

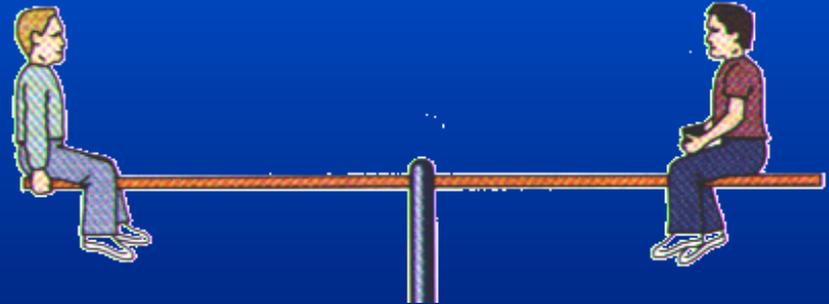


# Universita' degli Studi dell'Insubria

Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e  
Chimica Industriale

---

## Termodinamica Chimica



**Equilibrio Chimico**

dario.bressanini@uninsubria.it

<http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini>

# **Potenziale Chimico**



# Il Potenziale Chimico

---

- Il potenziale chimico è

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

- Per una sostanza pura

$$\mu = G_m$$

- Per un gas ideale

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(p)$$

# Reazioni di Equilibrio



# Equilibrio $A \rightleftharpoons B$

---



- Nessuna reazione va a completamento
- Tutte le reazioni raggiungono un **equilibrio**
- All'equilibrio la velocità con cui **B** si trasforma in **A** è identica alla velocità con cui **A** si trasforma in **B**

Qual'è la composizione all'Equilibrio?



# Equilibrio $A \rightleftharpoons B$

---

- Consideriamo separatamente le due reazioni



- Calcolando i  $\Delta_r G$  (uno l'opposto dell'altro) possiamo stabilire quale delle due è spontanea
- Supponiamo che la prima reazione sia spontanea
  - $\Delta_r G = G_{B,m} - G_{A,m} = \mu_B - \mu_A < 0$
- Allora la seconda non lo è. Come è possibile che avvenga e che si instauri un equilibrio?



# Grado di Avanzamento

---

- Consideriamo ancora la reazione  $A \rightarrow B$
- Supponiamo che una quantità infinitesima  $d\xi$  di  $A$  si trasformi in  $B$
- Allora
  - $dn_A = -d\xi$  (negativo perché si consuma)
  - $dn_B = d\xi$  (positivo perché si crea)
- $\xi$  è il **grado di avanzamento** della reazione (e si misura ovviamente in moli)



# dG

- Calcoliamo ora la variazione infinitesima di energia di Gibbs, tenendo conto che ora  $G$  è anche funzione della composizione

$$dG(T, p, n_A, n_B) =$$

$$\cancel{\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right) dp} + \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right) dn_A + \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right) dn_B$$

$p$  e  $T$  costanti

$\mu_A$                        $\mu_B$



# Grado di Avanzamento e $dG$

- A pressione e Temperatura costanti, la variazione infinitesima di  $G$  è

$$dG_{T,p} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

- Sostituendo  $dn_A = -d\xi$  e  $dn_B = d\xi$

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



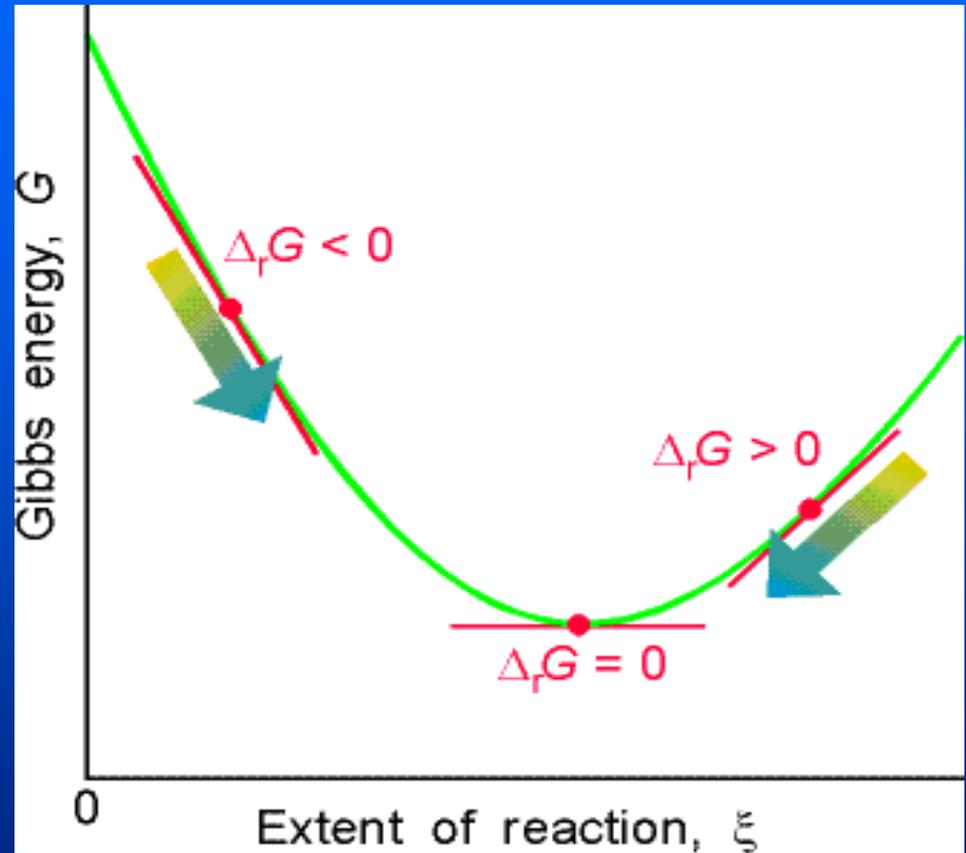
$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = (\mu_B - \mu_A) = \Delta_r G$$



# Condizione di Equilibrio

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r G$$

- Il  $\Delta_r G$  rappresenta la pendenza della curva di  $G$  all'avanzare della reazione
- L'equilibrio si raggiunge quando  $\Delta_r G = 0$



$$\Delta_r G = 0 = \mu_B - \mu_A \quad \longleftrightarrow \quad \mu_B = \mu_A$$



# Condizione di Equilibrio

---

$$\mu_B = \mu_A$$

- Tenendo conto che il potenziale chimico dipende dalla **composizione**, dalla **pressione** e dalla **temperatura**, possiamo calcolare la composizione all'equilibrio
- $\Delta_r G > 0$  reazione **Endoergonica**
- $\Delta_r G < 0$  reazione **Esoergonica**



# Equilibrio di gas Ideali

---

- Consideriamo un equilibrio tra due gas ideali
- Per un gas ideale (con  $p = p/p^\circ$ )  $\mu = \mu^\circ + RT \ln(p)$

$$\begin{aligned}\Delta_r G &\equiv \mu_B - \mu_A \\ &= \mu_B^\circ + RT \ln(p_B) - \mu_A^\circ - RT \ln(p_A)\end{aligned}$$

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



# Equilibrio di gas Ideali

- Definiamo il Quoziente di Reazione  $Q$

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

- All'equilibrio  $\Delta_r G = 0$  e  $K = Q_{\text{equilibrio}}$

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

**K**



# Costante di Equilibrio

- All'equilibrio, il rapporto tra le pressioni ha un valore fisso, denominato  $K$  (Costante di Equilibrio)

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

$$K = \left( \frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{equilibrio}}$$

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

- Abbiamo derivato questa espressione per dei gas ideali. Tuttavia, ha una validità generale.



# Costante di Equilibrio Termodinamica

---

$$K = \left( \frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{equilibrio}}$$

- K è la **Costante di Equilibrio Termodinamica**
- K è un **numero puro**, senza dimensioni
- **$K < 1$**  : reagenti favoriti
- **$K > 1$**  : prodotti favoriti



# Reazioni tra Gas Ideali

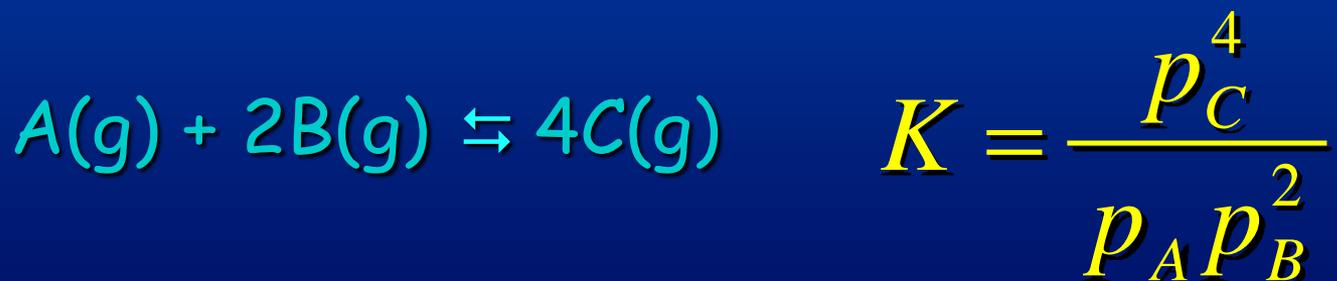
---

- Generalizziamo la reazione tra gas Ideali



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

$p_x$  = Pressione parziale di x all'equilibrio





# Reazioni Generiche

---

- Se abbiamo una soluzione, o un gas reale, il potenziale chimico non è più esprimibile con

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(p)$$

Che Fare?



# Reazioni Generiche

---

- Il potenziale Chimico è una funzione di stato, ma per un gas reale o un soluto, non ne conosciamo l'espressione analitica.
- Per un gas reale o un soluto, definiamo la **attività**  $a$  come quella grandezza che rende esatta l'espressione

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(a)$$

- Per un gas reale, l'attività si chiama **fugacità**  $f$



# Attività e Fugacità

---

- Per un gas reale:  
Se la pressione tende a zero, l'attività (fugacità  $f$ ) tende alla pressione
- Per un soluto:  
Se la concentrazione tende a zero, l'attività tende alla concentrazione
- D'ora in poi approssimeremo le attività con pressioni o concentrazioni.



# Costante di Equilibrio

- Consideriamo la sintesi dell'Ammoniaca



- La costante di equilibrio termodinamica è

$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} = \frac{(f_{\text{NH}_3} / p^\circ)^2}{(f_{\text{N}_2} / p^\circ)(f_{\text{H}_2} / p^\circ)^3}$$

$$K = \frac{f_{\text{NH}_3}^2}{f_{\text{N}_2} f_{\text{H}_2}^3} (p^\circ)^2$$



# Costante di Equilibrio

---

- Se approssimiamo le fugacità con le pressioni

$$K \cong \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} (p^\circ)^2$$

- A volte la costante approssimata con le pressioni viene chiamata  $K_p$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$



# Equilibrio e concentrazioni

- Consideriamo la reazione



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}}$$

- Riscriviamola usando le concentrazioni

- $p = nRT/V = [ ] RT$

$$K_p = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} RT = K_c RT$$



# Quoziente di Reazione

---

- Per una reazione in soluzione



Quoziente di Reazione  $Q_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

Definito per un sistema non necessariamente all'equilibrio

*All'equilibrio:*  $Q_c = K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$



# Esercizio



- Inizialmente abbiamo 0.060 mol di  $\text{SO}_3$  in 1.0  $\ell$  a 1000 K; all'equilibrio troviamo che il 36.7% della  $\text{SO}_3$  e' dissociata. Calcolare la  $K_c$

## Soluzione:

- Chiamiamo  $x$  la concentrazione (in moli/ $\ell$ ) di  $\text{O}_2$  all'equilibrio
- La concentrazione di  $\text{SO}_2$  all'equilibrio e'  $2x$
- Costruiamo una tabellina ...



# Esercizio



## Concentrazioni:

Iniziali :	0.060	0	0
Equilibrio :	$0.060 - 2x$	$2x$	$x$
Valori :	0.038	0.022	0.011

Calcolo di  $2x$ :

$$36.7\% \text{ di } \text{SO}_3 = 2x = 0.060 \times 36.7/100 = 0.022 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{[0.022]^2[0.011]}{[0.038]^2} = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

# **Principio di Le Chatelier**



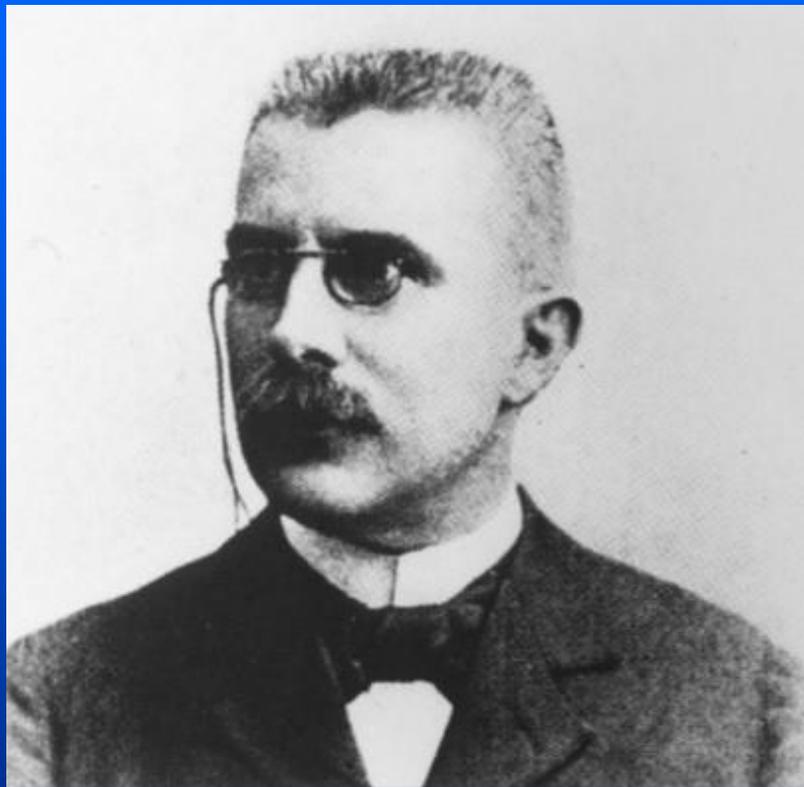
# Perturbando l'Equilibrio

---

- Supponiamo di avere un sistema all'equilibrio
- Disturbiamo ora l'equilibrio
  - Aggiungendo o sottraendo reagenti e/o prodotti
  - Variando le dimensioni del contenitore
  - Variando la pressione
  - Variando la Temperatura
- Come reagisce il sistema?



# Principio di Le Chatelier



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

- Si puo' razionalizzare considerando l'espressione della costante di equilibrio e di come varia cambiando  $p$  e  $T$

*Henri Le Chatelier (1850 - 1936)*

# **$K_{eq}$ e Pressione**



# Variazioni di Pressione

- La costante di equilibrio  $e'$  è definita ad una singola pressione standard

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

- Questo significa che la  $K_{eq}$  non varia al variare della pressione

$$\left( \frac{\partial K_{eq}}{\partial p} \right)_T = 0$$

- Questo però **NON** significa che la composizione all'equilibrio rimane invariata!



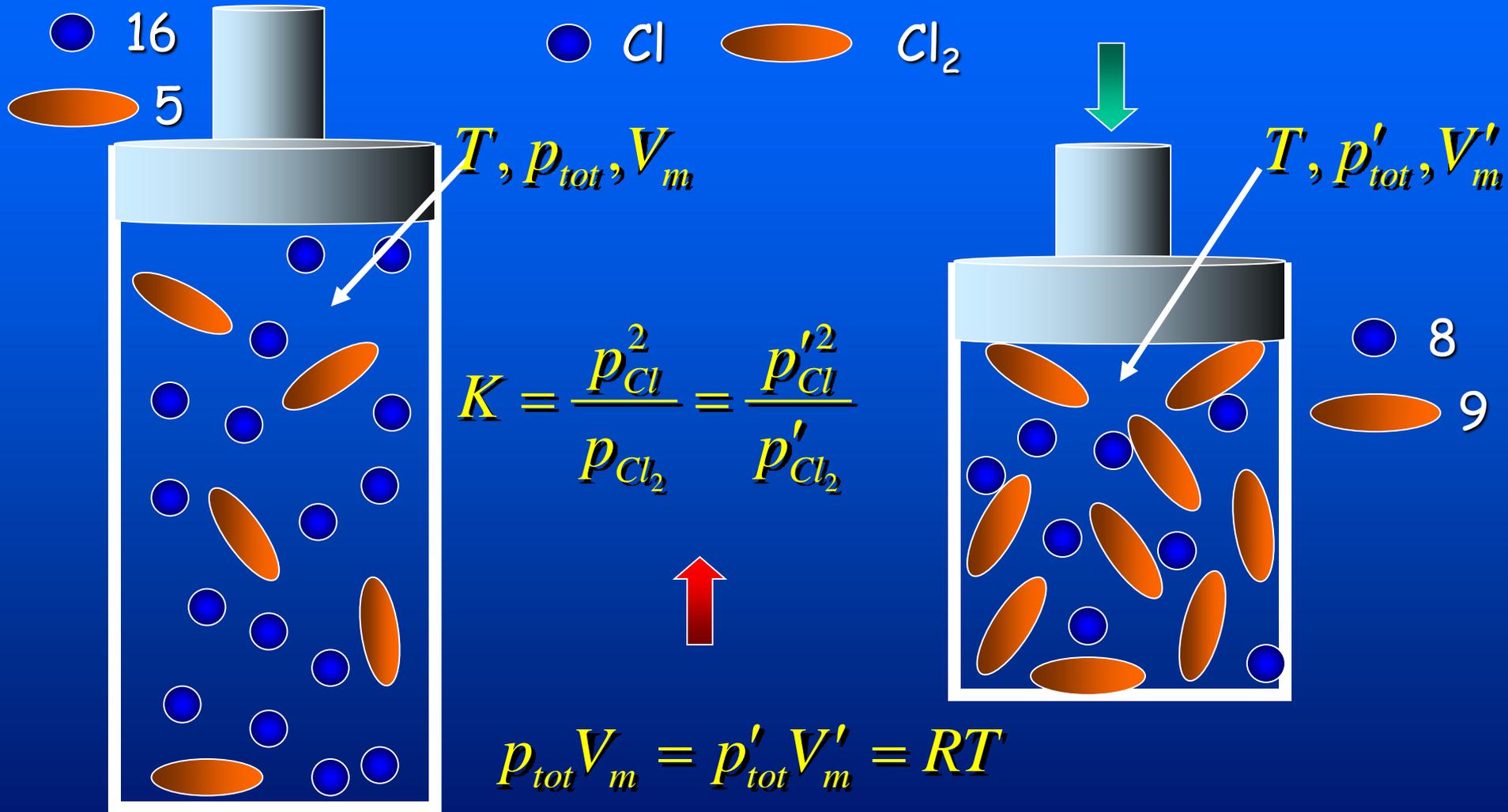
# Variazioni di Pressione



$$K = \frac{(p_{\text{Cl}} / p^\circ)^2}{p_{\text{Cl}_2} / p^\circ} = \frac{p_{\text{Cl}}^2}{p_{\text{Cl}_2} / p^\circ}$$

- Supponiamo di comprimere il sistema. Le pressioni parziali di  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Cl}$  aumentano
- Il numeratore aumenta di più del denominatore
  - $(p_{\text{Cl}})^2$  contro  $p_{\text{Cl}_2}$
- Per mantenere costante il rapporto, l'equilibrio si sposta verso sinistra, diminuendo il numero di moli di  $\text{Cl}$
- Questo è in accordo con il principio di Le Chatelier

# Compressione



$$p_{tot} V_m = p'_{tot} V'_m = RT$$

$$p_{Cl} + p_{Cl_2} = p_{tot} < p'_{tot} = p'_{Cl} + p'_{Cl_2}$$

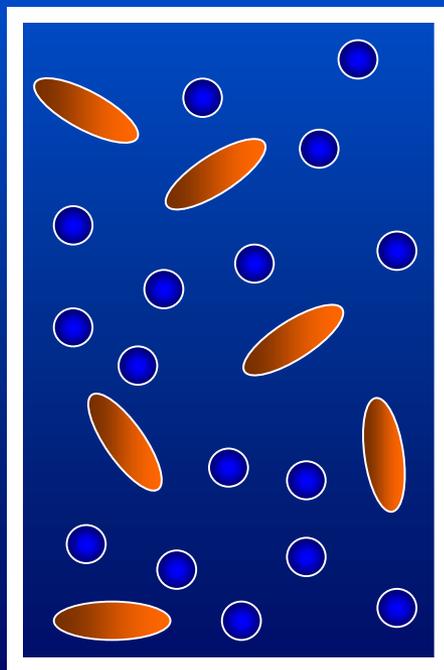


# Aggiunta di Gas Inerte



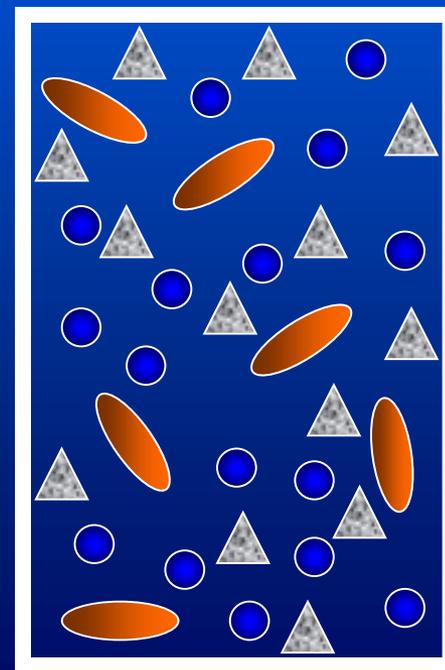
$$K = \frac{(p_{\text{Cl}} / p^\circ)^2}{p_{\text{Cl}_2} / p^\circ} = \frac{p_{\text{Cl}}^2}{p_{\text{Cl}_2} / p^\circ}$$

- Se invece la pressione totale viene aumentata introducendo del gas inerte (mantenendo il volume costante) le pressioni parziali non variano, e quindi l'equilibrio non viene spostato.



$$p_{\text{Cl}} = p'_{\text{Cl}}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = p'_{\text{Cl}_2}$$



# **Equazione di Van't Hoff**



# Variazione di Temperatura

---

- Secondo il principio di Le Chatelier
  - aumentando la temperatura, l'equilibrio si sposta verso la reazione endotermica
  - Diminuendo la temperatura, l'equilibrio si sposta verso la reazione esotermica
- Vediamo come possiamo razionalizzare questa osservazione

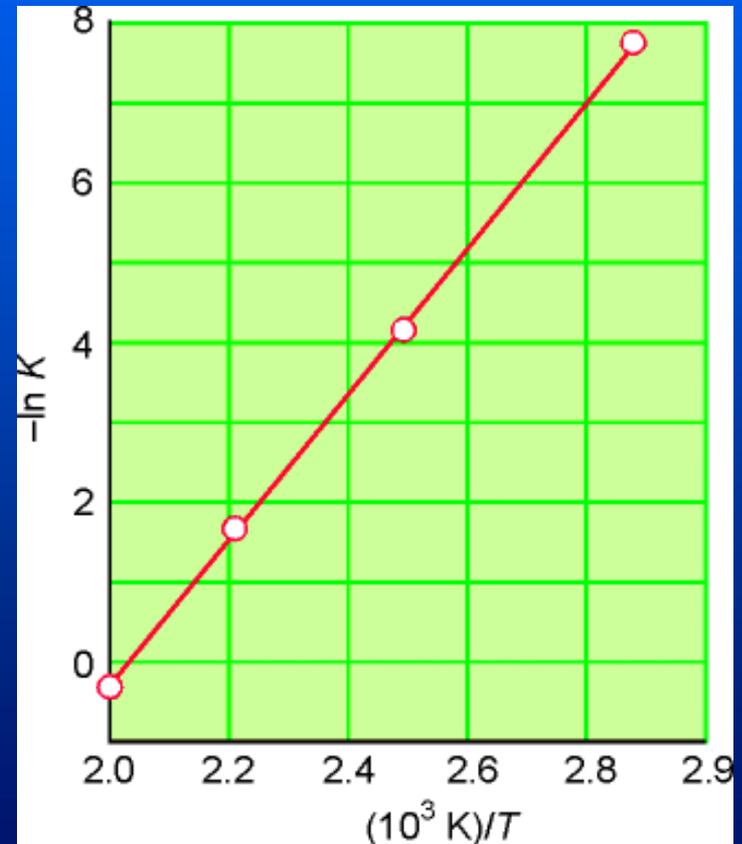


# Equazione di Van't Hoff

- Partendo dall'equazione di Gibbs-Helmholtz è possibile derivare l'equazione di Van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} \equiv \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d(\ln K)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \equiv -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$$





# Equazione di Van't Hoff

---

- L'equazione di Van't Hoff permette di calcolare la costante di equilibrio a diverse temperature
- Assumendo che l'Entalpia di reazione non vari con la temperatura, possiamo ricavare

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

**Haber, NH<sub>3</sub>**



# Ottimizzazione di Reazioni

- Le considerazioni precedenti permettono di ottimizzare la resa di una reazione chimica
- Prendiamo ad esempio la sintesi dell'ammoniaca



$$\Delta H = -92.22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = 4.0 \times 10^8 \text{ at } 25^\circ \text{ C}$$





# Ottimizzazione di Reazioni



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = 4.0 \times 10^8 \text{ at } 25^\circ \text{ C}$$

- La reazione è esotermica, quindi i prodotti sono favoriti a basse temperature...
- Tuttavia a basse temperature la velocità delle reazioni è molto bassa
- Aumentando la pressione, l'equilibrio si sposta verso destra, diminuendo il numero di moli
- Possiamo poi sottrarre  $\text{NH}_3$  dall'equilibrio ad esempio liquefacendola



# Processo Haber-Bosch

---

- Questa studio delle condizioni di reazione, e l'uso di un catalizzatore, è stata effettuata da Fritz Haber e ottimizzato da Carl Bosch

