

# **Chimica Fisica**

## Laurea Triennale

### Biologia molecolare



### **L'equilibrio chimico**

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche

Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

Tel. 0498275140

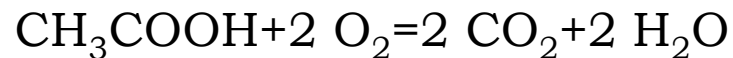
E-mail [laura.orian@unipd.it](mailto:laura.orian@unipd.it)



Una **reazione chimica** è una trasformazione della materia che avviene senza variazioni misurabili di massa, in cui uno o più **reagenti** iniziali modificano la loro struttura e composizione originaria per generare i **prodotti** attraverso la formazione o la rottura dei cosiddetti legami chimici.

Data una reazione chimica è possibile definire una variabile unica detta *grado di avanzamento della reazione* tenendo conto della stechiometria della reazione.

Ad esempio:



$$d\xi = -dn_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -dn_{\text{O}_2}/2 = dn_{\text{CO}_2}/2 = dn_{\text{H}_2\text{O}}/2$$

# Equilibrio chimico

- Il punto di partenza per la determinazione dell'equilibrio chimico è una funzione di stato che assuma un valore estremo nelle condizioni di operazione, una volta che il sistema reattivo sia in equilibrio termodinamico.
- **Poichè le condizioni di lavoro normali in un laboratorio sono a temperatura e pressione costante, si considera come funzione indicatrice l'energia libera di Gibbs.**

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\begin{aligned} dG &= \cancel{-SdT} + PdV + \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}} dn_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \mu_{\text{O}_2} dn_{\text{O}_2} + \\ &\quad + \mu_{\text{CO}_2} dn_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{H}_2\text{O}} dn_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= -\mu_{\text{CH}_3\text{COOH}} d\xi - 2\mu_{\text{O}_2} d\xi + 2\mu_{\text{CO}_2} d\xi + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} d\xi \\ &= (-\mu_{\text{CH}_3\text{COOH}} - 2\mu_{\text{O}_2} + 2\mu_{\text{CO}_2} + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}) d\xi = 0 \end{aligned}$$

Energia libera di reazione

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^M \nu_i \mu_i$$

L'energia libera di reazione è la derivata dell'energia libera di Gibbs rispetto al grado di avanzamento della reazione.

A P e T costanti una reazione è all'*equilibrio* solo se  $\Delta_r G=0$ .

Free Energy versus Extent of Reaction: Understanding the Difference between  $\Delta G$  and  $\partial G/\partial \xi$

**Richard S. Treptow**

**Chicago State University, Chicago, IL 60628**

***J. Chem. Educ.*, 1996, 73 (1), p 51**

**DOI: 10.1021/ed073p51**

- Le reazioni chimiche si portano ad uno stato di *equilibrio dinamico* in cui sono presenti sia i reagenti che i prodotti, ma complessivamente non c'è più tendenza a variazioni di composizione.
- La termodinamica consente di valutare il *verso spontaneo di una reazione chimica* e la *composizione all'equilibrio*, tuttavia fattori cinetici possono modificare significativamente le previsioni.
- A temperatura e pressione costanti la direzione spontanea è *verso valori minimi della funzione di Gibbs*.

## Modelli termodinamici

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \chi_i$$

Gas perfetto puro

Miscela gassosa perfetta

Soluzione ideale

$\mu^0, \mu_i^0$  sono  $f(T)$

$\mu_i^*$  e'  $f(P, T)$

## Equilibri di reazione in fase gassosa



$$dn_A = -d\xi$$

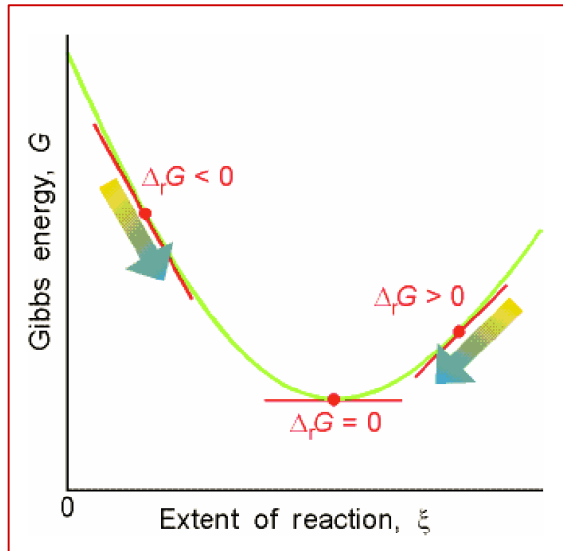
$$dn_B = d\xi$$

A T e P costanti:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B, \text{ ovvero } \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \mu_B - \mu_A$$

Poiché  $\mu_i$  dipendono dalla composizione, la ‘pendenza’ di G cambia al procedere della reazione. In particolare si ha che:

- $\mu_A > \mu_B$  La reazione procede da sin. verso dx.  
 $\mu_A < \mu_B$  La reazione procede da dx. verso sin.  
 $\mu_A = \mu_B$  La reazione è all'equilibrio.



$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\text{reaz}} &= \mu_B - \mu_A = \\
 &= \mu_B^\circ + RT \ln \frac{P_B}{P^\circ} - \mu_A^\circ - RT \ln \frac{P_A}{P^\circ} = \\
 &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_B}{P_A}
 \end{aligned}$$

Il rapporto  $P_B/P_A$  viene detto quoziente di reazione e spesso indicato con Q. All'equilibrio  $Q=K_p$ ; quindi:

$$RT \ln K_p = -\Delta G^\circ$$



Si dimostra che per una generica reazione



$$Q = \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3} \quad \Delta G^\circ = \sum_j \nu_j \mu_j^\circ$$

Tuttavia, dal momento che i coefficienti di attività sono pressochè unitari la costante di equilibrio viene comunemente espressa in funzione delle concentrazioni.

**•Dipendenza di K dalla pressione P**

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

...questo non significa che la composizione del sistema è indipendente da P!

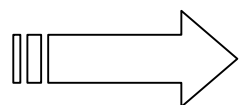
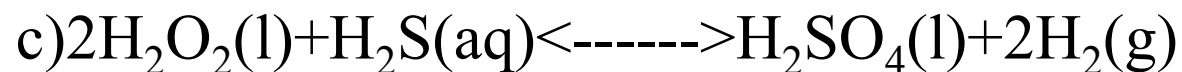
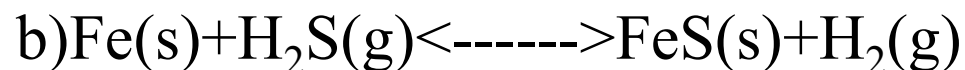
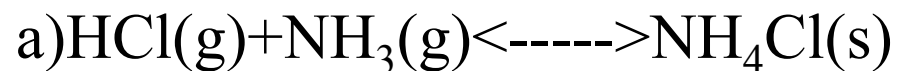
**•Dipendenza di K dalla temperatura T**

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Eq. Di Van't'Hoff



Quali delle seguenti reazioni hanno  $K_p > 1$ ? Si utilizzino i seguenti dati:  $\Delta G^\circ_f(\text{HCl}, \text{g}) = -95.30 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ_f(\text{NH}_3, \text{g}) = -16.45 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ_f(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = -202.87 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) = -33.56 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ_f(\text{FeS}, \text{s}) = -100.4 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = -120.35 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{S}, \text{aq}) = -27.83 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{l}) = -690.0 \text{ KJ mol}^{-1}$



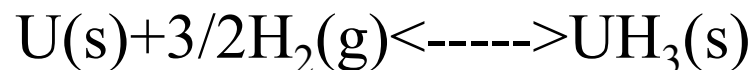
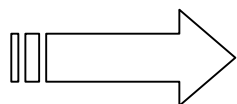
a)  $\Delta G^\circ = -91.12 \text{ KJ mol}^{-1} \quad K_p > 1$

b)  $\Delta G^\circ = -66.8 \text{ KJ mol}^{-1} \quad K_p > 1$

c)  $\Delta G^\circ = -421.47 \text{ KJ mol}^{-1} \quad K_p > 1$



La pressione di equilibrio di  $\text{H}_2(\text{g})$  sull'uranio solido e idruro di uranio a 500 K è 1.04 Torr. Calcolare  $\Delta G^\circ$  di formazione di  $\text{UH}_3$  solido a 500 K.



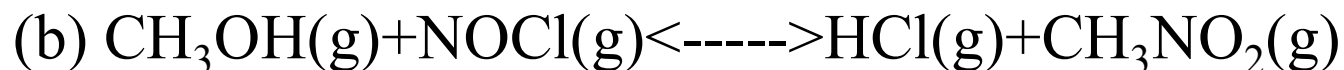
$$\ln K = \ln\left(P/P^\circ\right)^{-3/2} = -\frac{3}{2} \ln \frac{P}{P^\circ}$$

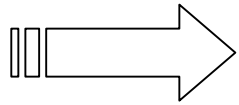
$$P^\circ = 1\text{bar} = 750\text{Torr}$$

$$\Delta G = -RT \ln K = -41\text{KJ mol}^{-1}$$



Calcolare la variazione percentuale nella costante di equilibrio delle seguenti reazioni quando la pressione totale aumenta da 1.0 a 2.0 bar e la temperatura rimane costante:





(a)

$$K = \frac{\left(\frac{P_{CO_2}}{P^\circ}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{P_{H_2CO}}{P^\circ}\right)} = \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{H_2CO}} \frac{1}{P^\circ} = \frac{\chi_{CO_2}\chi_{H_2}}{\chi_{H_2CO}} \frac{P}{P^\circ}$$

Se la pressione raddoppia la reazione si sposta a sinistra e la  $K_x$  dimezza.

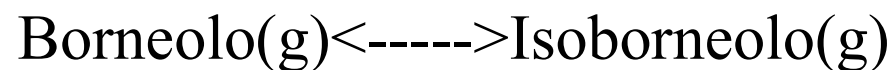
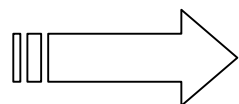
(b)

$$K = \frac{\left(\frac{P_{HCl}}{P^\circ}\right)\left(\frac{P_{CH_3NO_2}}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{P_{CH_3OH}}{P^\circ}\right)\left(\frac{P_{NOCl}}{P^\circ}\right)} = \frac{P_{HCl}P_{CH_3NO_2}}{P_{CH_3OH}P_{NOCl}} = \frac{\chi_{HCl}\chi_{CH_3NO_2}}{\chi_{CH_3OH}\chi_{NOCl}}$$

Se la pressione varia non c'è nessun effetto sulla reazione.



La costante di equilibrio per l'isomerizzazione in fase gas del borneolo a isoborneolo a 503 K è 0.106. Viene preparata una miscela con 7.50 g di borneolo e 14.0 g di isoborneolo, in un recipiente di 5.0 l alla temperatura di 503 K. Calcolare le quantità dei componenti una volta che si è instaurato l'equilibrio.



$$K = \frac{\left( \frac{P_{isoborn}}{P^\circ} \right)}{\left( \frac{P_{born}}{P^\circ} \right)} = \frac{\chi_{isoborn}}{\chi_{born}} = \frac{1 - \chi_{born}}{\chi_{born}}$$

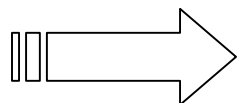
$$\chi_{born} = \frac{1}{1 + K} = 0.904 \quad \chi_{isoborn} = 0.096$$

Inizialmente, dal momento che borneolo e isoborneolo hanno lo stesso peso molecolare, il numero totale di moli è  $n_{TOT}=21.50/PM$ .  
All'equilibrio la massa totale è la stessa, ma le masse dei due componenti sono diverse:

$$m_{born} = 0.904 \times 21.50 = 19.4 \text{ g} \quad m_{isoborn} = 21.50 - 19.4 = 2.1 \text{ g}$$



Calcolare la costante di equilibrio per la reazione:  
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$
  
a 298 K sapendo che  $\Delta G^\circ = -16.5 \text{ KJ mol}^{-1}$ .



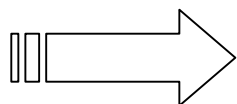
$$\Delta G^\circ = 2\Delta G^\circ_{NH_3} = -33 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$K_p = \exp(-\Delta G^\circ / RT) = 6.0 \times 10^5$$



Quanto vale  $\Delta H^\circ$  di una reazione per la quale  $K$  raddoppia o dimezza quando  $T$  aumenta di 10 K a 298 K?



Si applica la legge di Van't'Hoff.

$$\ln \frac{K'}{K} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

$$\Delta H^\circ = \frac{R \ln(K'/K)}{\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)} = 76x \ln \frac{K'}{K}$$

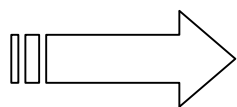
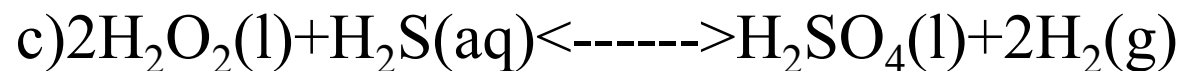
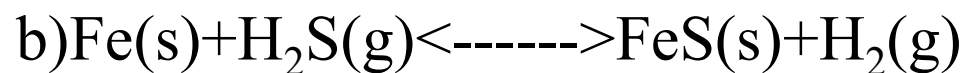
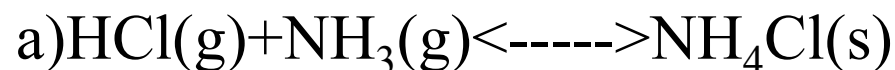
$$a) \frac{K'}{K} = 2 \quad \Delta H^\circ = 53 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$b) \frac{K'}{K} = \frac{1}{2} \quad \Delta H^\circ = -53 \text{ KJ mol}^{-1}$$



Quali reazioni sono favorite da un aumento di temperatura a pressione costante? Si utilizzino i seguenti dati:

$\Delta H^\circ_f(\text{HCl}, \text{g}) = -92.31 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ_f(\text{NH}_3, \text{g}) = -46.11 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\circ_f(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = -314.43 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) = -20.63 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\circ_f(\text{FeS}, \text{s}) = -100.0 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = -187.78 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{S}, \text{aq}) = -39.7 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{l}) = -813.99 \text{ KJ mol}^{-1}$



Bisogna calcolare i  $\Delta H^\circ$  che risultano:

a)  $-176.01 \text{ KJ mol}^{-1}$

b)  $-79.4 \text{ KJ mol}^{-1}$

c)  $-398.73 \text{ KJ mol}^{-1}$

Le tre reazioni sono esotermiche: un aumento di temperatura sposta l'equilibrio a sinistra (principio di Le Chatelier)