

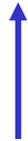
# Energia di Gibbs

a P, T costanti

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0 \quad \longrightarrow \quad dH - TdS \leq 0$$

Questa equazione può essere espressa più semplicemente riferendosi ad **una nuova funzione di stato** così definita

$$\mathbf{G = H - TS}$$



**energia di Gibbs**  
**( energia libera)**

Se lo stato del sistema cambia e **T è costante** allora la *variazione di G* è data da

$$\mathbf{dG = dH - TdS}$$

⇒ **per una trasformazione a T e P costanti**

$$\mathbf{dG = dH - TdS \leq 0}$$

$$dG_{P,T} = dH - TdS \leq 0$$

$dG_{P,T} < 0$  trasformazione spontanea

$dG_{P,T} = 0$  equilibrio

il criterio di spontaneità/equilibrio di un processo che avviene a P e T costanti è

$$dG \leq 0$$

per una trasformazione finita a T,P costanti

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \leq 0$$

***Trsformazione spontanea*** : se T, P sono costanti

$$\Delta G < 0 \quad \longleftrightarrow \quad \Delta S_{\text{tot}} > 0$$

**Attenzione !**

**Se P e T NON sono costanti G è ugualmente definita ma  $\Delta G$  NON rappresenta più il criterio di spontaneità della trasformazione**

# Energia di Gibbs e Spontaneità

**Il segno di  $\Delta G$  fornisce la direzione di un processo a T, P costanti**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

Distinguiamo i due contributi alla variazione di energia di Gibbs

- Entropico ( $\Delta S$ )
- Entalpico ( $\Delta H$ )

**Il segno di  $\Delta G$  dipende dal segno e dal valore dei due termini**

$\Delta H$     $\Delta S$     $\Delta G$

-	+	-	Processo spontaneo $\forall T$
+	-	+	Processo mai spontaneo $\forall T$

**Se  $\Delta H$  e  $\Delta S$  hanno lo stesso segno il segno di  $\Delta G$  dipende da T**

# Energia di Helmholtz

a **V, T costanti**

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad \longrightarrow \quad dU - TdS \leq 0$$

introduciamo una nuova funzione TD

$$A = U - TS$$



**energia di Helmholtz**

Se lo stato del sistema cambia a **T costante**  
allora la variazione di A è data da

$$dA = dU - T dS$$

$$dA_{V,T} \leq 0$$

## Proprietà di G

Consideriamo la funzione di stato G e ricaviamo **(combinando il I e il II principio)** importanti relazioni che mostrano come varia G al variare di P e T

$$G = H - TS$$



$$U + PV$$

$$\Rightarrow G = U + PV - TS$$

La variazione di G al variare delle proprietà che la definiscono è

$$dG = VdP - SdT$$

**relazione fondamentale** che mostra la dipendenza di G da P e T

$$G = G(P, T)$$

$$\mathbf{G = G (P, T)}$$

Poiché G è una funzione di stato, possiamo esprimere la sua variazione infinitesimale dG in funzione di P e T mediante la

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

Confrontando con l'espressione

$$\mathbf{dG = VdP - SdT}$$

le due derivate parziali coincidono con i coefficienti angolari dei grafici dG in funzione di P e T rispettivamente

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \qquad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

## Dipendenza di G dalla Pressione a T cost

A T costante la **variazione di G con P** è data da

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \mathbf{dG = VdP}$$

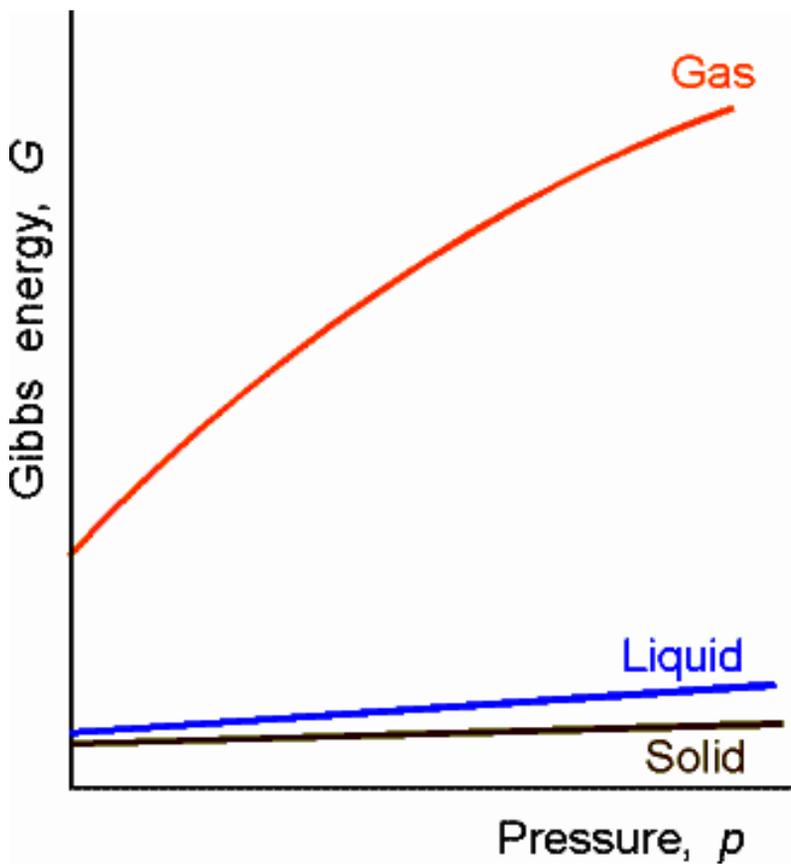
La variazione di G con P è determinata dal volume del campione.

**V** è una quantità **sempre positiva**, quindi **G aumenta sempre all'aumentare di P** (a T costante)

Osserviamo che, in genere, per una sostanza pura nelle sue fasi (G, L, S) si ha

$$\mathbf{V (Gas) \gg V (L) > V (S)}$$

quindi l'energia di Gibbs aumenta con P in modo diverso a seconda della fase in cui si trova la sostanza considerata



$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

↓  
 pendenza  
 della curva  
 G vs P

$$V(\text{gas}) \gg V(\text{L}) > V(\text{S})$$

L'andamento delle curve G vs P (a T costante) per le tre fasi di una sostanza indica che l'energia di Gibbs aumenta in modo consistente con P per la fase gassosa, molto meno per la fase liquida e ancor meno per quella solida

Per una trasformazione finita da  $i$  a  $f$ , la **variazione di  $G$  con  $P$  a  $T$  costante** è data da

$$\Delta G = G_f - G_i = \int_i^f dG = \int_i^f V dP$$

- per **solidi e liquidi**

**$V$  varia poco con  $P$**  e si può, in prima approssimazione, considerarlo costante

$$\Delta G = \int_i^f V dP = V \int_{P_i}^{P_f} dP = V \Delta P$$

- per un **gas**

**$V$  varia molto con  $P$**  ; se si considera un gas con *comportamento ideale*

$$\Delta G = \int_{P_i}^{P_f} V dP = \int_{P_i}^{P_f} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

# Dipendenza di G dalla Temperatura a P costante

$$dG = VdP - SdT$$

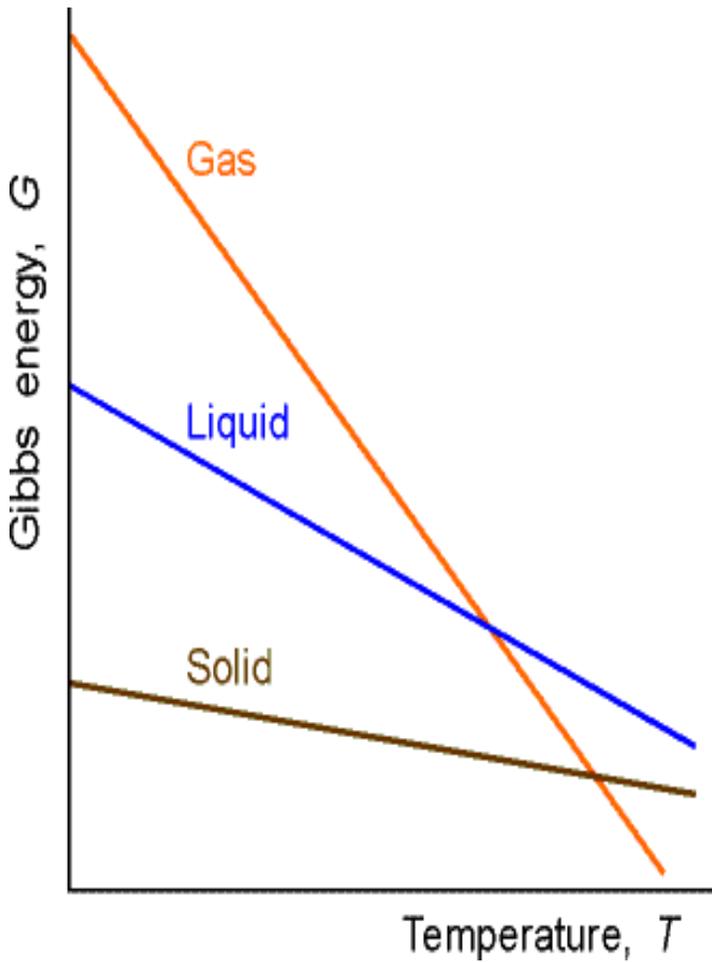
A P costante la variazione di G con T è

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

**S** è una quantità sempre **positiva**, quindi **G diminuisce sempre all'aumentare di T** (a P costante)

La rapidità con cui G diminuisce con T dipende dalla fase in cui si trova il campione (sistema). Infatti

$$S(\text{gas}) \gg S(\text{liquido}) > S(\text{solido})$$



$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$



pendenza  
della curva  
G vs T

il grafico qualitativo mostra che **più S è grande** più la diminuzione di G è rapida.

**Poichè**

$$S(\text{gas}) \gg S(\text{liquido}) > S(\text{solido})$$

**l'energia di Gibbs della fase gassosa varia di più al variare di T rispetto alla fase liquida e alla fase solida**

La variazione di  $G$  con  $T$  è espressa in funzione dell'entropia

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

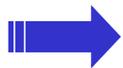
Ci interessa trovare una relazione per la variazione di  $G$  con  $T$  in termini di  $H$

possiamo **reformulare la relazione sopra in funzione dell'entalpia** partendo dalla definizione di  $G$

$$G = H - TS$$



$$-S = (G - H)/T$$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G - H}{T}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G - H}{T}$$

Riscriviamo l'eq. come

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

Osserviamo : se facciamo la derivata rispetto a T del rapporto G/T otteniamo

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_P = \frac{1}{T} \left[ \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T}}_{-\frac{H}{T}} \right]$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad \text{equazione di Gibbs-Helmholtz}$$

**esprime la dipendenza di G/T da T**

Per un processo finito tra lo stato *i* e lo stato *f*

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

## NOTE :

- La scelta dell'energia di Gibbs come funzione di riferimento è dovuta al fatto che le condizioni operative normali sono a T e P costanti;
- La **dipendenza di G dalla pressione** è data dall'espressione

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

- Per le fasi condensate (stati liquido e solido) le grandezze energetiche principali, come l'energia di Gibbs, *dipendono molto poco dalla pressione*;
- **La dipendenza di Gibbs dalla temperatura** è data dalla relazione di Gibbs-Helmholtz

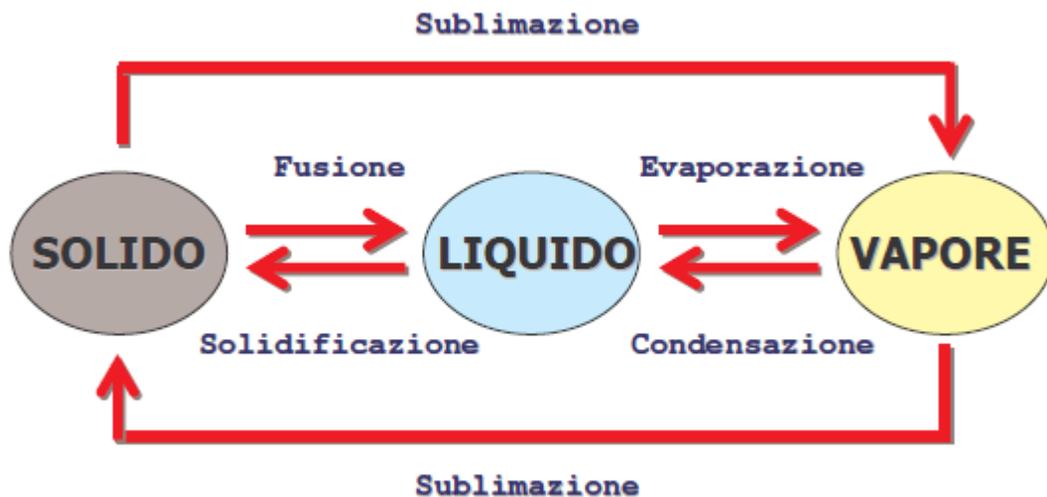
$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

secondo cui la variazione di energia di Gibbs con la temperatura dipende dal contenuto entalpico del sistema.

# Studio TD di sistemi di interesse chimico

Il sistema più semplice da studiare da un punto di vista TD è un sistema ad un solo componente : **sostanza pura**

In particolare vogliamo studiare le **trasformazioni fisiche delle sostanze pure** (transizioni di fase ed equilibrio tra le fasi)



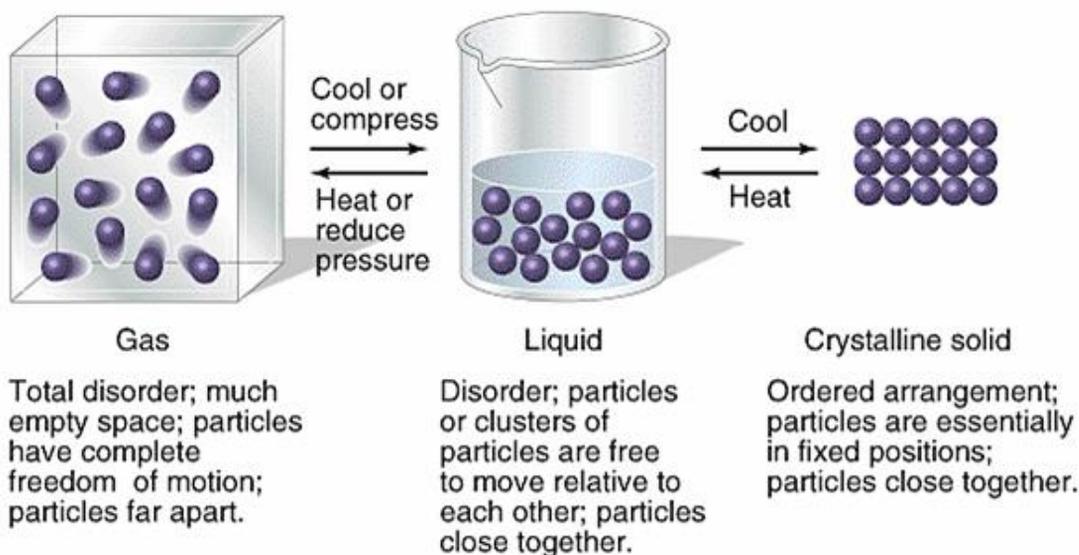
↓  
diagramma di stato

# Equilibrio tra le fasi e diagrammi di stato di sostanze pure

- **fase** : parte della materia fisicamente e chimicamente omogenea

La fase di un sistema e' in contatto con altre parti del sistema ma separata da esse da superfici ben definite

- **transizione di fase** : passaggio spontaneo da una fase ad un'altra a valori ben definiti di P e T



**I cambiamenti di fase richiedono energia per vincere le forze intermolecolari**

# Il Potenziale Chimico per una sostanza pura

Per descrivere l'equilibrio tra le fasi di una sostanza pura è conveniente utilizzare **l'energia di Gibbs molare,  $G_m$**

Per un sistema ad un componente **l'energia di Gibbs molare è anche chiamata potenziale chimico**

$$\mu = G_m$$

**NB** In TD il concetto di «potenziale chimico» ha un significato più ampio ed esprime la variazione di  $G$  al variare della composizione di una miscela

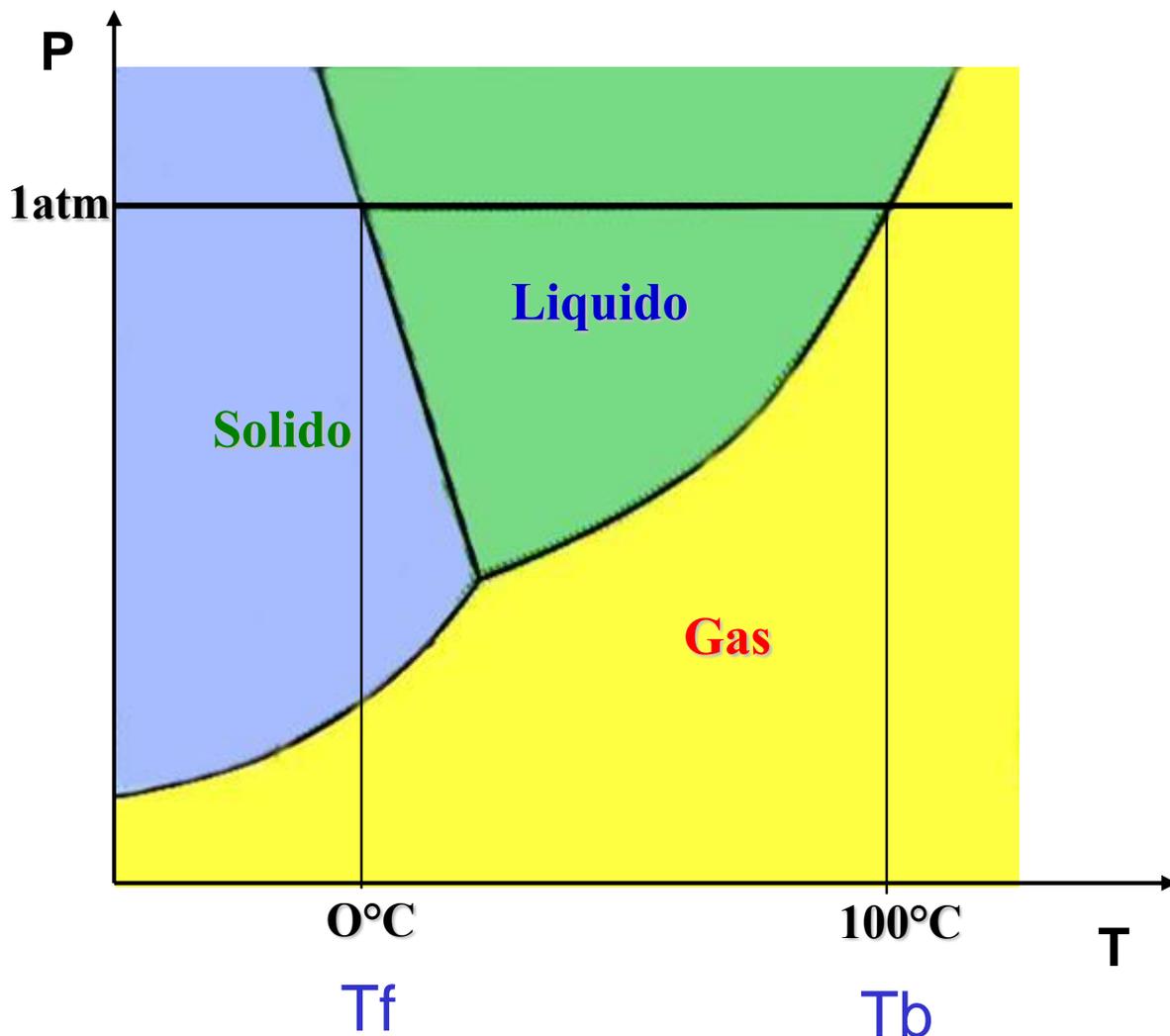
$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

Dato che per una sostanza pura  **$G = n G_m$** ,  
( $G_m$  energia libera molare)


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

**Per una sostanza pura il potenziale chimico corrisponde all'energia di Gibbs molare**

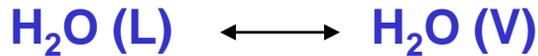
**Diagramma di fase di una sostanza pura :**  
diagramma di **P vs T** che mostra le regioni  
(aree del piano P-T) nelle quali le **varie fasi**  
**sono stabili.**



Le **curve che separano le regioni** di stabilità  
(**confini di fase**) mostrano i **valori di T e P**  
per i quali due **fasi sono all'equilibrio**

# Equilibrio tra le fasi

- Considero due fasi di una sostanza pura in equilibrio tra loro (T,P costanti)



- Energia di Gibbs del sistema L-V

$$G = G^L + G^V$$

- dn moli di liquido siano trasferite da L a V, a T,P costanti; la variazione di G è

$$dG = \left( \frac{\partial G^L}{\partial n^L} \right)_{T,P} dn^L + \left( \frac{\partial G^V}{\partial n^V} \right)_{T,P} dn^V$$

$\uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow$   
 $\mu^L \qquad \qquad \qquad \mu^V$

essendo

$$dn^V = -dn^L$$

$$dG = (\mu^V - \mu^L) dn^V \qquad P, T \text{ costanti}$$

all'equilibrio  $dG = 0 \rightarrow (\mu^V - \mu^L) = 0 \Rightarrow \boxed{\mu^V = \mu^L}$

**equilibrio tra le fasi : uguaglianza tra i potenziali chimici delle fasi**