

Università degli studi di MILANO  
Facoltà di AGRARIA

El. di Chimica e Chimica Fisica  
Mod. 2 CHIMICA FISICA

Lezione 6

Docente: Dimitrios Fessas

Anno Accademico 20010-2011

# **Energia di Gibbs**

Funzione di stato estensiva

$$G \equiv H - TS$$

$$G(T, P, n_i, n_j, ..)$$

## II Principio della termodinamica

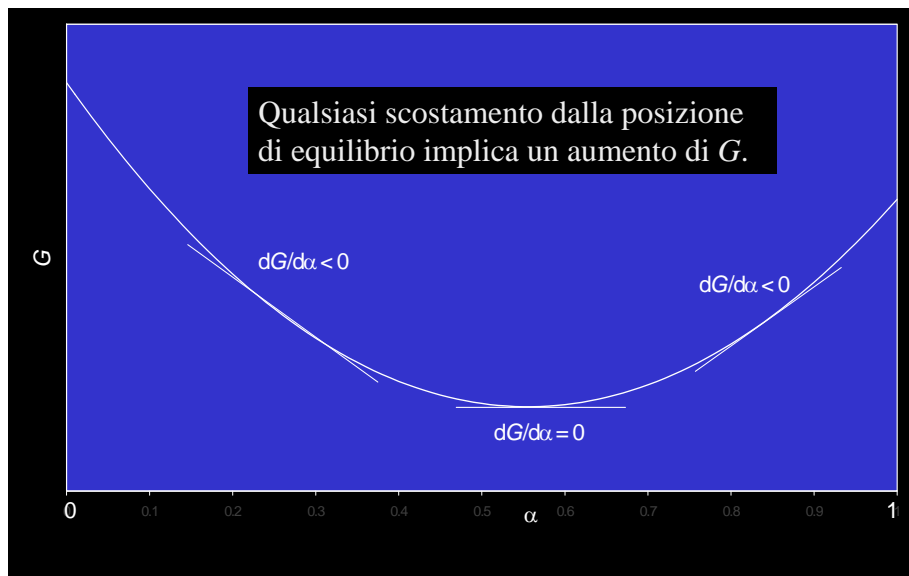
Processi spontanei  $dS > 0$

All'equilibrio  $dS = 0$  massimo

*Se  $p$  e  $T$  sono costanti*

Processi spontanei  $dG < 0$

All'equilibrio  $dG = 0$  minimo



$$G(T, p, n_i, n_j, \dots)$$

Funzione di stato

$$dG(T, p, n_i, n_j, \dots)$$

Differenziale esatto

$$dG(T, p, n_i, n_j, \dots) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i, n_j, \dots} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j, \dots} dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T, p, n_i, \dots} dn_j + \dots$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j, \dots} \equiv -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i, n_j, \dots} \equiv V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j, \dots} \equiv \mu_i$$

$$dG(T, p, n_i, n_j, \dots) = Vdp - SdT + \mu_i dn_i + \mu_j dn_j + \dots$$

Per un sistema chiuso ad un solo componente

$$dG(T, p) = Vdp - SdT$$

Per  $dT = 0$  ossia a T costante

$$dG(p) = Vdp$$

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} Vdp$$

Considero un sistema (chiuso) ad un solo componente formato da 1 mol di Gas Ideale a T costante.

$$dG(p) = Vdp$$

$$dG(p) = \frac{RT}{p} dp$$

$$\int_{G(p_1)}^{G(p_2)} dG(p) = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp$$

$$G(p_2) - G(p_1) = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Considero un sistema (chiuso) ad un solo componente formato da 1 mol di Gas Ideale a T costante.

$$G(p_2) - G(p_1) = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Definisco arbitrariamente lo stato standard  $G^\ominus$  come lo stato di un componente gassoso allo stato puro e alla pressione di un atmosfera

$$G(p) = G^\ominus + RT \ln \frac{p}{atm}$$

Considero un sistema (chiuso) ad un solo componente formato da 1 mol di Gas Ideale a T costante.

$$G(p_2) - G(p_1) = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Definisco arbitrariamente lo stato standard  $G^\ominus$  come lo stato di un componente gassoso allo stato puro e alla pressione di un atmosfera

$$G(p) = G + RT \ln \frac{p}{atm}$$

T e p costanti

Per un sistema (chiuso) che contiene complessivamente  $N$  moli

$$dG = \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

con

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, \dots} \equiv \mu_i = \bar{G}_i$$

## IN GENERALE

$$\left( \frac{\partial f}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j,\dots} \equiv \text{proprietà parziale molare}$$

### Variabili estensive: Teorema di Eulero

Essendo  $E(S, \mathbf{X})$  ed  $S$  variabili estensive si ha

$$E(\lambda S, \lambda \mathbf{X}) = \lambda E(S, \mathbf{X})$$

per qualsiasi  $\lambda$ .

$E(S, \mathbf{X})$  è una funzione omogenea di prim'ordine di  $S$  e  $\mathbf{X}$ .

Sia  $f=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  una funzione omogenea di prim'ordine di  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Allora, se poniamo  $u_i = \lambda x_i, \dots, x_n$  si ha

$$f(u_1, u_2, \dots, u_n) = \lambda f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Differenziando rispetto a  $\lambda$  otteniamo  $\left[ \frac{\partial f(u_1, u_2, \dots, u_n)}{\partial \lambda} \right]_{x_i} = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  e essendo anche

$$df(u_1, u_2, \dots, u_n) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial u_i} \right)_{u_j} du_i \Rightarrow \left( \frac{\partial f}{\partial \lambda} \right)_{x_i} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial u_i} \right)_{u_j} \left( \frac{\partial u_i}{\partial \lambda} \right)_{x_i} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial u_i} \right)_{u_j} x_i$$

Combinando la precedente equazione e l'ultima abbiamo infine

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial u_i} \right)_{u_j} x_i$$

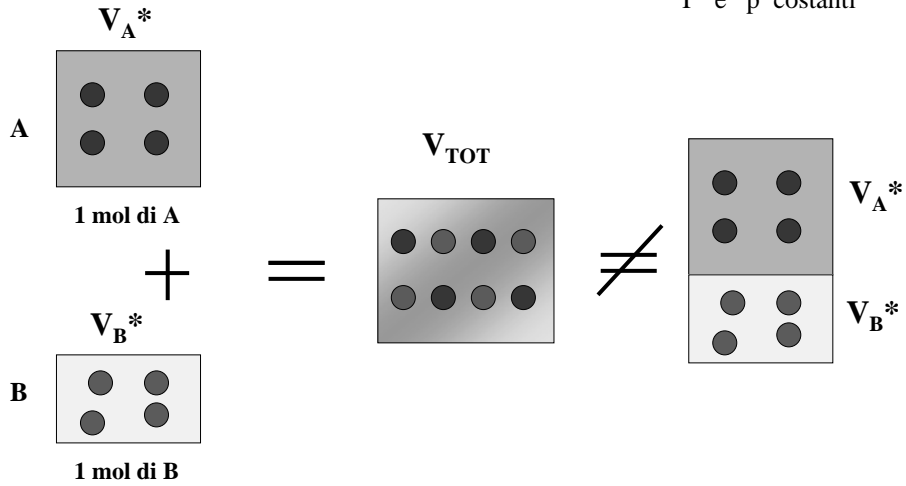
per ogni  $\lambda$ . Per  $\lambda=1$  abbiamo

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j} x_i$$

Questo è il **Teorema di Eulero** per le funzioni omogenee di prim'ordine.

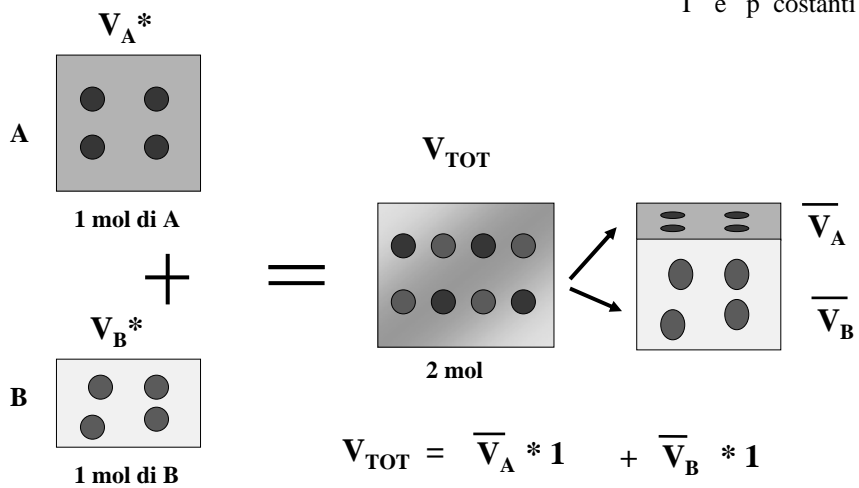
Proprietà parziali molari; introduzione

T e p costanti

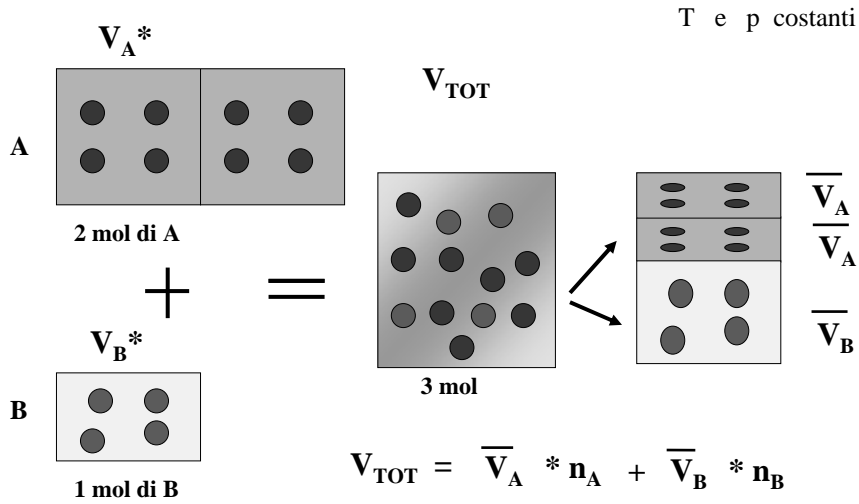


Proprietà parziali molari; introduzione

T e p costanti



Proprietà parziali molari; introduzione



$$V(T, p, n_A, n_B)$$

T e p costanti

$$dV(n_A, n_B) = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} dn_A + \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} dn_B$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} \equiv \bar{V}_A$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} \equiv \bar{V}_B$$

$$dV_{TOT} = \bar{V}_A * dn_A + \bar{V}_B * dn_B$$

↓

$$V_{TOT} = \bar{V}_A * n_A + \bar{V}_B * n_B$$



$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j,\dots} \equiv \mu_i = \bar{G}_i$

$dG(n_i, n_j, \dots) = \mu_i dn_i + \mu_j dn_j + \dots$

T e p costanti

Per un sistema (chiuso) che contiene complessivamente N moli

$G = \bar{G}_i \cdot n_i + \bar{G}_j \cdot n_j + \dots$

$G = \sum_i \bar{G}_i \cdot n_i$

$G_m = \sum_i \bar{G}_i \cdot \chi_i \quad \chi_i = \frac{n_i}{N}$

Per un sistema ad un solo componente i

$G = \bar{G}_i \cdot n_i \rightarrow \frac{G}{n_i} = \bar{G}_i \rightarrow G_{m_i} = \bar{G}_i \rightarrow G_{m_i} = \mu_i^*$

Vogliamo esprimere il potenziale chimico di un componente i,  $\mu_i$ , che si trova in un sistema con altri componenti alla temperatura T e alla pressione p (costanti), usando come riferimento il potenziale chimico dello stesso componente quando si trova allo stato **puro** e alla stessa T e p (stato standard).

$$\mu_i = \mu_i^* + \text{termine}$$

Considero un sistema (chiuso) a più componenti i, j, .... formato da N mol di Gas che può essere considerato Ideale a p e T costanti.

Ricordando che il potenziale chimico  $\mu$  ha le stesse proprietà formali dell'energia libera di Gibbs molare posso scrivere per il componente iesimo:

$$\mu_{i,g} = \mu_{i,g} + RT \ln \frac{p_i}{atm}$$

Dove g = gas,  $p_i$  = pressione parziale,

⊖ componente allo stato puro e alla pressione di un atmosfera

Questa scrittura è stata possibile ricordando che il componente iesimo non interagisce con gli altri.

Considero un sistema (chiuso) a più componenti i, j, .... formato da N mol di Gas Reale a p e T costanti.

Mantengo lo stesso formalismo e lo stesso riferimento ma tengo conto delle interazioni sostituendo  $p_i$  con il termine  $f_i$  che chiamo fugacità.

$$\mu_{i,g} = \mu_{i,g} + RT \ln \frac{f_i}{atm}$$

Dove g = gas,  $f_i$  = fugacità,

⊖ componente allo stato puro e alla pressione di un atmosfera

Questa scrittura è stata possibile ricordando che il componente iesimo non interagisce con gli altri.

Considero un sistema (chiuso) a più componenti i, j, .... formato da N mol di liquido (o solido) a p e T costanti.

Mantengo lo stesso formalismo e considero come riferimento lo stato del componente puro alla temperatura T e alla pressione p (costanti), e tengo conto delle interazioni introducendo  $a_i$  che chiamo attività.

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln a_i$$

Dove l = liquido,  $a_i$  = attività,

- \* componente allo stato puro alla pressione p e temperatura T (costanti)
- o componente allo stato puro alla pressione p = 1atm e temperatura T (costanti)

Considero un sistema (chiuso) a più componenti i, j, .... formato da N mol di liquido (o solido) a p e T costanti.

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln a_i$$

Per un sistema (chiuso) ad un solo componente liquido (o solido) a p e T costanti.

$$\mu_i = \mu_i^*$$

$$a_i = 1$$

$$a_i [0 - 1]$$

Per esprimere l'attività dei componenti di una soluzione si usano modi differenti. L'attività del solvente ( $a_s$ ) si esprime come prodotto del coefficiente di attività  $\gamma_0$  per la frazione molare del solvente:  $a_s = \gamma_0 x_0$

L'attività dei soluti viene espressa come prodotto:  $a_i = \gamma_i C_i$  (ove  $\gamma_i$  è il coefficiente di attività e  $C_i$  è la concentrazione del soluto in soluzione in molalità o molarità).

In genere, i coefficienti di attività delle specie che partecipano a una trasformazione chimica sono diversi dall'unità.

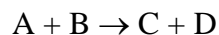
Tuttavia essi si avvicinano a 1, man mano che il comportamento del sistema nel quale avviene la trasformazione si avvicina alla idealità (pressioni molto basse nei sistemi aeriformi, diluizioni elevate nei sistemi in soluzione).

In tal caso l'attività dei componenti aeriformi di un equilibrio chimico è uguale alla loro pressione parziale ( $a_i = P_i$ ) mentre quella delle specie in soluzione corrisponde alla loro concentrazione ( $a_i = C_i$ ).

## EQUILIBRI CHIMICI

La reazione chimica è una trasformazione di molecole dovuta alla variazione di numero e tipo dei legami chimici tra i rispettivi atomi.

Per ogni reazione chimica si definiscono “reagenti” e “prodotti” e verso della reazione, indicato con una “freccia” diretta da i “reagenti” verso i “prodotti”. La “freccia” sostituisce il segno di uguaglianza (cioè di equivalenza stechiometrica).



Nel corso di una reazione chimica sono presenti “reagenti” e “prodotti” simultaneamente e la trasformazione si esaurisce quando la funzione di Gibbs raggiunge un minimo, cioè quando

$$dG = 0.$$

$dT=0, dp=0$



$$G_{reagenti} = a\mu_A + b\mu_B$$

$$G_{prodotti} = c\mu_C + d\mu_D$$

All'equilibrio:

$$\Delta G = G_{prodotti} - G_{reagenti} = 0$$

$dT=0, dp=0$

Equilibrio chimico

All'equilibrio:

$$c\mu_C + d\mu_D = a\mu_A + b\mu_B$$

Ricordando che:

$$G_{i(molare)}^\circ = G_i^\circ = \mu_i^\circ$$

$$a(G_A^\circ + RT \ln a_A) + b(G_B^\circ + RT \ln a_B) = c(G_C^\circ + RT \ln a_C) + d(G_D^\circ + RT \ln a_D)$$

e ponendo

$$\Delta G^\circ = cG_C^\circ + dG_D^\circ - (aG_A^\circ + bG_B^\circ)$$

$$\ln \left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$dT=0, dp=0$

All'equilibrio:

$$\ln \left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

Costante di equilibrio (liquidi)

$$K \equiv \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$\ln K = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

Costante di equilibrio gas ideali

$$K_p \equiv \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

Costante di equilibrio gas reali

$$K_p \equiv \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}$$

**K e K<sub>p</sub> SONO GRANDEZZE ADIMENSIONALI**

In molti casi, specie per applicazioni analitiche, si fa uso di costanti di equilibrio espresse in termini di concentrazioni molarie anziché di attività :

$$K = \frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D} \dots}{[A]^{v_A} [B]^{v_B} \dots}$$

Queste cosiddette costanti sono in realtà grandezze stechiometriche e non termodinamiche: esse hanno dimensioni proprie e **non sono vere costanti di equilibrio: il loro valore, ad esempio, varia al variare della concentrazione totale** dei componenti del sistema.

Confondere "costanti" stechiometriche con quelle termodinamiche porta a trarre conclusioni talora gravemente erranee. Questo modo di procedere è lecito infatti solo in condizioni di estrema diluizione, che si incontrano solo raramente nel caso di sistemi di interesse biologico, fisiologico, o alimentare.

Da questo uso improprio delle costanti stechiometriche derivano perfino definizioni errate, ma nondimeno molto diffuse, come quella della grandezza "pH", che non è il logaritmo decimale dell'inverso della concentrazione molare degli idrogenioni, bensì è il logaritmo decimale dell'inverso della loro attività termodinamica:

$$\text{pH} = -\log_{10} a(\text{H}_3\text{O}^+) \neq -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

**una differenza particolarmente rilevante per  $\text{pH} \rightarrow 0$  e  $\text{pH} \rightarrow 14$ .**

$dT=0, dp=0$

All'equilibrio:

$$\ln \left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

Costante di equilibrio (liquidi)

$$K \equiv \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$\ln K = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

La costante di equilibrio per le attività,  $K$ , che dipende esplicitamente dai potenziali chimici dei componenti è funzione sia della temperatura che della pressione:

$$K = K(T, p)$$



### COSTANTE DI EQUILIBRIO E TEMPERATURA

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\ominus}{RT}$$

Derivando rispetto alla  $T$ , si ottiene la EQUAZIONE DI VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left( -\frac{\Delta G^\ominus}{T} \right) = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}$$

**Se  $\Delta H < 0$  (reazione esotermica), la costante diminuisce all'aumentare di  $T$ ;**

**Se  $\Delta H > 0$  (reazione endotermica), la costante aumenta all'aumentare di  $T$ .**

### COSTANTE DI EQUILIBRIO E TEMPERATURA

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\ominus}{RT}$$

Derivando rispetto alla  $T$ , si ottiene la EQUAZIONE DI VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left( -\frac{\Delta G^\ominus}{T} \right) = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}$$

**Se  $\Delta H < 0$  (reazione esotermica), la costante diminuisce all'aumentare di  $T$ ;**

**Se  $\Delta H > 0$  (reazione endotermica), la costante aumenta all'aumentare di  $T$ .**

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\ln K(T_2) - \ln K(T_1) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$K(T_2) = K(T_1) \cdot \ell^{\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$