

Dipendenza dell'Energia libera dalla T e P

$$G = H - TS$$

essendo $H = U + PV$

$$G = U + PV - TS$$

Una variazione infinitesima di una o più variabili che definiscono lo stato del sistema determina una variazione di G

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Per il I° principio della termodinamica $U = Q - L$

Per il II° principio della termodinamica $dQ = TdS$

$$dU = dQ - dL$$

$$dU = TdS - PdV$$

quindi $dU - TdS + PdV = 0$

$$dG = VdP - SdT$$

A T costante si ha:

$$\mathbf{dG = V dP}$$

Questa è la base per dedurre l'espressione dell'energia libera molare di una qualunque specie chimica ad una determinata temperatura

Miscela di gas ideali

Per una mole di gas ideale si ha: $PV = RT$ $dG = V dP$ a $T = \text{cost}$

$$dG = \frac{RT}{P} dP$$

$$\int_{\text{Cond.Standard}}^{\text{Cond.Operative}} dG = \int_{P^\circ}^P \frac{RT}{P} dP$$

$$\bar{G}_{\text{operative}} - \bar{G}_{\text{standard}}^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$\bar{G}_{\text{operative}} = \bar{G}_{\text{standard}}^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$\bar{G}_{\text{standard}}^\circ$ = energia libera molare standard alla temperatura T

P° è il valore della pressione nelle condizioni standard (1atm)

Per una miscela di gas ideali l'energia libera molare di ciascun componente è:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln P_i$$

Nell'argomento del logaritmo compare nominalmente la pressione parziale dell'*i-esimo* componente la quale, però, è da intendersi adimensionale perché risultato del rapporto tra pressioni.

Soluzioni ideali ($C < 10^{-3} F$)

Consideriamo una soluzione ideale in equilibrio con il suo vapore (ideale anch'esso)

$$G_i^{\text{vap}} = G_i^{\text{liq}}$$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{\circ} + RT \ln P_i$$

Per una soluzione ideale è valida la legge di Raoult

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{\circ} + RT \ln P_i^{\circ} x_i$$

Dove P_i° è la pressione di vapore del componente *i*-esimo allo stato puro

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{\circ} + RT \ln P_i^{\circ} + RT \ln x_i$$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{\circ*} + RT \ln x_i$$

$\bar{G}_i^{\circ*}$ = Energia libera molare standard del componente "i" allo stato puro (infatti $x_i = 1$; $\bar{G}_i = \bar{G}_i^{\circ*}$)

Essendoci proporzionalità tra x_i , m_i , C_i

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{\circ*'} + RT \ln m_i$$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{\circ*''} + RT \ln C_i$$

$\bar{G}_i^{\circ*'}$ rappresentano l'energia libera molare standard del soluto

$\bar{G}_i^{\circ*''}$ in una soluzione che ha m_i o $C_i = 1$

Lo stato standard per un soluto in soluzione è rappresentato da una soluzione a concentrazione unitaria

Soluzioni reali

Per le soluzioni reali il problema si affronta molto semplicemente introducendo il concetto di “attività” $a = f \cdot C$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln f + RT \ln C_i$$

Se si fa in modo che il coefficiente di attività sia costante (questo si ottiene lavorando con una soluzione a forza ionica tamponata, il che significa che nella soluzione è presente un elettrolita indifferente in grande concentrazione in modo che le variazioni della concentrazione C_i non provocano la variazione della forza ionica) allora ci si riporta ad una espressione simile a quella già vista:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln C_i$$

Liquidi e solidi puri

$$dG = V dP \quad \text{a } T = \text{cost}$$

Per i solidi e i liquidi (fasi incompressibili) il volume è indipendente dalla pressione

$$\int_{G^o}^G dG = V \int_1^P dP \quad \longrightarrow \quad \bar{G} = \bar{G}^o + \bar{V}(P-1)$$

In generale il \bar{V} volume molare di un liquido e/o di un solido è piccolo (per es. l'acqua ha un volume molare di 0.018 l) quindi se la pressione non è molto grande si trascura il $\bar{V}(P-1)$ rispetto a \bar{G}^o

$$\bar{G} = \bar{G}^o$$

Esprimendo l'energia libera molare nella forma: $\bar{G} = \bar{G}^o + RT \ln a$

Essendo $G = G^o$ per i solidi e i liquidi puri l'attività "a" è unitaria

Miscela di gas reali

Supponiamo, per esempio, di utilizzare come equazione di stato per i gas reali l'equazione approssimata di Van der Waals che per una mole di gas è:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$PV - bP + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

$$PV = RT + bP - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{PV} + \frac{ab}{PV^2}$$

Moltiplico e divido l'ultimo membro per P

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{PV} + \frac{ab}{P^2V^2} P$$

Ponendo nei due ultimi termini approssimativamente $PV=RT$

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} + \frac{ab}{R^2T^2} P$$

Essendo $(dG)_T = VdP$

$$(dG)_T = RT \frac{dP}{P} + b dp - \frac{a}{RT} dP + \frac{ab}{R^2T^2} P dP \quad \text{Integrando dalla pressione } P=1 \text{ alla pressione } P$$

$$G_T = G_T^\circ + RT \ln P + b(P-1) - \frac{a}{RT}(P-1) + \frac{ab}{2R^2T^2}(P^2-1)$$

$$G_T = G_T^\circ + RT \ln P + \left(b - \frac{a}{RT}\right)(P-1) + \frac{ab}{2R^2T^2}(P^2-1)$$

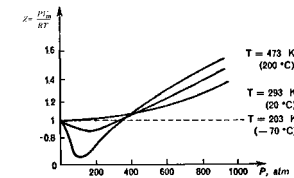
Miscela di gas reali

Per una mole di gas ideale si ha che $PV = RT$ quindi a T costante $dG = V dP$

$$dG = \frac{RT}{P} dP \qquad dG = RT d \ln P$$

A questo punto si dovrebbe inserire l'espressione della pressione ricavata dall'equazione di stato dei gas reali; per semplificare il problema si introduce il concetto di *fugacità di un gas* che indica la differenza tra il valore della pressione del gas reale rispetto a quello che sarebbe se il gas avesse un comportamento ideale

$$dG = RT d \ln \gamma \qquad \text{dove } \gamma \text{ è la fugacità}$$



Condizioni operative

$$\int_{\text{Condizioni standard}}^{\text{Condizioni operative}} dG = RT \int_{\gamma^\circ}^{\gamma} d \ln \gamma$$

$$\bar{G}_{\text{operative}} = \bar{G}_{\text{standard}} + RT \ln \frac{\gamma}{\gamma^\circ}$$

$$\frac{\gamma}{\gamma^\circ} = a$$

*Il rapporto adimensionale tra la fugacità nello stato di volta in volta considerato e la fugacità nello stato standard è designato col nome di **attività** del gas in quello stato*

$$\bar{G}_{operative} = \bar{G}_{standard}^0 + RT \ln \frac{\gamma}{\gamma^0} \quad \text{equivale alla forma:} \quad \bar{G}_{operative} = \bar{G}_{standard}^0 + RT \ln a$$

Se si vuole che la relazione $dG = RT d \ln \gamma$ abbia validità generale

Deve in particolare essere applicabile anche ai gas perfetti per i quali vale la relazione già vista:

$$(dG_T) = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P$$

Allora se il gas considerato è un gas perfetto, integrando fra due stati definiti 1 e 2 si trova:

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad G_2 - G_1 = RT \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$$

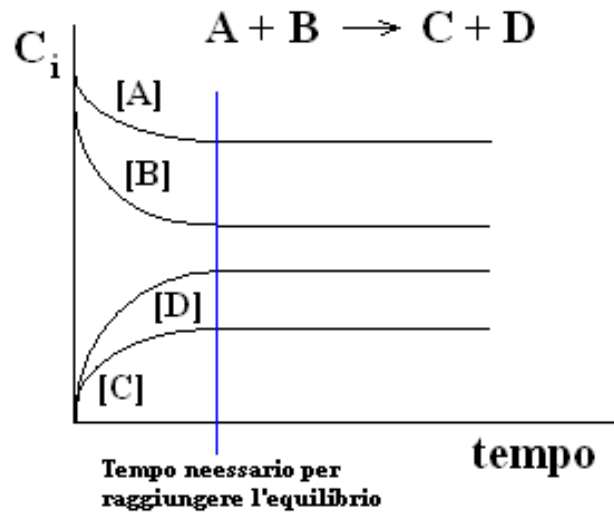
$$RT \ln \frac{P_2}{P_1} = RT \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad \xrightarrow{\text{ossia}} \quad \frac{P_2}{P_1} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$$

Dunque per un gas perfetto fugacità e pressione sono fra loro direttamente proporzionali

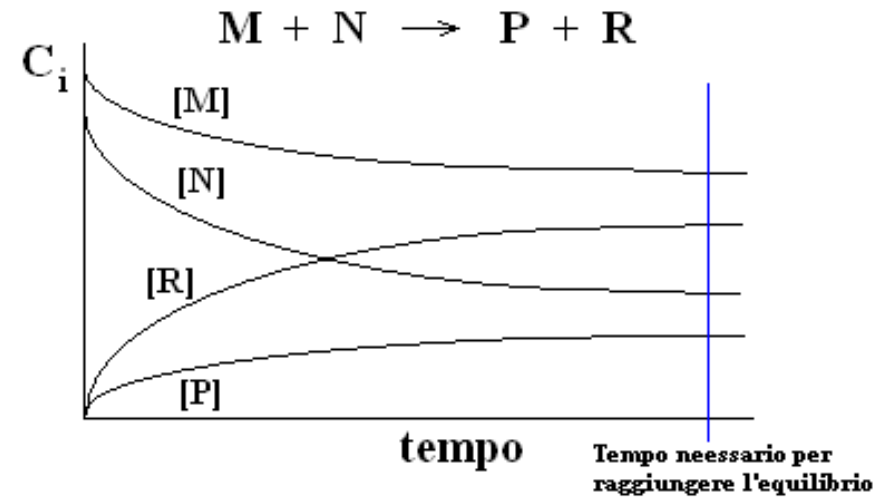
$$\gamma = \text{cost} \cdot P$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\gamma}{P} = 1$$

Andamento delle concentrazioni di due reazioni con il grado di avanzamento.



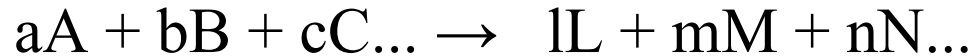
Reazione veloce



Reazione Lenta

Reazioni chimiche come processo di avanzamento verso lo stato di equilibrio

Variazione di G nel progressivo avanzamento fino all'equilibrio



$$(dG)_{T,P} = \sum_i G_i dn_i$$

$$(dG)_{T,P} = \bar{G}_A dn_A + \bar{G}_B dn_B + \dots + \bar{G}_L dn_L + \bar{G}_M dn_M + \dots$$

Le variazioni dei numeri di moli dei diversi componenti dn_i non sono indipendenti ma legate alla stechiometria della reazione:

$$-dn_A : -dn_B : \dots + dn_L : +dn_M : \dots = a : b : \dots l : m : \dots$$

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = -\frac{dn_C}{c} \dots = \frac{dn_L}{l} = \frac{dn_M}{m} = \frac{dn_N}{n} = d\xi$$

Istante per istante, durante l'avanzamento della reazione, il rapporto fra la variazione del numero di moli e il coefficiente stechiometrico delle varie specie chimiche è per tutti uguale

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

ν_i rappresenta il coefficiente stechiometrico; (+) per i prodotti e (-) per i reagenti

La composizione del sistema è definita ad ogni istante dal parametro ξ (**grado di avanzamento**)

$$\int_{n_i^0}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^{\xi} d\xi$$

n_i^0 = sono le moli iniziali quando il grado di avanzamento $\xi = 0$

n_i = sono le moli quando il grado di avanzamento assume il valore ξ

$$n_i - n_i^0 = \nu_i \xi$$

ovvero

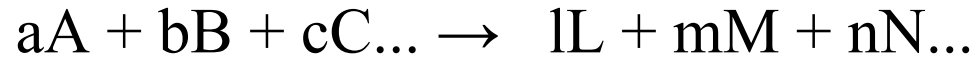
$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$$

Quindi ricordando che il coefficiente ν_i è positivo per i prodotti e negativo per i reagenti, possiamo scrivere:

Per i reagenti $n_A = n_A^0 - a\xi$ $n_B = n_B^0 - b\xi$ etc.

Per i prodotti $n_L = n_L^0 + l\xi$ $n_M = n_M^0 + m\xi$ etc.

Tornando alla reazione e al $(\Delta G)_{T,P}$



$$(dG)_{T,P} = \sum_i G_i dn_i$$

$$(dG)_{T,P} = \bar{G}_A dn_A + \bar{G}_B dn_B + \dots + \bar{G}_L dn_L + \bar{G}_M dn_M + \dots$$

Introducendo a $dn_i = \nu_i d\xi$

$$(dG)_{T,P} = (l \bar{G}_L d\xi + m \bar{G}_M d\xi + \dots) - (a \bar{G}_A d\xi + b \bar{G}_B d\xi + \dots)$$

$$(dG)_{T,P} = [(l \bar{G}_L + m \bar{G}_M + \dots) - (a \bar{G}_A + b \bar{G}_B + \dots)] d\xi$$

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} = [(l \bar{G}_L + m \bar{G}_M + \dots) - (a \bar{G}_A + b \bar{G}_B + \dots)] = (\Delta G)_{T,P}$$

Nel progressivo avanzamento della reazione dG varia continuamente al variare della composizione del sistema. La reazione procede spontaneamente per come è stata scritta fin quando $dG < 0$

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = \left[\left(l \bar{G}_L + m \bar{G}_M + \dots \right) - \left(a \bar{G}_A + b \bar{G}_B + \dots \right) \right] = (\Delta G)_{T,P}$$

Energia libera di reazione

Se tutti i componenti sono nel loro stato standard

$$\left[\left(l \bar{G}_L^o + m \bar{G}_M^o + \dots \right) - \left(a \bar{G}_A^o + b \bar{G}_B^o + \dots \right) \right] = (\Delta G^o)_{T,P}$$

Energia libera standard di reazione

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = \left[\left(l \bar{G}_L + m \bar{G}_M + \dots \right) - \left(a \bar{G}_A + b \bar{G}_B + \dots \right) \right] = (\Delta G)_{T,P}$$

L'equilibrio chimico si raggiunge quando la funzione G assume il valore minimo rispetto all'avanzamento della reazione; matematicamente questo significa

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = (\Delta G)_{T,P} = 0$$

$$\left[\left(l \bar{G}_L + m \bar{G}_M + \dots \right) - \left(a \bar{G}_A + b \bar{G}_B + \dots \right) \right] = 0$$

L'energie libere molari dei singoli componenti nella forma più generale è:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^o + RT \ln a_i$$

$$(\Delta G)_{T,P} = \left[\left(l\bar{G}_L^o + lRT \ln a_L + m\bar{G}_M^o + mRT \ln a_M + \dots \right) - \left(a\bar{G}_A^o + aRT \ln a_A + b\bar{G}_B^o + bRT \ln a_B + \dots \right) \right]$$

$$(\Delta G)_{T,P} = \left[\left(l\bar{G}_L^o + m\bar{G}_M^o + \dots - a\bar{G}_A^o - b\bar{G}_B^o - \dots \right) + RT \left(\ln a_L^l + \ln a_M^m + \dots - \ln a_A^a - \ln a_B^b - \dots \right) \right]$$

$$(\Delta G)_{T,P} = \sum_i \nu_i \bar{G}_i^o + RT \left(\ln a_L^l + \ln a_M^m + \dots - \ln a_A^a - \ln a_B^b - \dots \right)$$

$$(\Delta G)_{T,P} = (\Delta G^o)_{T,P} + RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots} \quad \text{Isoterma di reazione di Van't Hoff}$$

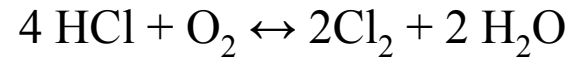
All'equilibrio $(\Delta G)_{T,P} = 0$ quindi: $(\Delta G^o)_{T,P} = -RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots}$

$$\frac{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots} = K$$

Legge dell'equilibrio chimico o Legge dell'azione di massa

Esercizio

Per reazione di 1 mol di HCl e 0.5 mol di O₂ secondo la reazione:



A 400 °C e P = 1 atm, all'equilibrio sono presenti 0.39 mol di Cl₂. Si calcoli il K_p della reazione.

	4 HCl	+	O ₂	↔	2Cl ₂	+	2 H ₂ O	
mol iniziali	1		0.5					
mol formate					0.39		0.39	
mol consumate	<small>4 : 2 = x : 0.39</small> 0.78		<small>1 : 2 = y : 0.39</small> 0.195					
mol all'equilibrio	0.22		0.305		0.39		0.39	N _{tot} = 1.305

oppure

$$n_i = n_i^o + \nu_i \xi$$

Per il Cl₂ $0.39 = 0 + 2 \xi$ quindi $\xi = 0.195$

Per HCl $n_{\text{HCl}} = 1 - 4 \xi = 1 - 4(0.195) = 0.22$

Per O₂ $n_{\text{O}_2} = 0.5 - \xi = 0.5 - (0.195) = 0.305$

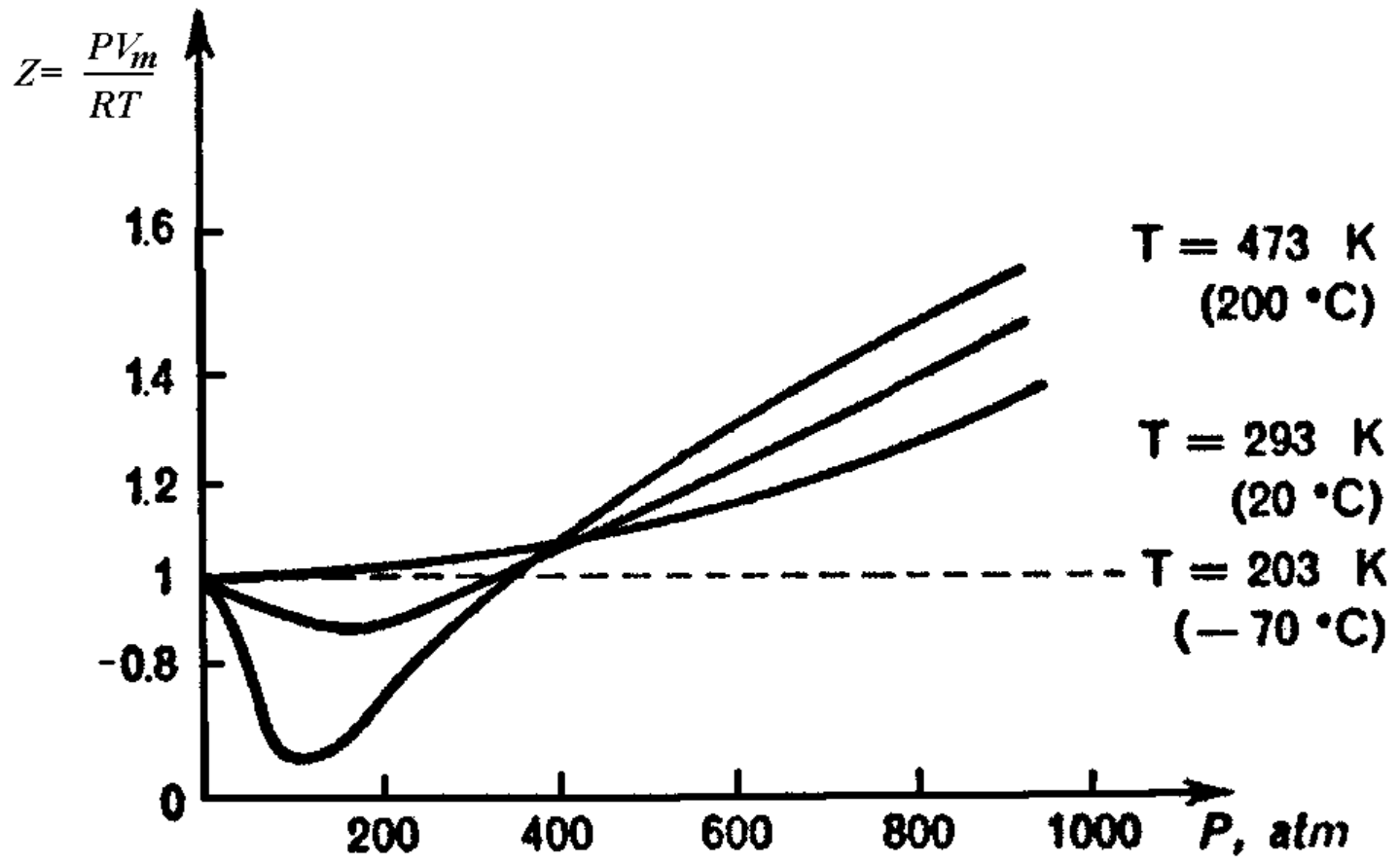
$$P_i = x_i P$$

$$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2988$$

$$P_{\text{HCl}} = 0.1686$$

$$P_{\text{O}_2} = 0.2337$$

$$K_P = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}} = 42.21$$



Torna