

Reazioni chimiche

Reazione chimica:

trasformazione di un sistema termodinamico che prevede la rottura di alcuni legami chimici e la formazione di altri (con scambio di calore).

La trasformazione è governata da

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R \quad \overline{\Delta G_R}$$

$$\Delta G_R = G_{\text{Prod}} - G_{\text{Reag}}$$

Oltre che da T , il valore di ΔG_R è determinato dallo stato di avanzamento della reazione, cioè dalla composizione del sistema (quantità relativa delle sostanze)

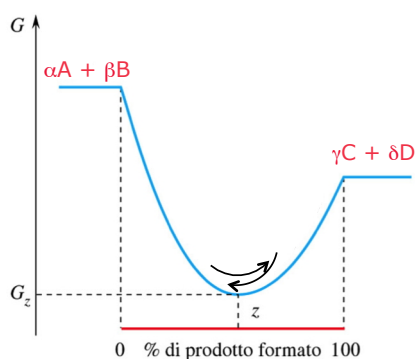
L'andamento di G al variare della composizione del sistema ha un tipico andamento ad U (dimostrabile)

G. Sotgiu

1

Andamento di G vs avanzamento reazione

per la generica reazione



In generale la reazione tende a procedere spontaneamente fino a quando la miscela di sostanze raggiunge la composizione per la quale si ha G minima.

=
equilibrio chimico (*dinamico*)

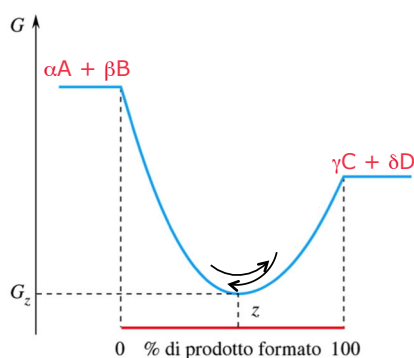
nel punto z $\Delta G = 0$

G. Sotgiu

4

Andamento di G vs avanzamento reazione

per la generica reazione



1 equilibrio chimico dinamico
si ha continua trasformazione di reagenti in prodotti ma anche dei prodotti in reagenti: i due flussi di reazione si controbilanciano e la composizione complessiva, all'equilibrio, rimane costante.



3 si arriva all'equilibrio anche partendo dai prodotti

G. Sotgiu

5

Legge dell'equilibrio chimico

per la generica reazione allo stato gassoso

$$\Delta G_R = 0 \quad \text{all'equilibrio}$$



G_i° indichiamo con G_i° l'energia libera molare standard di ciascuna specie chimica coinvolta nella reazione

$$\left\{ \begin{array}{l} p^\circ = 1,0 \text{ atm} \\ T = 298,15 \text{ K} \\ \text{pure e stabili} \end{array} \right.$$

G_i indichiamo con G_i l'energia libera molare standard di ciascuna specie chimica alla composizione d'equilibrio, cioè alla pressione parziale p_i $T = 298,15 \text{ K}$

Per una mole di gas che, a $T = \text{cost}$, subisce una variazione di pressione (da p_1 a p_2) si ha

$$\begin{aligned} dG &= Vdp - SdT = V \cdot dp & \text{ma } V &= R \cdot T/p \\ dG &= Vdp = R \cdot T \cdot dp/p & \text{integrando tra stato iniziale e finale} \\ \Delta G &= R \cdot T \cdot \ln(p_2/p_1) \end{aligned}$$

la variazione di energia libera per α moli di A che a $T = \text{cost}$ passa da stato iniziale = sostanza pura (e p°) a stato finale = sostanza in miscela gassosa (e pressione parziale p_A)

$$\begin{aligned} \Delta G_A &= \alpha \cdot G_A - \alpha \cdot G_A^\circ = \alpha \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_A/p^\circ) \\ \alpha \cdot G_A &= \alpha \cdot G_A^\circ + \alpha \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_A/p^\circ) \end{aligned}$$

G. Sotgiu

6

Legge dell'equilibrio chimico



$$\begin{aligned}\alpha \cdot G_A &= \alpha \cdot G_A^\circ + \alpha \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_A/p^\circ) & \gamma \cdot G_C &= \gamma \cdot G_C^\circ + \gamma \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_C/p^\circ) \\ \beta \cdot G_B &= \beta \cdot G_B^\circ + \beta \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_B/p^\circ) & \delta \cdot G_D &= \delta \cdot G_D^\circ + \delta \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_D/p^\circ)\end{aligned}$$

$$\Delta G_R = \gamma \cdot G_C + \delta \cdot G_D - [\alpha \cdot G_A + \beta \cdot G_B]$$

$$\Delta G_R = \gamma \cdot G_C^\circ + \delta \cdot G_D^\circ - [\alpha \cdot G_A^\circ + \beta \cdot G_B^\circ] + \gamma \cdot G_C + \delta \cdot G_D - [\alpha \cdot \Delta G_A + \beta \cdot \Delta G_B]$$

$$\Delta G_R = \gamma \cdot G_C^\circ + \delta \cdot G_D^\circ - [\alpha \cdot G_A^\circ + \beta \cdot G_B^\circ] + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} \left(\frac{1}{p^\circ} \right)^\sigma \right] \quad \sigma = \gamma + \delta - \alpha - \beta$$

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} \left(\frac{1}{p^\circ} \right)^\sigma \right] \quad \text{all'equilibrio } \Delta G_R = 0$$

$$\Delta G_R^\circ = - R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} \left(\frac{1}{p^\circ} \right)^\sigma \right] \quad \text{se } T = \text{cost}$$

$$\left[\frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} \left(\frac{1}{p^\circ} \right)^\sigma \right] = \text{cost} = K_p \quad \frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} = K_p$$

G. Sotgiu

7

Legge dell'equilibrio chimico

$$\frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} = K_p$$



Analogamente per soluzioni (liquide o gassose) si può definire ΔG in funzione delle concentrazioni molari; condizione standard $C^\circ = 1,0 \text{ mol/L}$

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \left(\frac{1}{C^\circ} \right)^\sigma \right] \quad \text{all'equilibrio } \Delta G_R = 0$$

$$\Delta G_R^\circ = - R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \left(\frac{1}{C^\circ} \right)^\sigma \right] \quad \text{se } T = \text{cost}$$

$$\left[\frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \left(\frac{1}{C^\circ} \right)^\sigma \right] = K_{C^\circ} \quad \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} = K_C$$

Legge di azione di massa

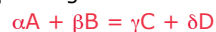
per una reazione omogenea (gassosa o in soluzione) reversibile all'equilibrio e a temperatura costante, il rapporto tra le pressioni parziali (o concentrazioni) dei prodotti e dei reagenti, ognuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, è costante (K detta *costante d'equilibrio*)

G. Sotgiu

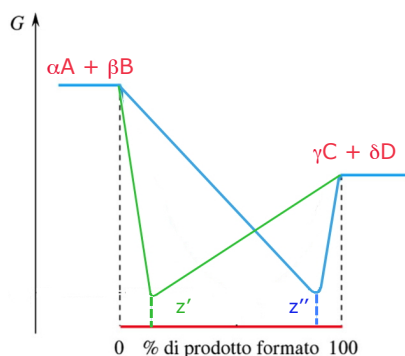
8

Significato relativo di K

per la generica reazione



$$\frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} = K_c$$



all'equilibrio

se $K > 1$ allora la concentrazione dei prodotti è maggiore di quella dei reagenti (minimo spostato a ds)

se $K \gg 1$ (es. $K > 1 \cdot 10^6$) allora molto spostato a destra: la reazione è praticamente completa (quantità di reagenti rimaste trascurabile)

se $K < 1$ allora la concentrazione dei prodotti è minore di quella dei reagenti (minimo spostato a sin)

se $K \ll 1$ (es. $K < 1 \cdot 10^{-6}$) allora molto spostato a sinistra: la reazione praticamente non avviene (quantità di prodotti formati trascurabile)

G. Sotgiu

9

Espressione di K in funzione dell'equilibrio

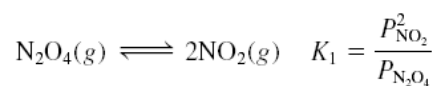
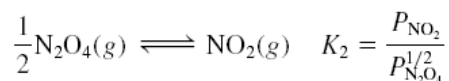
Quando l'equazione che indica una reazione reversibile è scritta nella direzione inversa, la costante d'equilibrio diventa il *reciproco* della costante d'equilibrio originale



$$K_1 = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = 0,115$$

$$K_{-1} = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = 8,70$$

Il valore di K dipende inoltre da come è bilanciata l'equazione d'equilibrio



G. Sotgiu

10

Relazione tra K_p e K_C

Per l'equilibrio omogeneo gassoso



$$\frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} = K_p$$

$$\text{ma } p_A = R \cdot T \cdot n_A / V$$

$$\text{quindi } p_A = R \cdot T \cdot n_A / V = R \cdot T \cdot [A]$$

$$K_p = \frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} (R \cdot T)^\sigma$$

$$K_p = K_C (R \cdot T)^\sigma$$

solo se $\sigma = 0$ (non varia il numero totale di particelle) $K_p = K_C$!

G. Sotgiu

11

Prevedere la direzione di una reazione

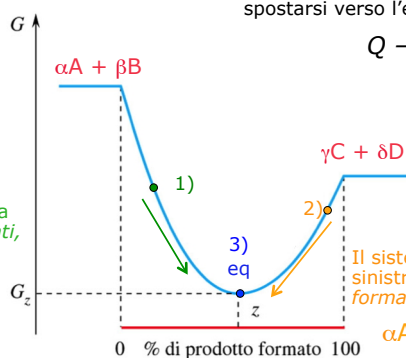
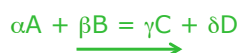
Il **quoziente di reazione** (Q_c) viene calcolato sostituendo le concentrazioni iniziali (es $[A]_i$) dei reagenti e dei prodotti nell'espressione della costante di equilibrio (K_c)

$$Q_c = \frac{[C]_i^\gamma \cdot [D]_i^\delta}{[A]_i^\alpha \cdot [B]_i^\beta}$$

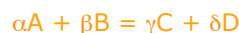
il sistema tende spontaneamente a spostarsi verso l'equilibrio, quindi

$$Q \longrightarrow K$$

se $Q_c < K_c$
Il sistema procede da sinistra a destra (consumo di reagenti, formazione di prodotti).



se $Q_c > K_c$
Il sistema procede da destra a sinistra (consumo di prodotti, formazione di reagenti).



Il sistema è all'equilibrio

G. Sotgiu

12

Equilibri eterogenei

Gli **equilibri eterogenei** sono reazioni d'equilibrio nelle quali le specie che prendono parte alla reazione si trovano *in fasi differenti*.



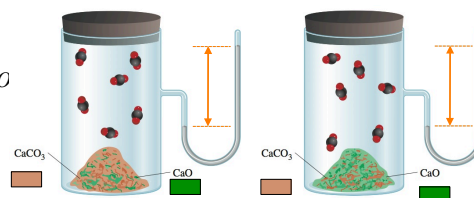
I solidi costituiscono una fase a sè stante, quindi ogni fase solida è costituita da un composto puro, la cui concentrazione rimane costante durante tutto lo sviluppo della reazione

$$K'_c = \frac{[\text{CaO}]_s \cdot [\text{CO}_2]_g}{[\text{CaCO}_3]_s} \quad \text{poiché } [\text{CaO}] = \text{cost} \\ [\text{CaCO}_3] = \text{cost}$$

$$K_c = [\text{CO}_2]_g$$

$$K_p = p_{\text{CO}}$$

il valore della costante d'equilibrio è indipendente dalle quantità di CaO e CaCO₃ presenti



G. Sotgiu

13

Legge di van't Hoff

Esprime la relazione tra la costante d'equilibrio e la temperatura

All'equilibrio $\Delta G_{\text{Reaz}} = 0$

$$\Delta G^\circ_{\text{Reaz}} = -RT \ln K \quad \text{inoltre } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln K = -\frac{(\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ)}{R \cdot T} = -\frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{derivando rispetto alla T}$$

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T^2} \quad \text{equazione di van't Hoff}$$

$\Delta H^\circ > 0$ [reazione endotermica]: K cresce con la T

$\Delta H^\circ < 0$ [reazione esotermica]: K diminuisce con la T

G. Sotgiu

14

Principio di Le Châtelier

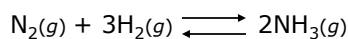
Se si applica una sollecitazione (esterna) a un sistema in equilibrio, il sistema reagisce in modo tale da compensare parzialmente la perturbazione e ripristinare una nuova situazione d'equilibrio.

Importante!

Quando la sollecitazione esterna viene applicata a $T = \text{cost}$, non si modifica il valore della K d'equilibrio

Le sollecitazioni esterne possono essere:

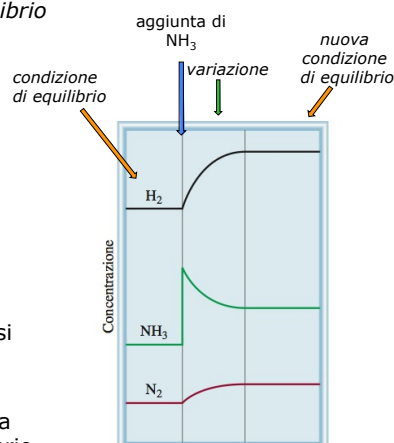
1. variazione di concentrazione
2. variazione di pressione (e volume)



il sistema si
sposta a sinistra
per compensare
la perturbazione



se, all'equilibrio, si
aggiunge NH_3
ripristinare nuova
situazione d'equilibrio

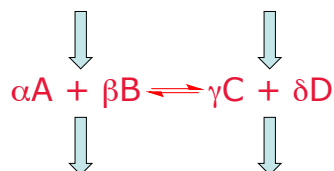


G. Sotgiu

15

Principio di Le Châtelier

Variazioni di concentrazione



Variazione

aumenta la concentrazione dei prodotti
diminuisce la concentrazione dei prodotti
aumenta la concentrazione dei reagenti
diminuisce la concentrazione dei reagenti

L'equilibrio si sposta a

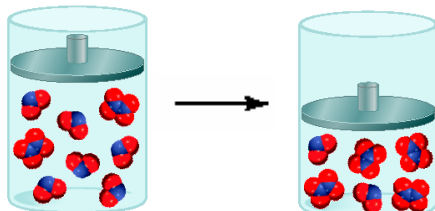
sinistra
destra
destra
sinistra

G. Sotgiu

16

Principio di Le Châtelier

Variazioni di pressione (e di volume)



$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$p_i = x_i \cdot p_{\text{tot}}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{tot}}^2 \cdot x_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{tot}} \cdot x_{\text{N}_2\text{O}_4}} = p_{\text{tot}} \cdot \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

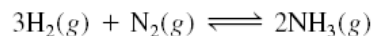
In generale
se

$$\sigma = \sum C \cdot S_{\text{prodotti}} - \sum C \cdot S_{\text{reagenti}}$$

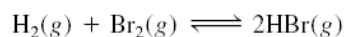
$\sigma > 0$ un aumento di pressione provoca uno spostamento a sinistra della reazione



$\sigma < 0$ un aumento di pressione provoca uno spostamento a destra della reazione



$\sigma = 0$ una variazione di pressione non influenza la composizione del sistema



G. Sotgiu

17

Dissociazione



per dissociazione si intende una reazione in cui una sostanza, date certe condizioni, si scinde *parzialmente* in particelle più piccole

due tipi di dissociazioni:

- dissociazione termica gassosa: una specie gassosa A ad una certa temperatura si dissocia parzialmente in due o più particelle più piccole; se la temperatura è ridotta la dissociazione è meno intensa
- dissociazione elettrolitica: una specie A sciolta in un adeguato solvente (acqua) si dissocia (totalmente o parzialmente) in ioni positivi e negativi;
 - ✧ elettroliti forti se dissociazione completa ← già visti
 - ✧ elettroliti deboli se dissociazione parziale

grado di dissociazione

$$\alpha = \frac{\text{moli(A)}_{\text{dissociate}}}{\text{moli(A)}_{\text{iniziali}}} \quad 0 < \alpha < 1$$



inizio	n	0	0
eq.	$n - n\alpha$	$n\gamma\alpha$	$n\delta\alpha$

$$n_{\text{tot}} = n - n\alpha + n\gamma\alpha + n\delta\alpha$$

$$n_{\text{tot}} = n[1 + \alpha(\gamma + \delta - 1)]$$

$$v = \sum C \cdot S_{\text{prodotti}}$$

G. Sotgiu

18

Dissociazione

termica gassosa



inizio	n	0	0
eq.	n - nα	nα	nα

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{n\alpha}{V} \cdot \frac{n\alpha}{V}}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{n}{V} \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} \quad P_i = x_i \cdot P_{\text{tot}} \quad x_i = n_i / n_{\text{tot}} \quad n_{\text{tot}} = n[1 + \alpha(v-1)]$$

$$K_p = \frac{p \cdot x_{\text{PCl}_3} \cdot p \cdot x_{\text{Cl}_2}}{p \cdot x_{\text{PCl}_5}} \quad \left\{ \begin{array}{l} x(\text{PCl}_3) = x(\text{Cl}_2) = n\alpha / n(1 + \alpha) = \alpha / (1 + \alpha) \\ x(\text{PCl}_5) = n - n\alpha / n(1 + \alpha) = (1 - \alpha) / (1 + \alpha) \end{array} \right.$$

$$K_p = p \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

G. Sotgiu

19

Dissociazione

elettroliti deboli



inizio	n	0	0
eq.	n - nα	nα	nα

$$K_C = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{\frac{n\alpha}{V} \cdot \frac{n\alpha}{V}}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{n}{V} \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = C \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$n_{\text{tot}} = n - n\alpha + n\alpha + n\alpha$$

$$n_{\text{tot}} = n \cdot [1 + \alpha(v-1)]$$

$\alpha = 0$	non elettroliti
$\alpha = 1$	elettroliti forti
$0 < \alpha < 1$	elettroliti deboli

Influenza sulle proprietà colligative (dipendono dal numero totale di particelle in soluzione)

Per elettroliti deboli

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \frac{n[1 + \alpha(v-1)]}{Q_{\text{solvente}}} \quad \Delta T_{cr} = K_{cr} \frac{n[1 + \alpha(v-1)]}{Q_{\text{solvente}}} \quad \Pi = RT \frac{n[1 + \alpha(v-1)]}{V}$$

G. Sotgiu

20