

Sintesi - Capitolo 2

L'energia libera e gli equilibri chimici

Equazione di van't Hoff

Ricordando che $G = G^\circ + RT \ln P$, se definiamo la variazione di energia libera di una reazione chimica con la formula $\Delta G^\circ = \Sigma G^\circ_{\text{prodotti}} - \Sigma G^\circ_{\text{reagenti}}$, per una generica reazione $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ si ha

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b} \quad (\text{equazione di van't Hoff})$$

Quando la reazione raggiunge l'equilibrio, $\Delta G = 0$ e il rapporto sotto il segno di logaritmo, che rimane costante, viene chiamato **costante di equilibrio** (K_p):

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

L'equazione di van't Hoff può dunque essere riscritta nella forma

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b}$$

Come al solito, per reazioni in soluzione, al posto della pressione si usa la concentrazione (ricordando sempre che, se il sistema non è ideale, si devono introdurre le attività).

Influenza della pressione

Da quanto detto potrebbe sembrare che l'andamento di una reazione dipenda soltanto dalla temperatura; in realtà, anche la pressione, ma solo per i componenti allo stato gassoso (dato che liquidi e solidi sono quasi insensibili alle variazioni di pressione), esercita un'influenza importante su di esso.

Infatti, se consideriamo l'equazione di van't Hoff ed esprimiamo le pressioni mediante la legge di Dalton ($p_A = x_A P_A$), abbiamo

$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \ln K_p + RT \ln \frac{x_C^c \frac{P_{\text{tot}}^c}{x_A^a} \frac{x_D^d \frac{P_{\text{tot}}^d}{x_B^b}}{x_A^a \frac{P_{\text{tot}}^a}{x_B^b} P_{\text{tot}}^b}}{x_A^a \frac{P_{\text{tot}}^a}{x_B^b} P_{\text{tot}}^b}} \\ &= -RT \ln K_p + RT \ln \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} P_{\text{tot}}^{(c+d-a-b)} \\ &= -RT \ln K_p + RT \ln \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} P_{\text{tot}}^{\Delta n} \end{aligned}$$

da cui si nota che il valore di ΔG viene a dipendere da $P_{\text{tot}}^{\Delta n}$ (dove Δn si riferisce solo ai composti gassosi).

Isobara di van't Hoff

La dipendenza dalla temperatura può invece essere ricavata da

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

da cui

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{e} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \cong \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{isobara di van't Hoff})$$

poiché $\Delta S^\circ/R$ è costante e, per variazioni di temperatura non troppo elevate, $\Delta H^\circ \cong \Delta H$.

La dipendenza di K_p dalla temperatura è legata al segno di ΔH : per la reazione esotermica ($\Delta H < 0$), la dipendenza è inversa; per la endotermica ($\Delta H > 0$), invece, diretta. L'isobara di van't Hoff può essere risolta per integrazione:

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

che, se ΔH è costante nell'intervallo di temperatura considerato, dà

$$\ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

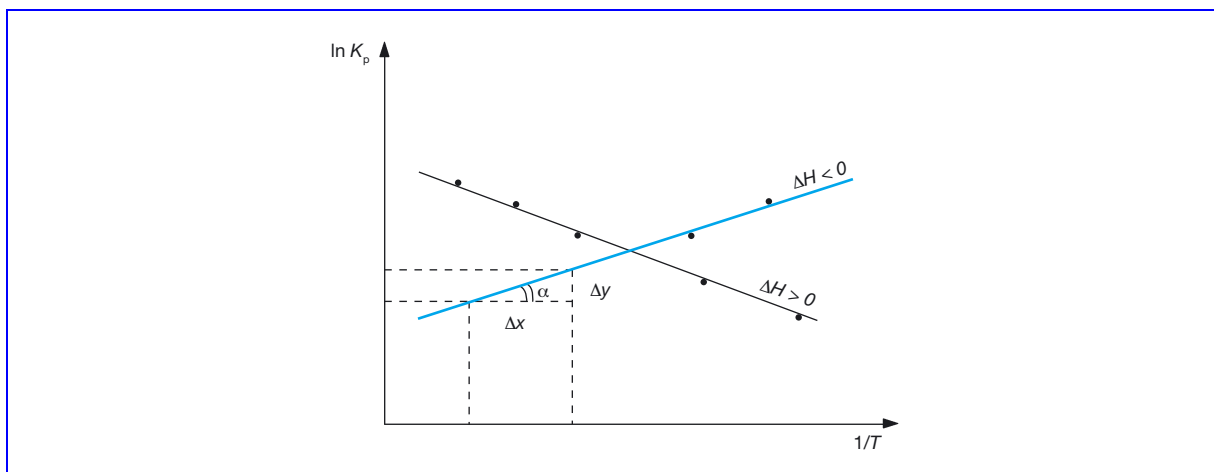


Figura 2.2 Variazione di $\ln K_p$ in funzione di $1/T$ per reazioni esotermiche ed endotermiche.

Diagramma di Francis e diagramma di Ellingham

Spesso, però, al fine di visualizzare immediatamente la dipendenza di K_p da T , si rivela più utile una rappresentazione grafica del tipo in figura, dove la pendenza delle rette è $-\Delta H/R$.

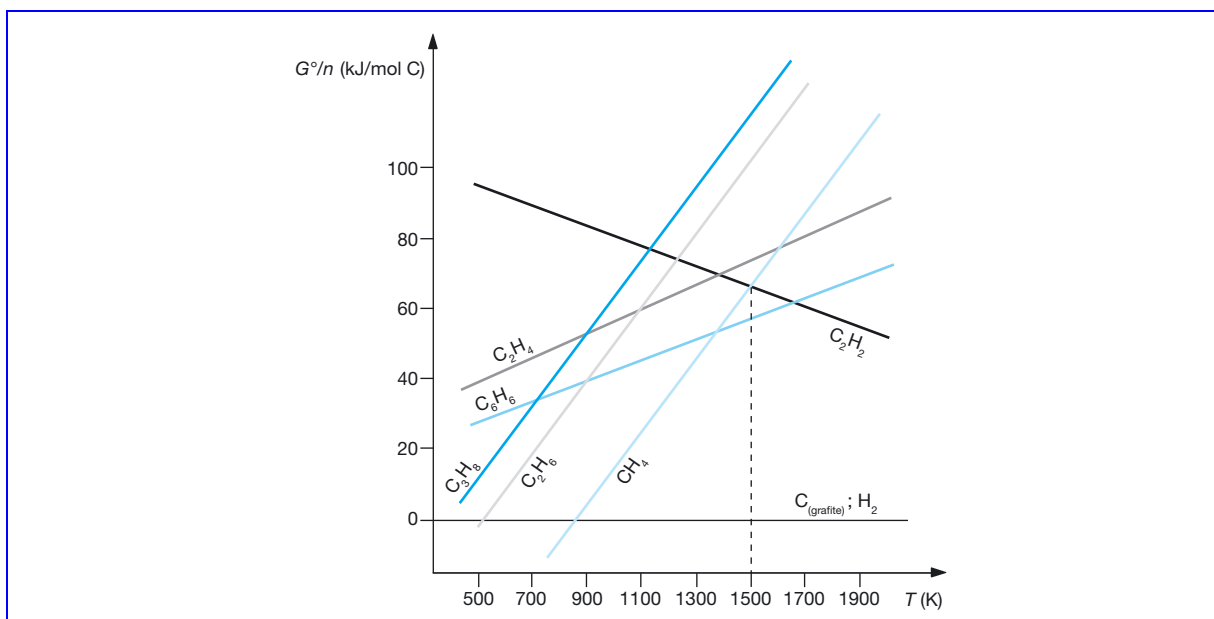


Figura 2.3 Diagramma di Francis.

Esempi pratici di rappresentazioni di questo tipo sono il *diagramma di Francis* e il *diagramma di Ellingham*, utilizzati rispettivamente in petrolchimica e in metallurgia.

A livello molecolare, la costante di equilibrio può essere considerata come risultante dal compromesso tra la tendenza a occupare i livelli a più bassa energia e quella a occupare il maggior numero di livelli per raggiungere la distribuzione statisticamente più probabile.

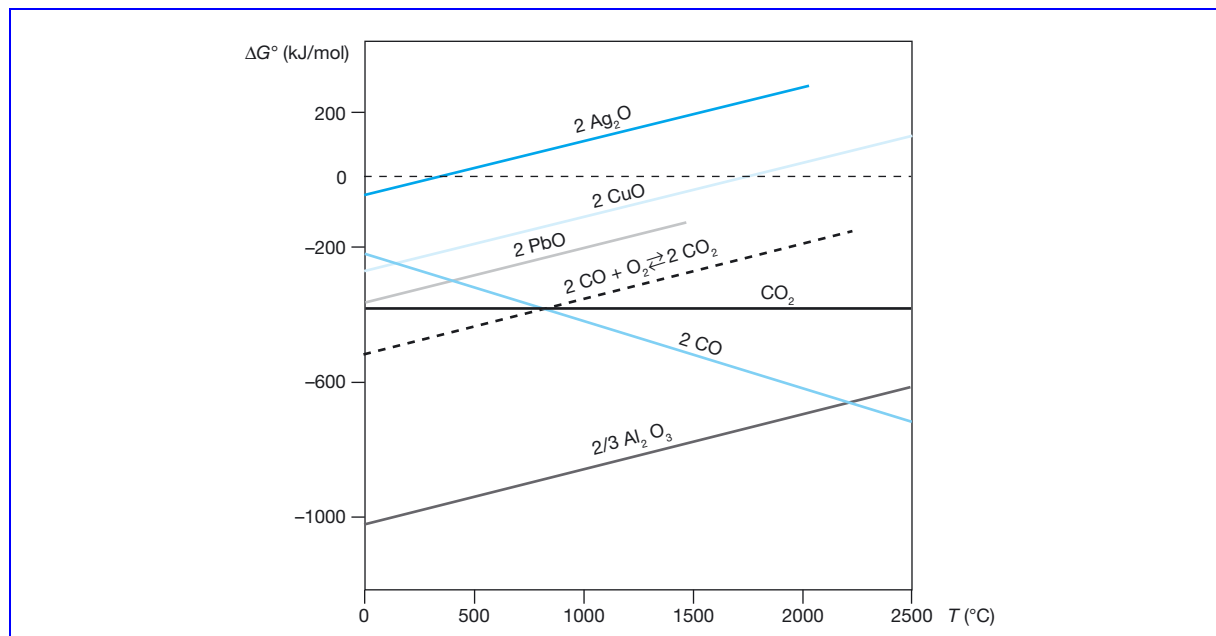


Figura 2.5 Diagramma di Ellingham.