

Energia di Gibbs

a **P, T costanti**

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

introduciamo una nuova funzione termodinamica 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 ΔG NON rappresenta più il criterio di spontaneità della trasformazione

Energia di Gibbs e Spontaneità

Il segno di ΔG 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 (ΔS)
- Entalpico (ΔH)

Il segno di ΔG dipende dal segno e dal valore dei due termini

ΔH ΔS ΔG

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

Se ΔH e ΔS hanno lo stesso segno il segno di ΔG 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

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

Dipendenza di G dalla Pressione a T cost

$$dG = VdP - SdT$$

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

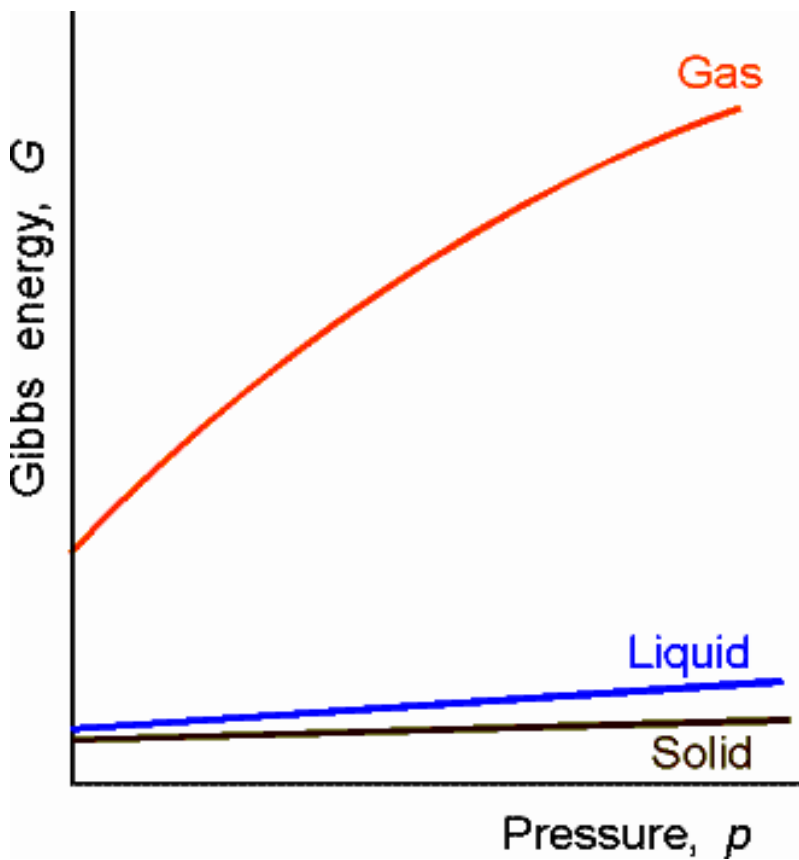
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

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

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

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

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

- per **solidi e liquidi**

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

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

- per un **gas**

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

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

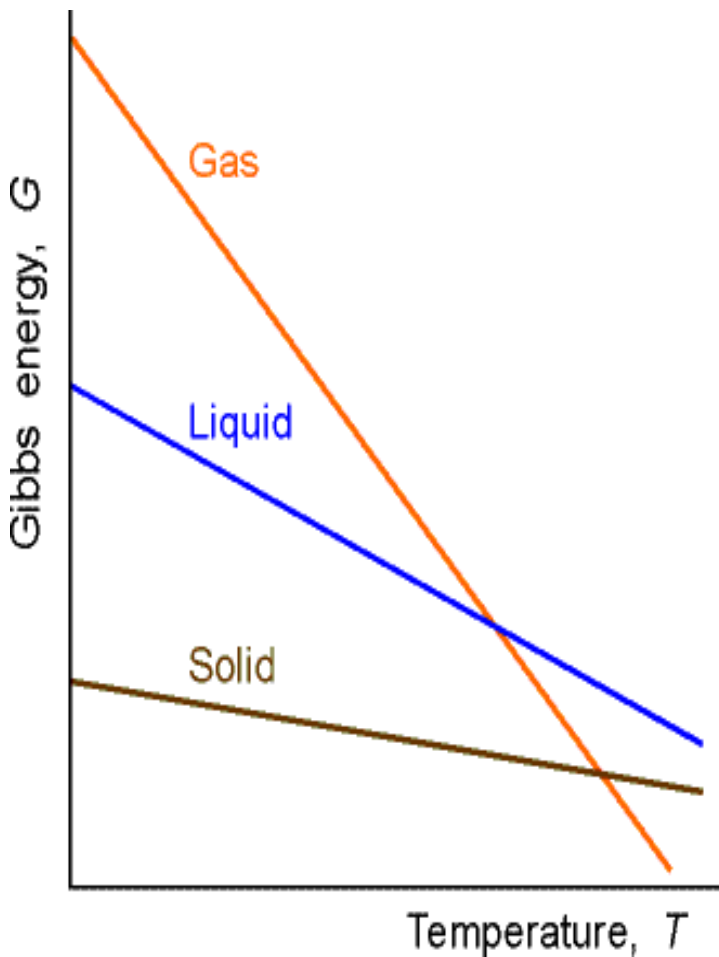
Dipendenza di G dalla Temperatura a P costante

$$dG = VdP - SdT$$

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)



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



pendenza
della curva
G vs T

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

Essendo per una sostanza nelle sue fasi

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

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 variazione di G con la pressione è data dall'espressione

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

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

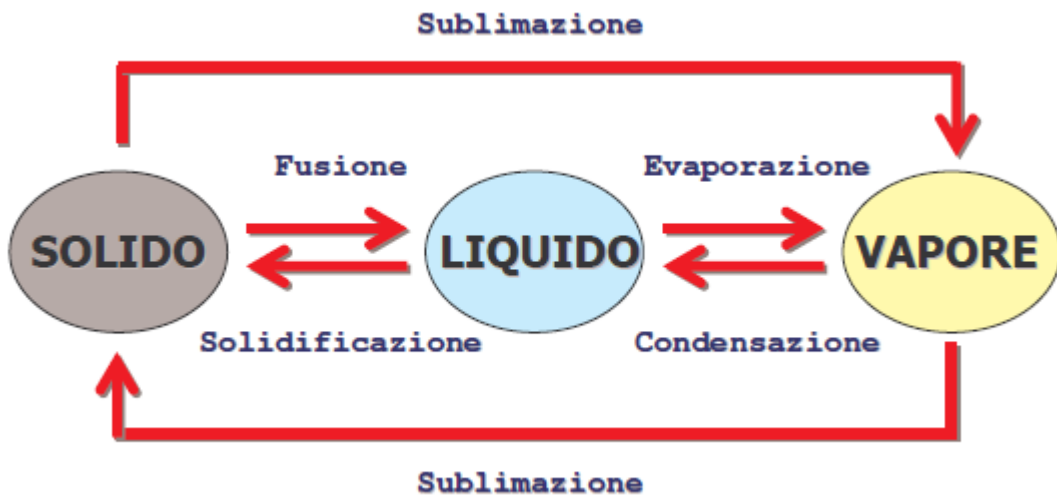
$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = - \frac{H}{T^2}$$

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 transizioni di fase e l'equilibrio tra le fasi per una sostanza pura



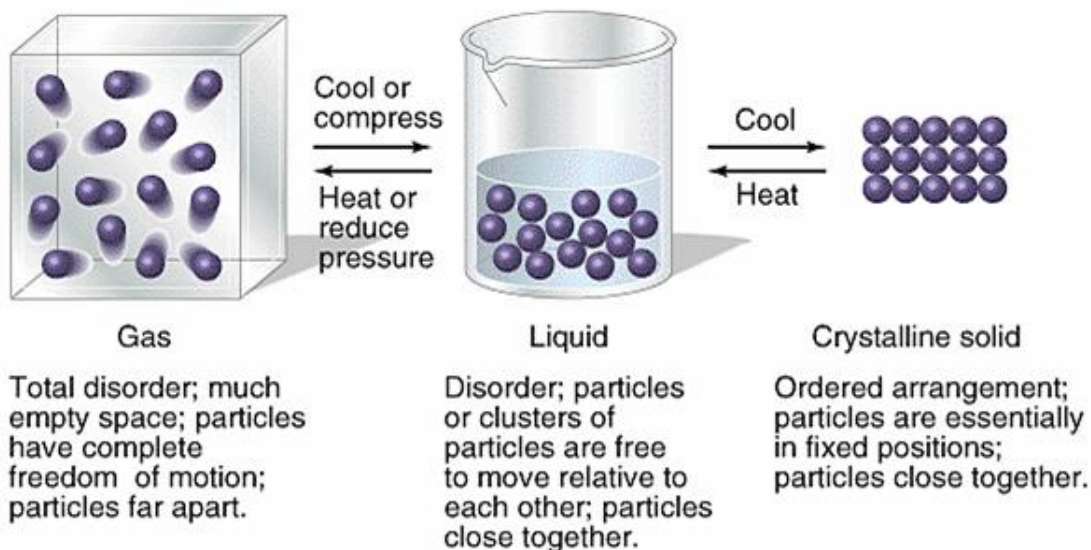
↓
diagramma di stato

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

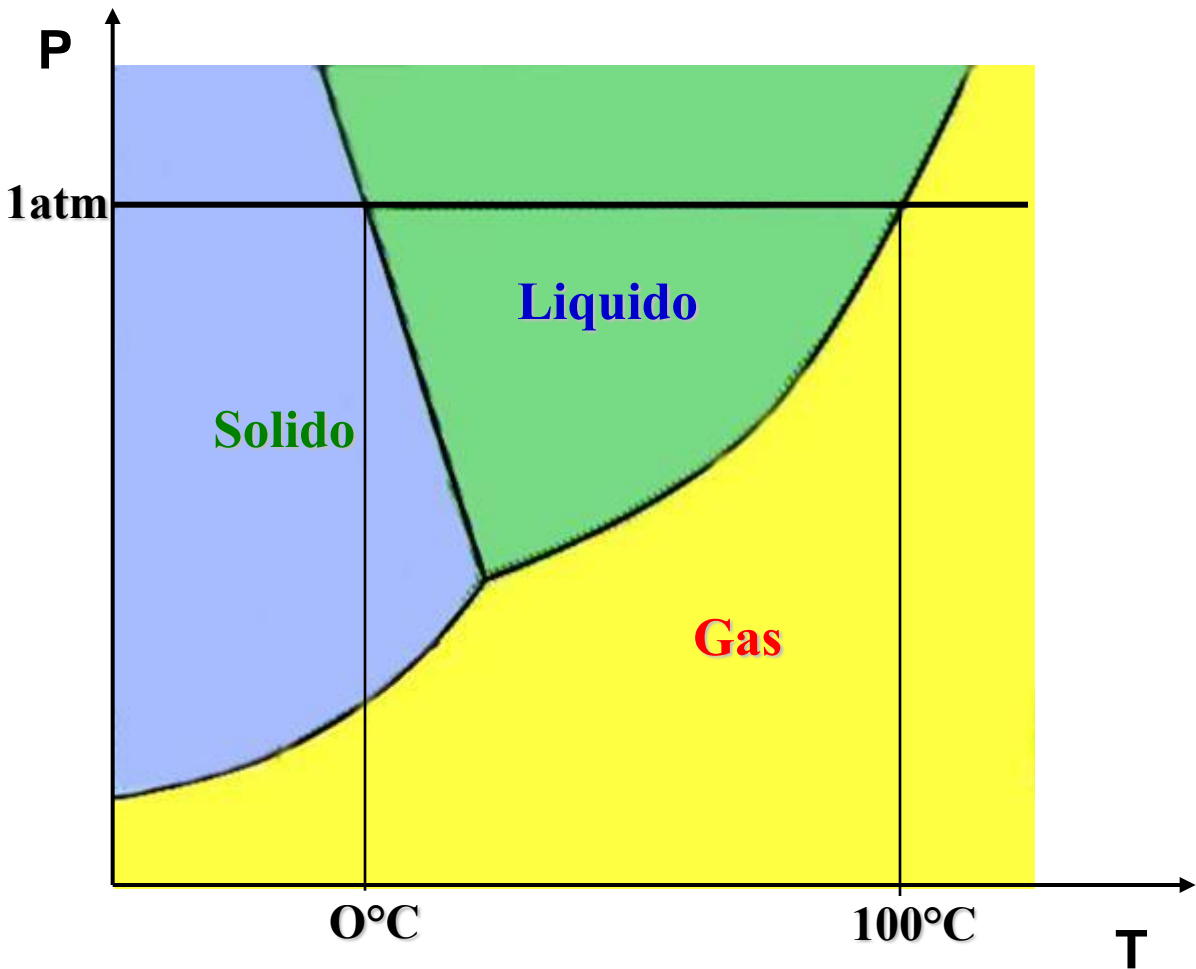


I cambiamenti di fase richiedono energia per vincere le forze intermolecolari

• **diagramma di fase di una sostanza** :

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**



Il Potenziale Chimico per una sostanza pura

Per descrivere il diagramma di fase di una sostanza pura è conveniente utilizzare l'energia di Gibbs molare detta anche potenziale chimico della sostanza pura

Consideriamo il numero di moli di una sostanza pura come una quantità variabile; se T e P sono costanti l'energia di Gibbs varia con il numero di moli e si definisce potenziale chimico μ la quantità

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

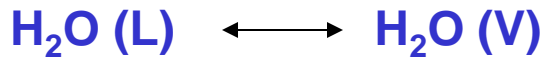
Dato che per una sostanza pura $G = n G_m$,
(G_m energia libera molare)

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

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

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 μ^L \uparrow μ^V

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

all'equilibrio $dG = 0$

$$\longrightarrow (\mu^V - \mu^L) = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mu^V = \mu^L}$$

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

$$dG = (\mu^V - \mu^L)dn^V$$

P, T costanti

- all'equilibrio $dG=0$ e $\mu^V = \mu^L$
- se le due fasi non sono più all'equilibrio come reagisce il sistema?

Il sistema tende **spontaneamente** verso una situazione in cui $dG < 0$



- se $\mu^V > \mu^L \Rightarrow dn^V < 0$
cioè le moli si trasferiscono dalla fase V alla fase L
- se $\mu^V < \mu^L \Rightarrow dn^V > 0$
cioè le moli si trasferiscono dalla fase L alla fase V

Le moli si spostano dalla zona a potenziale maggiore alla zona a potenziale minore

Potenziale Chimico e Stabilità

Come si valutano le condizioni di **P** e **T** per le quali **una fase è più stabile di un'altra?**

- **all'equilibrio (T,P costanti)** il potenziale chimico di due fasi è uguale

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$$

La condizione di equilibrio tra fasi diverse è che il potenziale chimico delle fasi sia lo stesso in tutte le parti di ciascuna fase e tra le fasi stesse

- **al variare di T e P** il principio che guida una transizione di fase è la tendenza del sistema a portarsi a valori più bassi di energia di Gibbs molare

**ad una certa T,P
è più stabile la fase con minor μ**

Per conoscere quali sono le zone di stabilità delle fasi di una sostanza pura dobbiamo considerare come varia G_m (o μ) con T e P

$$dG_m = V_m dP - S_m dT$$

o, equivalentemente

$$d\mu = V_m dP - S_m dT$$

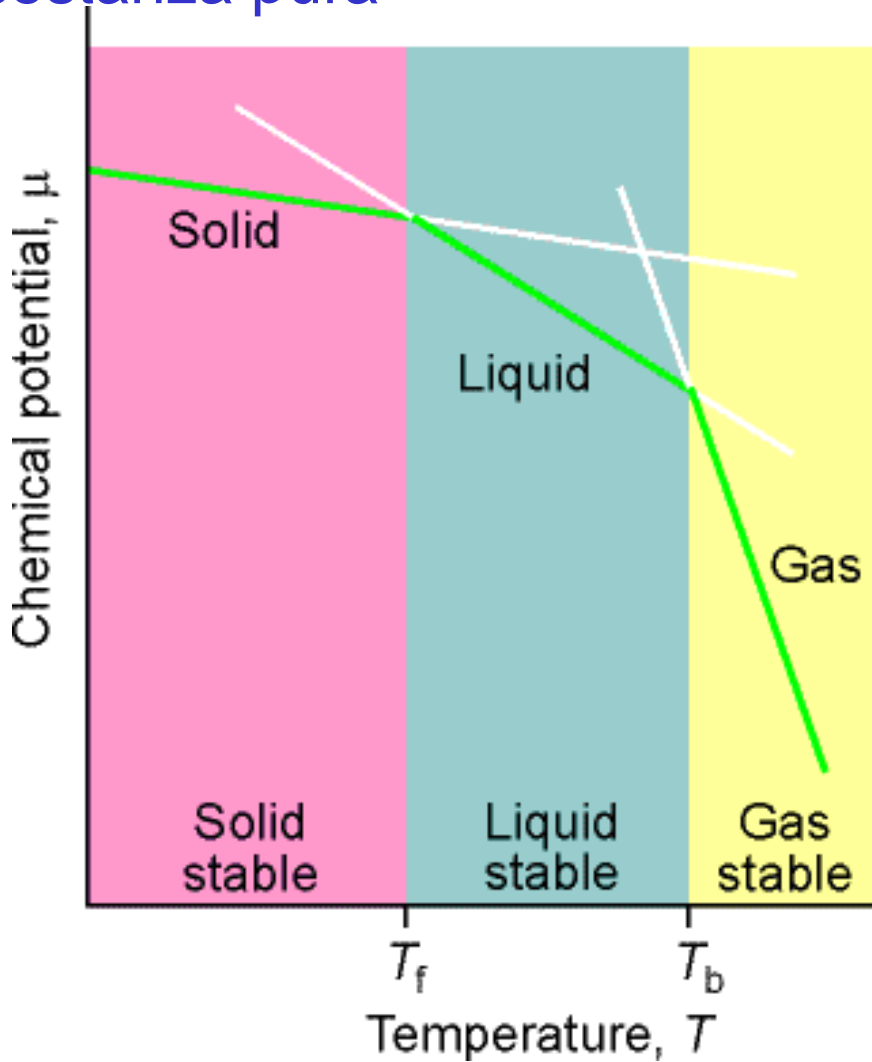
a P cost, la dipendenza di μ da T è :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S_m$$

a T cost, la dipendenza di μ da P è :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m$$

dependenza di μ da T (fase S, L e G) per una sostanza pura



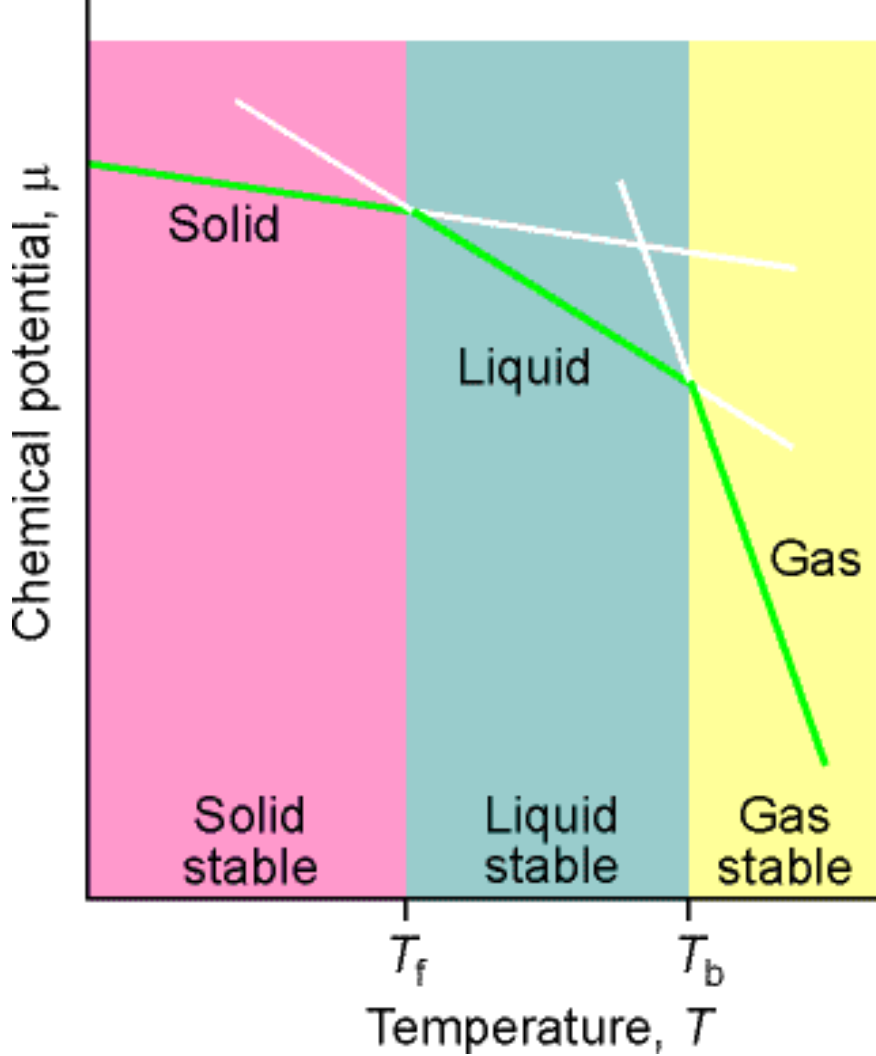
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S_m$$

$$S_m(\text{G}) \gg S_m(\text{L}) > S_m(\text{S})$$

All'aumentare di T , μ del solido è maggiore di μ del liquido; a T ancora più alte μ del liquido tende a superare μ del gas

⇒ a basse T è più stabile la fase solida

⇒ ad alte T è più stabile la fase gassosa

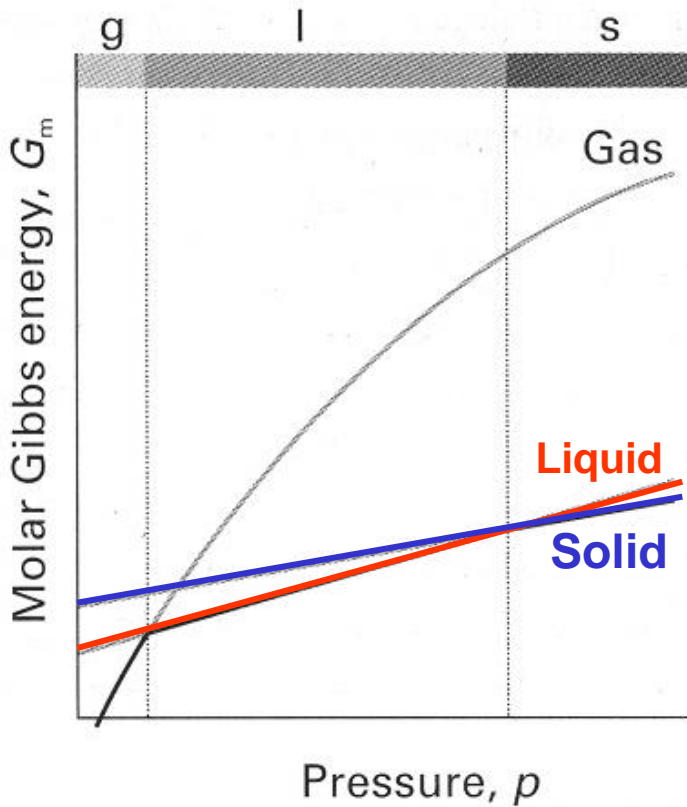


Discontinuità nella pendenza di μ vs T : in corrispondenza delle T di transizione di fase

T_f : temperatura alla quale, ad una certa P , la fase liquida e la fase solida hanno lo stesso potenziale (sono cioè all'equilibrio)

T_b : temperatura alla quale, ad una certa P , la fase liquida e la fase gassosa hanno lo stesso potenziale

dipendenza di μ da P (fase S, L e G) per una sostanza pura



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m$$

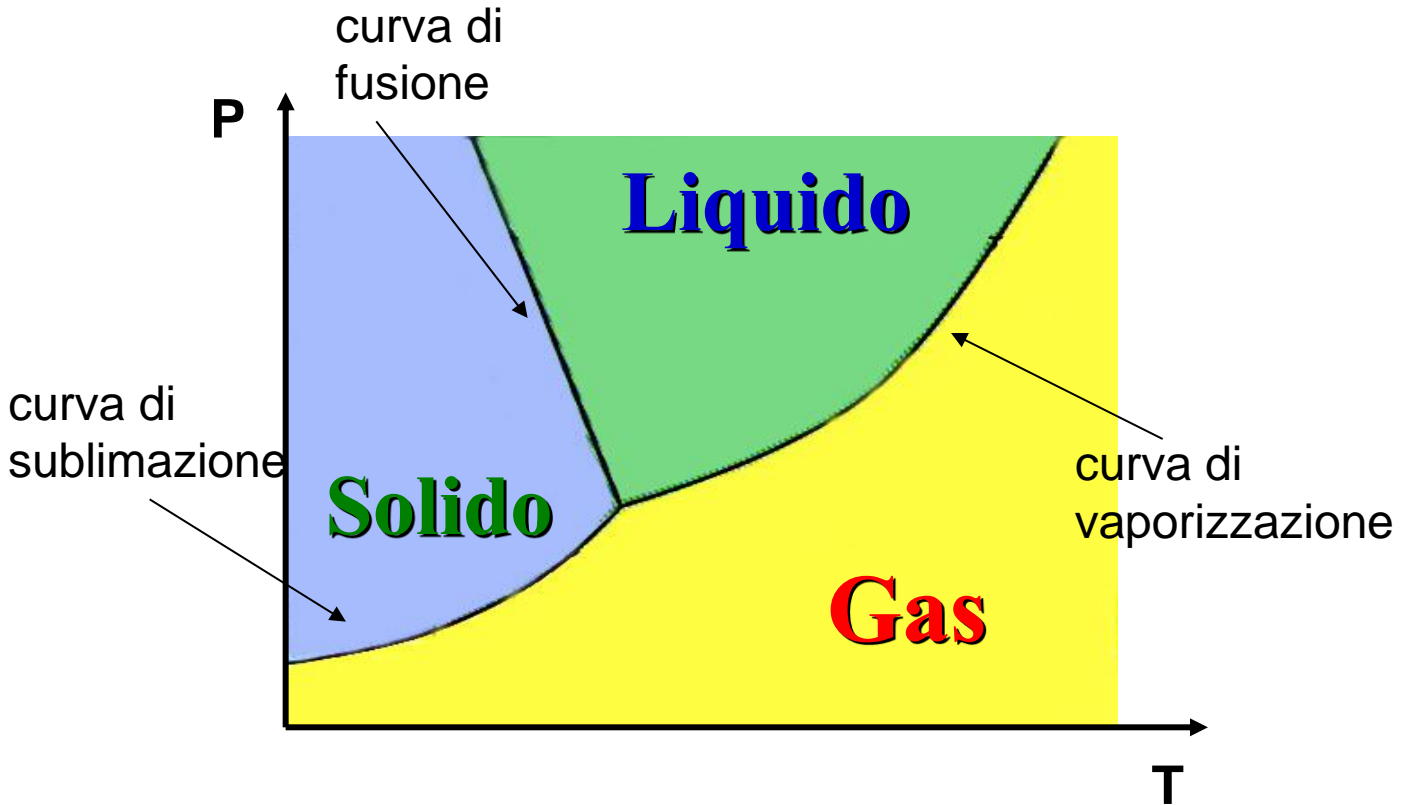
$$V_m(\text{G}) \gg V_m(\text{L}) > V_m(\text{S})$$

A basse P μ del gas è minore;
all'aumentare di P μ del gas supera μ del liquido e del solido; a P più alte μ del liquido supera μ del solido

- ⇒ a basse P è più stabile la fase gassosa
- ⇒ **ad alte P è più stabile la fase solida**

Dall'analisi dell'andamento di μ con T e P si ricava che:

- a basse T ed alte P è stabile la fase solida
- ad alte T e basse P è stabile la fase gassosa
- a valori intermedi di T e P è stabile la fase liquida

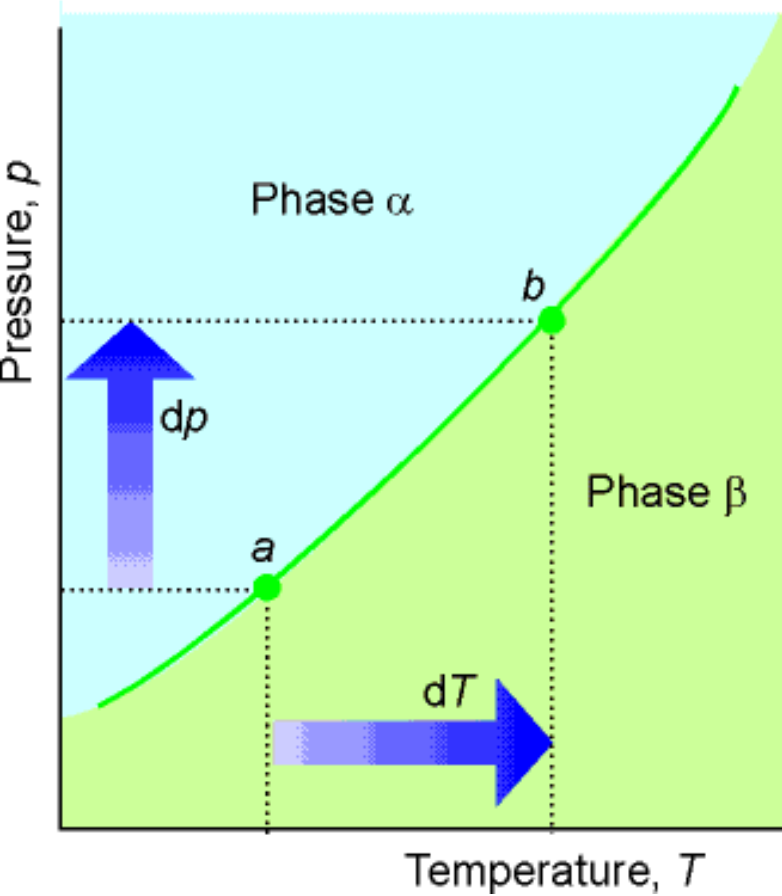


Vogliamo derivare un'equazione che descriva la curva di equilibrio tra una coppia di fasi α e β

La curva di equilibrio (confine) tra due fasi si trova a quei valori di T e P per i quali

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P)$$

Equazione di Clapeyron (equilibrio tra due fasi)



- all'equilibrio
 $\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P)$
(curva di confine)
- si consideri il **punto a** sulla curva di confine; se il sistema viene perturbato di dP e dT : i potenziali delle due fasi variano
- si raggiunge un nuovo equilibrio (**punto b**)

$$\mu_{\alpha} + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} + d\mu_{\beta}$$

$$\Rightarrow d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$

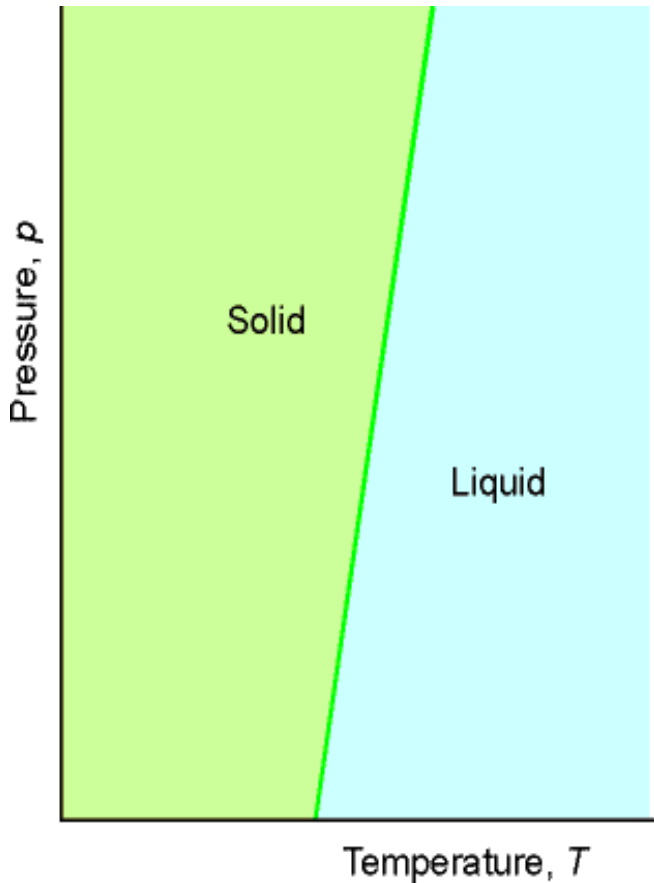
$$V_m(\alpha)dP - S_m(\alpha)dT = V_m(\beta)dP - S_m(\beta)dT$$



$$dP/dT = \Delta S_{m, \text{trf}} / \Delta V_{m, \text{trf}}$$

**Equazione
di Clapeyron**

Equilibrio Solido-Liquido (curva di fusione)



- fusione : passaggio $S \rightarrow L$
- $dP/dT = \Delta S_{m, fus} / \Delta V_{m, fus}$
- $\Delta S_{m, fus} = \Delta H_{m, fus} / T$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m, fus}}{T \Delta V_{m, fus}}$$

equazione di Clapeyron per la fusione

La pendenza della curva dP/dT di solito è positiva ($\Delta H_{fus} > 0$, $\Delta V_{fus} > 0$)

Se consideriamo $\Delta H_{m, fus}$ e $\Delta V_{m, fus}$ costanti, integrando l'equazione di Clapeyron tra (P_i, T_i) e (P_f, T_f) :

$$P_f = P_i + \frac{\Delta H_{m, fus}}{\Delta V_{m, fus}} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

Equazione della curva di confine Solido-liquido



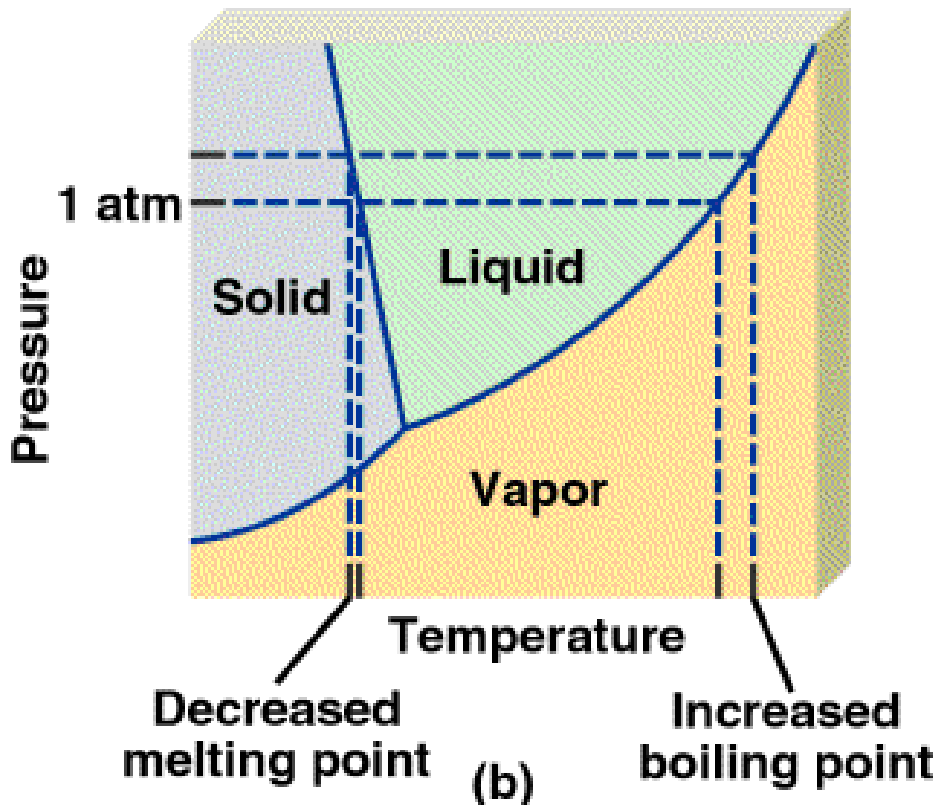
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m,fus}}{T\Delta V_{m,fus}}$$

la curva S/L ha pendenza negativa

↖

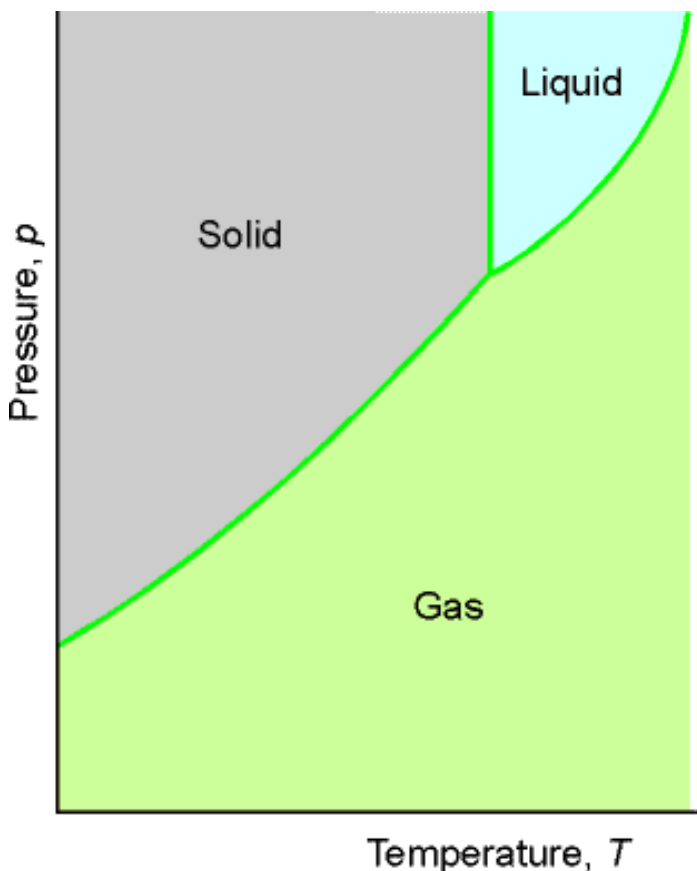
$$\Delta V_{m,fus} < 0$$

Qual è l'effetto di P sul punto di fusione di H₂O?



l'aumento di P favorisce la fusione (T_f diminuisce)

Equilibrio Liquido-Gas e Solido-Gas



Liquido \rightarrow gas

$$dP/dT = \Delta H_{m,\text{vap}}/T\Delta V_{m,\text{vap}}$$

$$\Delta H_{m,\text{vap}} > 0, \Delta V_{m,\text{vap}} > 0$$

Solido \rightarrow gas

$$dP/dT = \Delta H_{m,\text{sub}}/T\Delta V_{m,\text{sub}}$$

$$\Delta H_{m,\text{sub}}, \Delta V_{m,\text{vap}} > 0$$

\Rightarrow curve sempre con pendenza positiva

$$V_m(\text{g}) \gg V_m(\text{l}) > V_m(\text{s})$$

$$\Rightarrow \Delta V_{m,\text{vap}} \cong V_m(\text{g})$$

$$\Rightarrow \Delta V_{m,\text{sub}} \cong V_m(\text{g})$$

$$V_m(\text{g}) = RT/P$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_m}{RT^2}$$

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

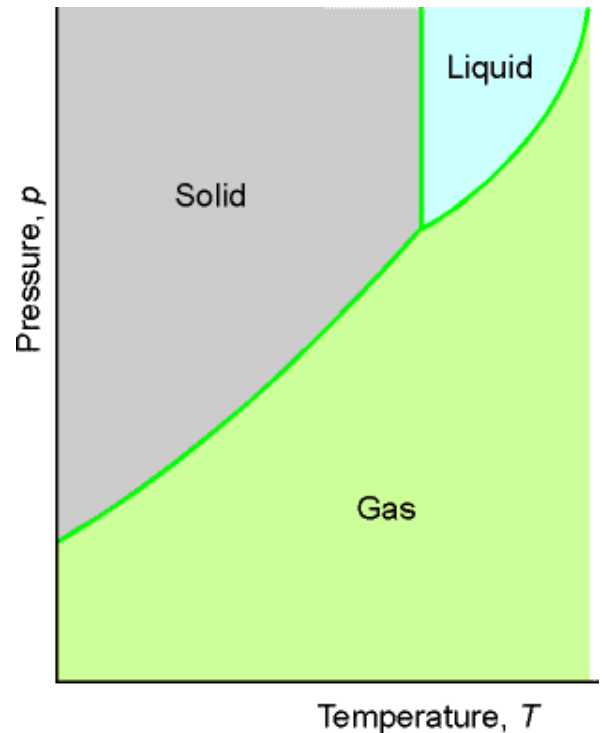
equazione di Clausius-Clapeyron

↑
curva di confine L-G e S-G

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

Integrando tra (P_i, T_i) e (P_f, T_f)

$$\ln \frac{P_f}{P_i} = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$$



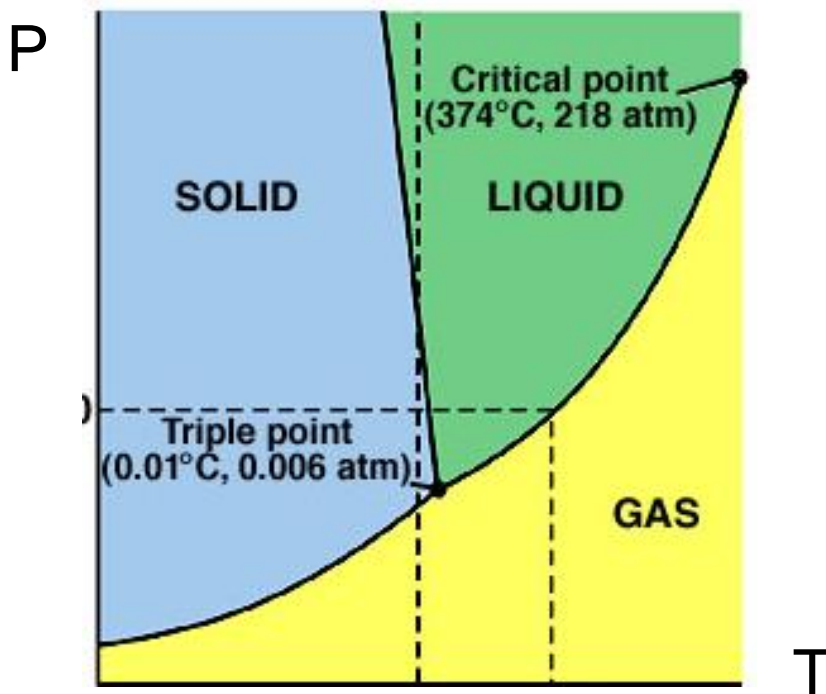
Poiché $\Delta H_{m,\text{sub}} > \Delta H_{m,\text{vap}}$ la pendenza della curva S-G è maggiore di quella L-G

Equilibrio Solido-Liquido-Vapore

Si realizza per quei **valori di T,P** per i quali

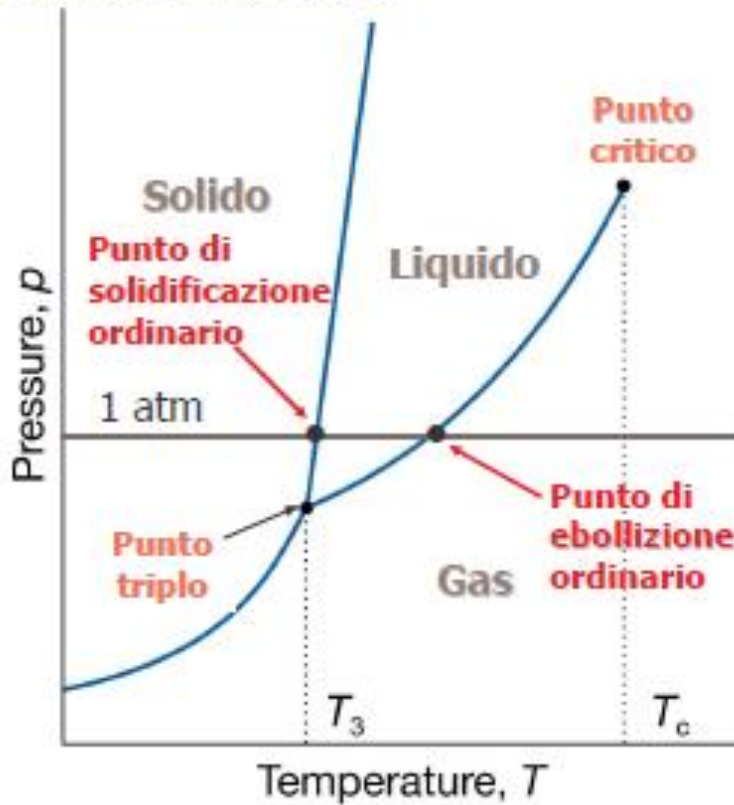
$$\mu(s) = \mu(l) = \mu(g)$$

I **valori di T,P** sono quelli del **Punto Triplo** (caratteristico per ogni sostanza;
H₂O : T=273.1 K, P=6.11 mb)



- Le linee mostrano i valori (P,T) di coesistenza di due fasi .
- Al **punto triplo** coesistono tre fasi.
- La linea L/G termina al **punto critico** (al punto critico liquido e gas sono indistinguibili)

PUNTI CARATTERISTICI

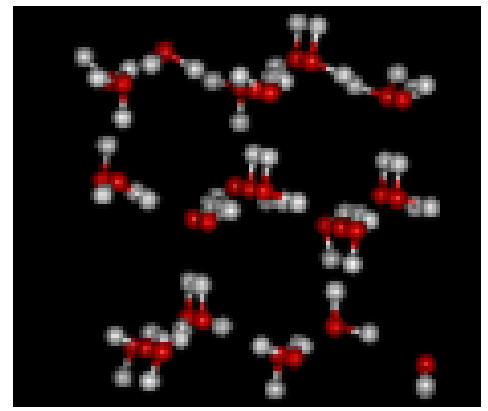
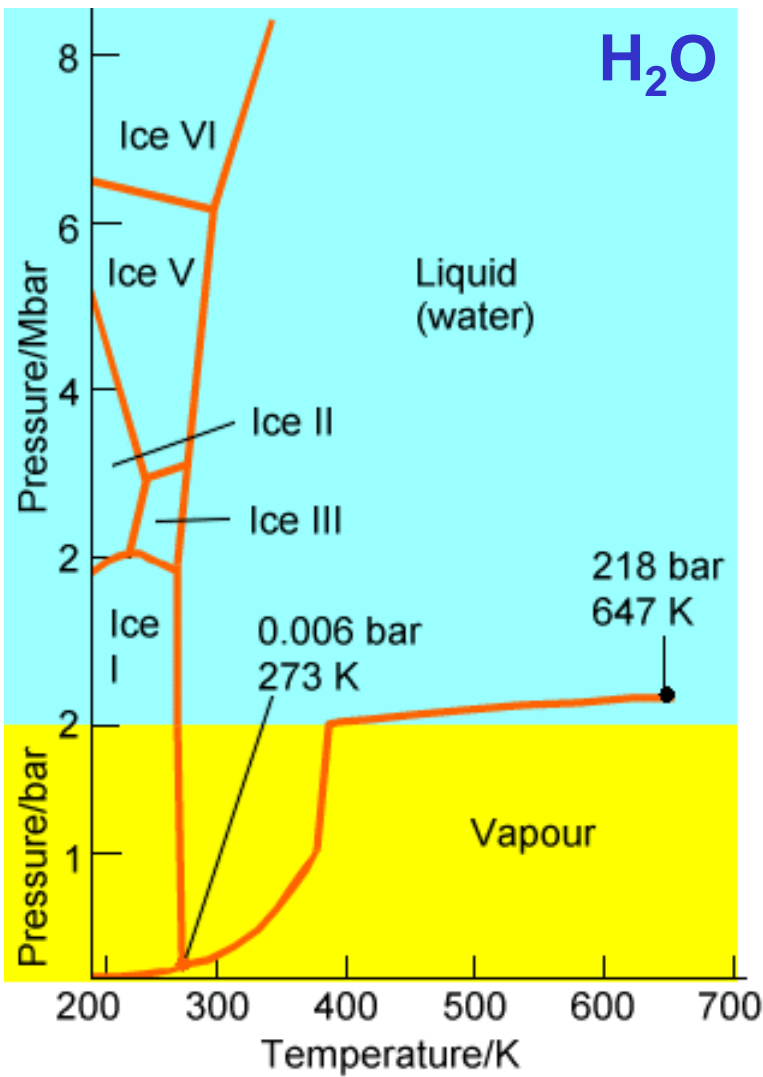


Punto triplo: punto di intersezione delle curve di confine S,L e G. Individua la più bassa P e la più bassa T alle quali può esistere la fase liquida (per H₂O P=0.006 atm e T=273.15 K)

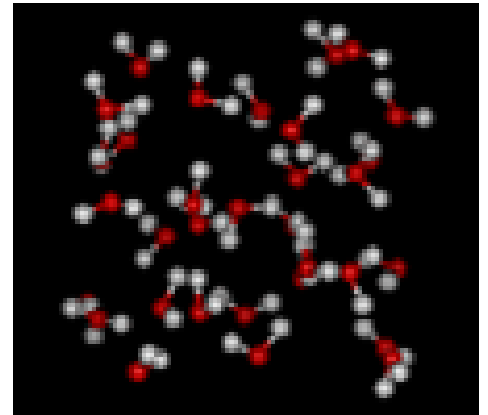
Punto critico: T alla quale scompare la superficie di separazione tra fase L e fase G per effetto del riscaldamento in un recipiente chiuso. Alla T_c e al di sopra di essa esiste un'unica fase detta *fluido supercritico*.

La curva L-V non va oltre la T_c

T_c individua la T più alta alla quale può esistere la fase liquida.

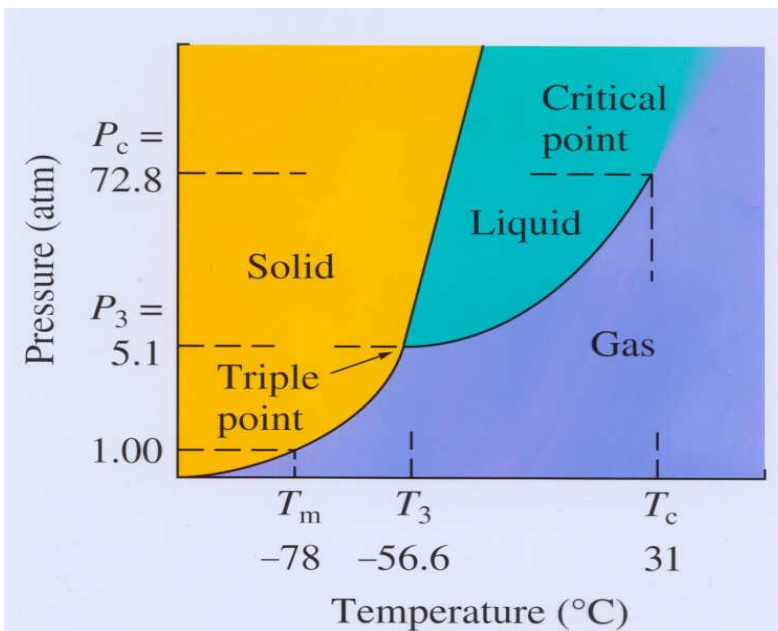


Ghiaccio



Acqua

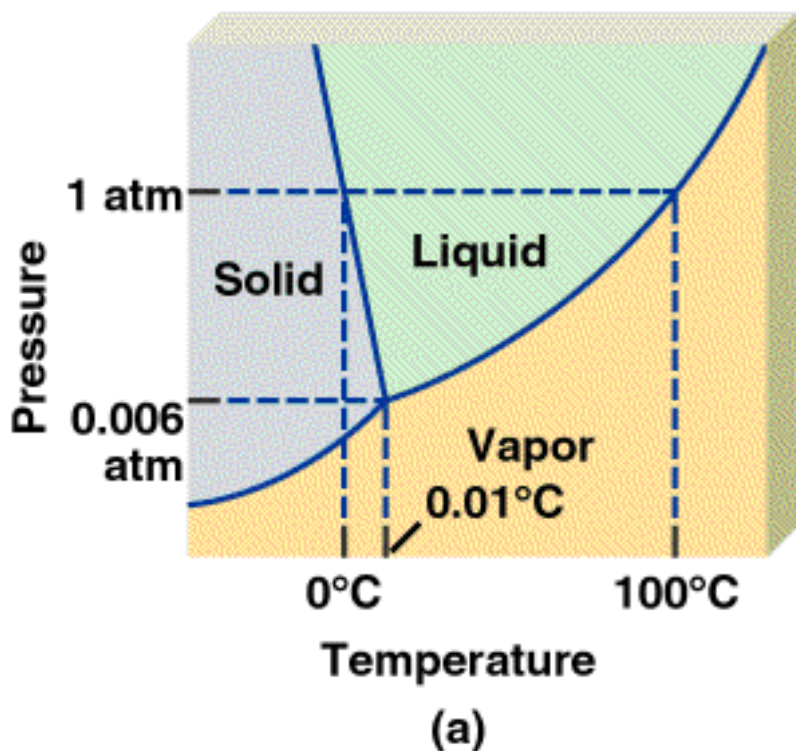
Pendenza della linea S/L : ghiaccio meno denso dell'acqua



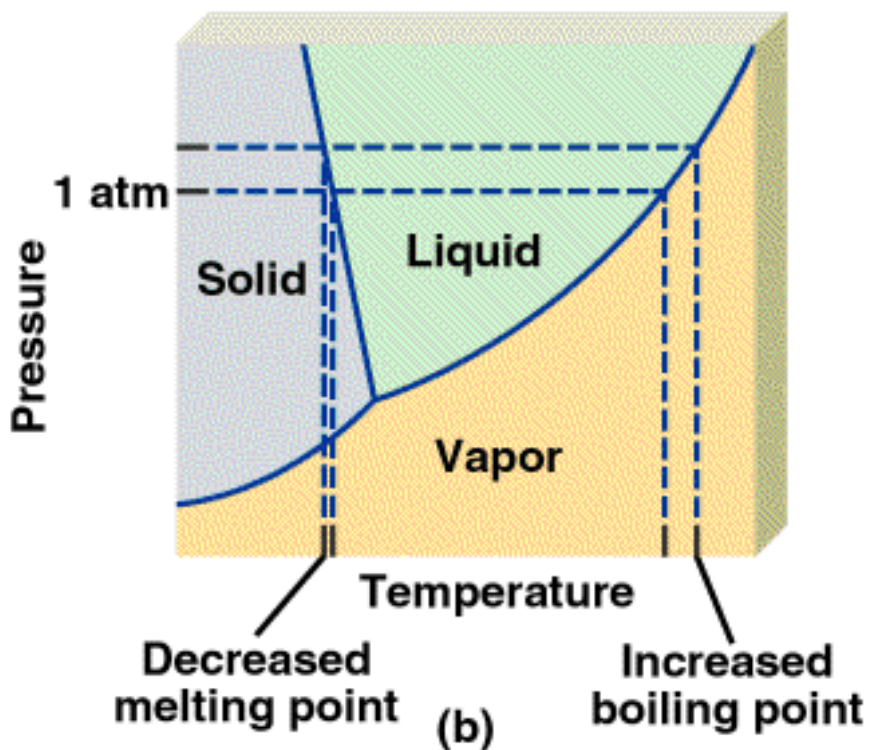
CO₂

Pendenza della linea S/L : ghiaccio secco più denso di CO₂ liquida

Come variano i punti di ebollizione e fusione di H_2O variando la pressione?



Se P aumenta T_{fus} diminuisce (essendo H_2O liquida più densa del ghiaccio l'aumento di P favorisce la fusione)



Se P aumenta T_b aumenta (questo vale per tutte le sostanze)

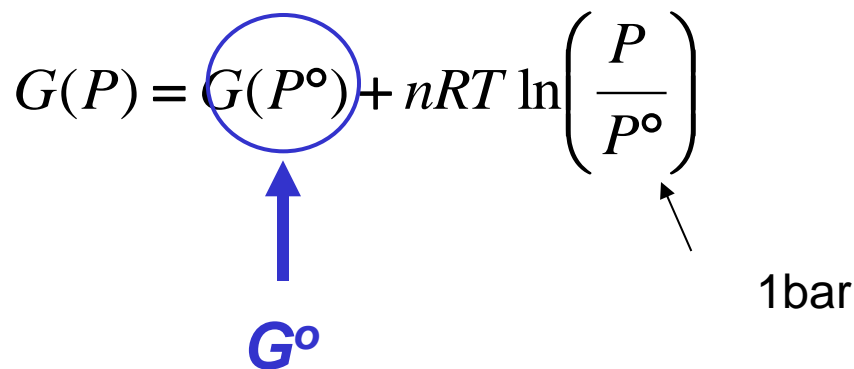
a T costante l'energia libera di un gas ideale dipende dalla P secondo la

$$\Delta G = \int_i^f V dP = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

E' spesso conveniente esprimere non la variazione di G ma la G stessa. Bisogna allora fare riferimento ad un valore di G per uno *stato standard*

Se G_m° è l'en.libera del gas alla P di 1bar, P° , allora l'en.libera G del gas alla pressione P è

$$G(P) = G(P^\circ) + nRT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$



relazione importante che lega G alla P per un gas ideale