$\left[ \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right]_{\text{eq}} = K$$

## LA DIREZIONE DELLO SPOSTAMENTO NELLE REAZIONI DI EQUILIBRIO

La legge di azione di massa è in grado di spiegare e prevedere la direzione in cui la reazione avverrà spontaneamente quando reagenti e prodotti sono inizialmente mescolati con pressioni parziali o concentrazioni arbitrarie. Questo richiede un concetto nuovo, il quoziente di reazione  $Q$  che è in relazione con la costante di equilibrio.

Il **quoziente di reazione**  $Q$  per una reazione generica in fase gassosa è:

$$Q = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

La differenza tra  $Q$  e  $K$  è sostanziale.  $K$  è determinata dai valori delle pressioni parziali di reagenti e prodotti all'equilibrio, ed ha un valore costante che dipende solo dalla temperatura.  $Q$  è funzione delle pressioni parziali in un certo istante e quindi varia nel tempo. Man mano che la reazione si avvicina all'equilibrio il valore di  $Q$  si avvicina a quello di  $K$ . Le pressioni parziali iniziali danno un quoziente di reazione iniziale  $Q_0$  il cui valore confrontato con quello di  $K$  determina il verso con cui la reazione procederà spontaneamente per raggiungere l'equilibrio. Se  $Q_0$  è minore di  $K$ ,  $Q$  deve aumentare nel tempo e quindi la reazione procede da sinistra verso destra. Se  $Q_0$  è maggiore di  $K$ , la reazione procederà da destra verso sinistra fino a quando  $Q$ , diminuendo diventa uguale a  $K$ .

Le reazioni possono essere classificate in endotermiche ed esotermiche. L'aumento di temperatura fa sì che la reazione proceda in modo tale da assorbire parte del calore addizionato. In una reazione endotermica l'equilibrio si sposta da sinistra verso destra. In una reazione esotermica si sposta da destra verso sinistra. La costante di equilibrio di una reazione endotermica aumenta all'aumentare della temperatura, mentre in quella esotermica diminuisce all'aumentare della temperatura.

## LA DIREZIONE DELLO SPOSTAMENTO NELLE REAZIONI DI EQUILIBRIO

Quando  $K \gg 1$  la reazione è molto spostata verso i prodotti, quando  $K \ll 1$  la reazione è spostata di poco dal punto di partenza. L'espressione che lega la variazione di energia libera di Gibbs standard con la costante di equilibrio può essere scritta come:

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$K$  è grande se  $\Delta S^\circ$  è positivo e grande, e  $\Delta H^\circ$  è negativo e grande. Se  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  hanno lo stesso segno il valore di  $K$  sarà un compromesso tra un effetto che fa aumentare  $K$  ed un altro che la fa diminuire. La direzione in cui la reazione avviene spontaneamente è quella in cui  $\Delta G < 0$ . Se la condizione iniziale è a sinistra dello stato di equilibrio si formeranno prodotti a spese dei

reagenti. Se è a destra parte dei prodotti sarà riconvertita in reagenti. Il  $\Delta G$  per la reazione generica in fase gassosa può essere scritto come:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[ \frac{(P_C/P_{\text{ref}})^c (P_D/P_{\text{ref}})^d}{(P_A/P_{\text{ref}})^a (P_B/P_{\text{ref}})^b} \right]$$

All'equilibrio  $\Delta G=0$  e la combinazione delle pressioni parziali corrisponde a K. Questa combinazione di pressioni parziali è il quoziente di reazione Q.

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q = -RT \ln K + RT \ln Q \\ &= RT \ln (Q/K) \end{aligned}$$

Q è minore di K,  $\Delta G < 0$  e la reazione procede spontaneamente nel senso in cui è scritta, cioè da sinistra verso destra. Se Q è maggiore di K, allora  $\Delta G > 0$  ed è la reazione inversa.

Il principio di Le Chatelier rappresenta un modo qualitativo per descrivere la stabilità degli stati di equilibrio in seguito a cambiamenti di concentrazione, pressione e temperatura. Se  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  sono indipendenti dalla temperatura, allora la dipendenza di K alla temperatura è racchiusa nei termini contenuti esplicitamente T e può essere usata per determinare i valori di K a due diverse temperature.

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Siano  $K_1$  e  $K_2$  le costanti di equilibrio per una reazione alle temperature  $T_1$  e  $T_2$  allora:

$$\begin{aligned} \ln K_2 &= -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \\ \ln K_1 &= -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \end{aligned}$$

Sottraendo la seconda equazione alla prima si ottiene:

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

Questa relazione è nota come **equazione di van't Hoff**. Dati  $\Delta H^\circ$  e K ad una certa temperatura, si può usare questa equazione per calcolare K ad un'altra temperatura, con l'approssimazione che  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  siano costanti in quell'intervallo di temperatura. Alternativamente essa si può usare per calcolare il  $\Delta H^\circ$  se sono noti i valori di K a più temperature. Se  $\Delta H^\circ$  è negativo allora un aumento di temperatura fa diminuire la K, se  $\Delta H^\circ$  è positivo un aumento di temperatura fa aumentare il valore di K.

Si può calcolare la pressione di vapore a qualsiasi temperatura, conoscendo il suo valore ad un'altra temperatura e il valore dell'entalpia di evaporazione. L'equazione diventa quindi:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right]$$

In cui P rappresenta la pressione di vapore alla temperatura T espressa in atmosfere.

