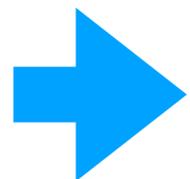


Chimica Fisica: l'energia libera di Gibbs

Emanuele Coccia

Determinazione quantitativa della spontaneità di una reazione

- Calcolare la variazione di entropia, $\Delta_r S^0 = \sum_{\text{prodotti}} \nu_{pr} S^0 - \sum_{\text{reagenti}} \nu_{re} S^0$
- A 298,15 K, $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\Delta_r S^0 = -327 \text{ J/(Kmol)}$
- Ma
$$\Delta_{amb} S^0 = -\frac{\Delta_r H^0}{T} = 1920 \text{ J/(Kmol)} \Rightarrow \Delta S_{tot}^0 = \Delta_r S^0 + \Delta_{amb} S^0 = 1593 \text{ J/(Kmol)}$$



il processo e' spontaneo (ma l'entropia dell'ambiente deve essere considerata)

Energia libera di Gibbs

$$G = H - TS \quad (\text{funzione di stato})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{a } T \text{ costante})$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta G = -T\Delta S_{tot}$$

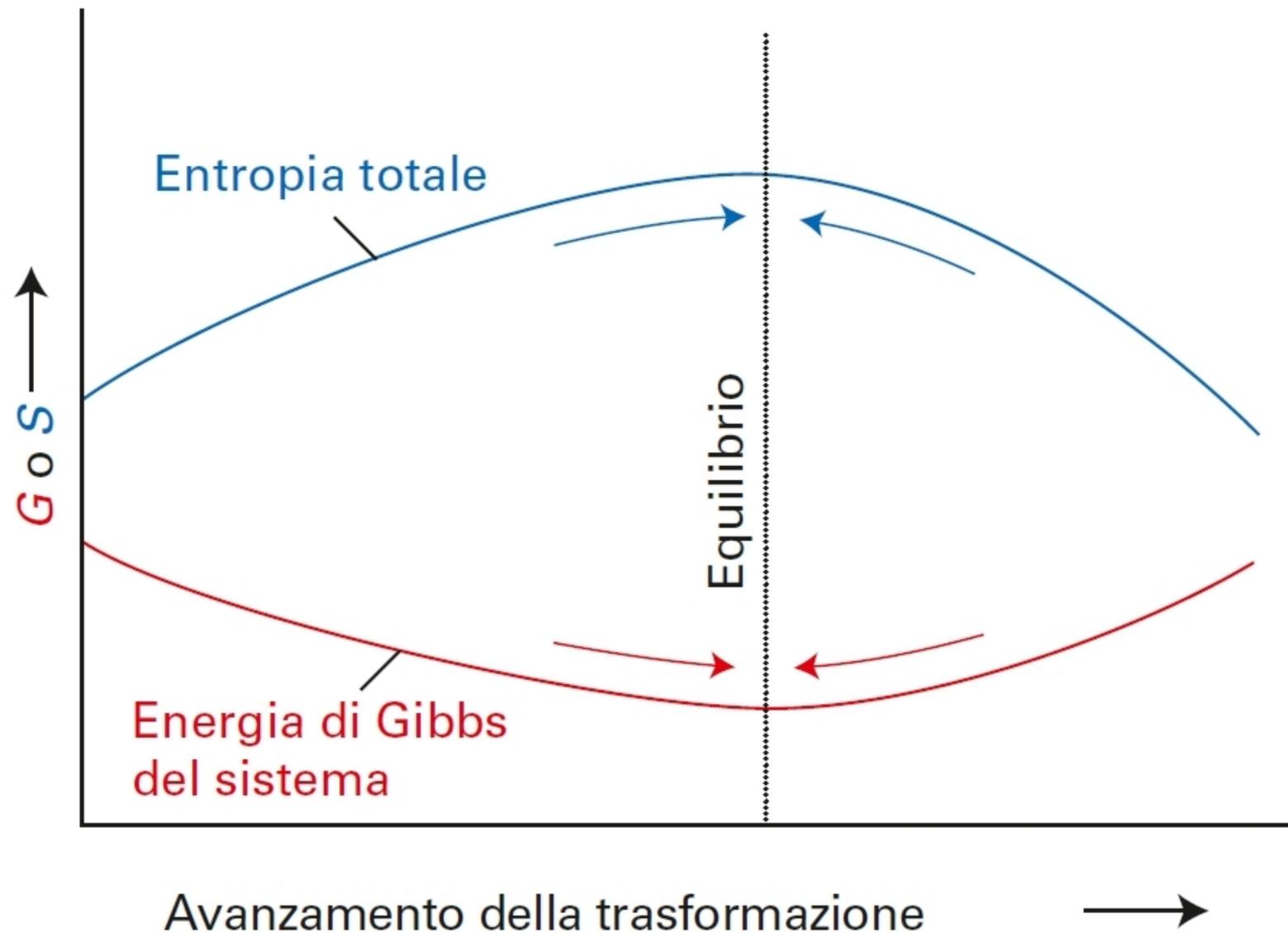
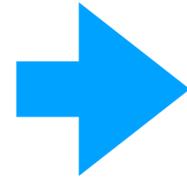
Un processo e' spontaneo se:

$$\Delta S_{tot} > 0$$

$$\Delta G < 0 \quad (\text{P e T costanti})$$

La variazione di energia di Gibbs e' pari al massimo lavoro non espansivo

$$\Delta G = w_{nonexp,max}$$



Energia libera di Gibbs: transizioni di fase

Energia di Gibbs molare (n numero di moli) $G_m = \frac{G}{n}$

A T costante $\Delta G_m = V_m \Delta P$ ($dG_m = V_m dP$)

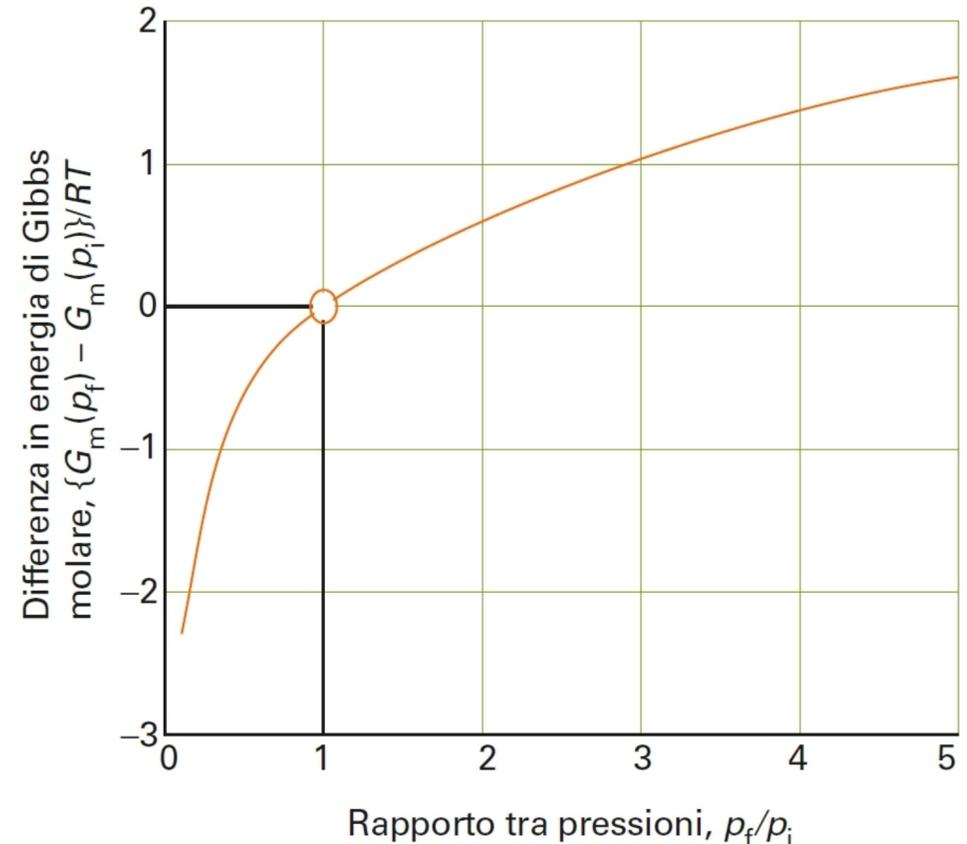
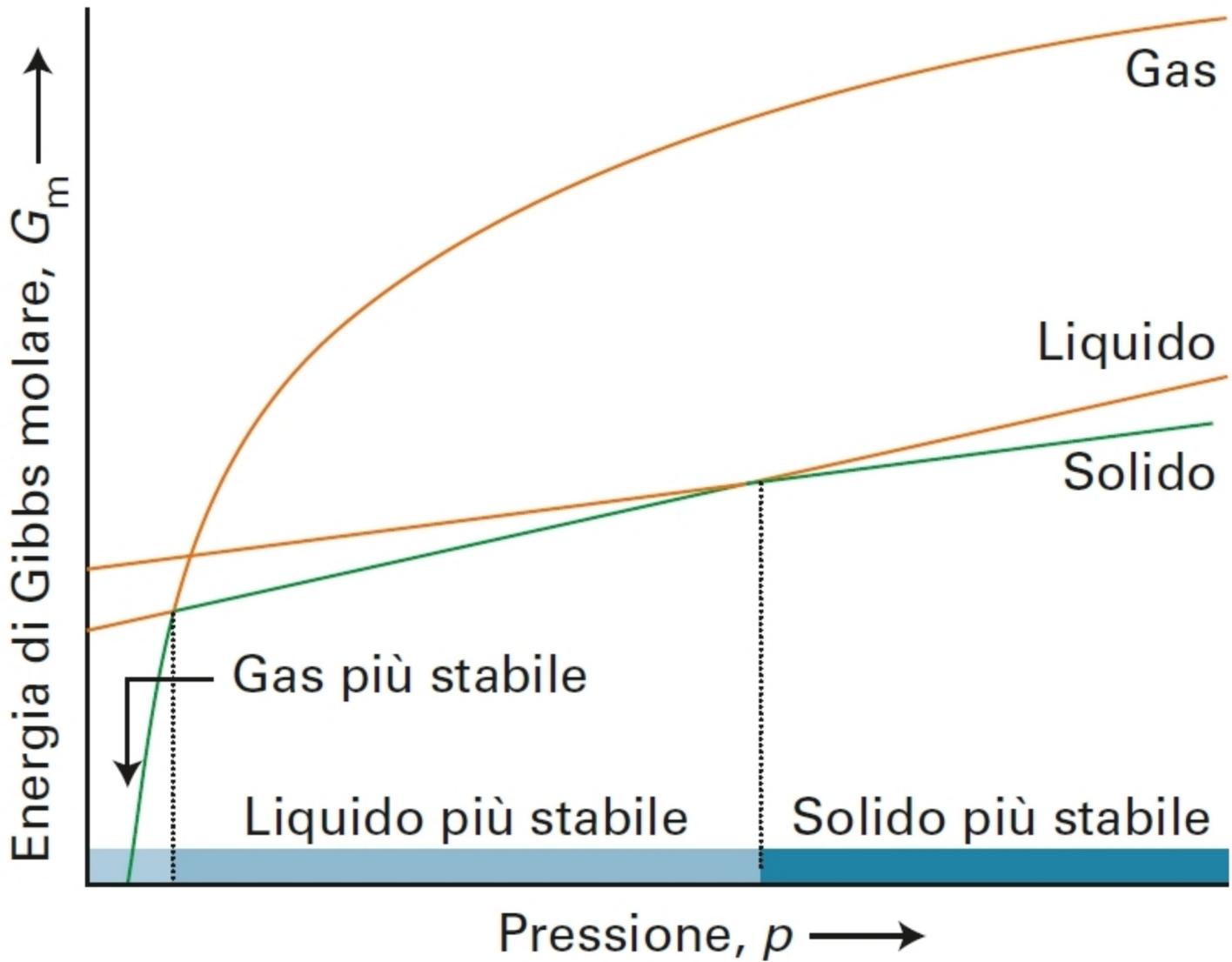
$$\Delta G_m = G_m(P_f) - G_m(P_i)$$

$$G_m(P_f) = G_m(P_i) + V_m(P_f - P_i)$$

(solido o liquido)

Per un gas ideale:

$$G_m(P_f) = G_m(P_i) + RT \ln \frac{P_f}{P_i}$$



Energia libera di Gibbs: transizioni di fase

A P costante $\Delta G_m = G_m(T_f) - G_m(T_i) = -S_m \Delta T$ ($\Delta T = T_f - T_i$)

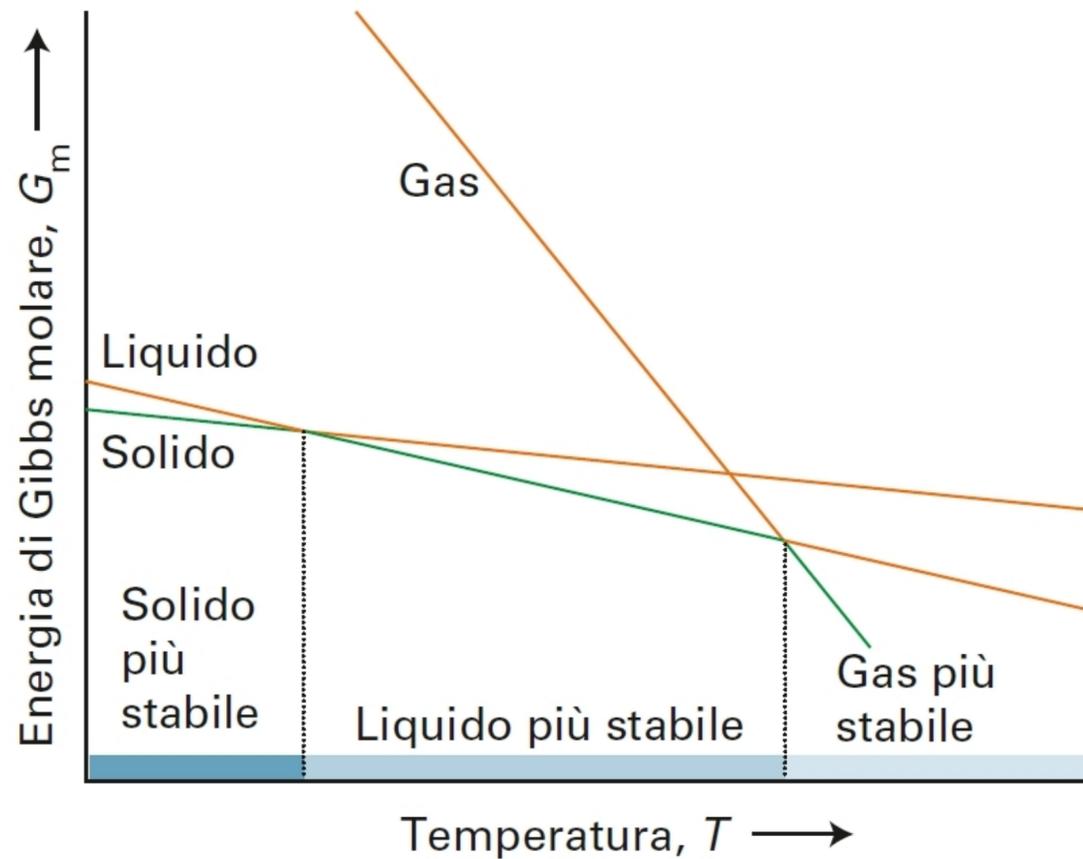


Figura 3 La variazione dell'energia di Gibbs molare in funzione della temperatura. Tutte le energie di Gibbs molari diminuiscono all'aumentare della temperatura. Le regioni di temperatura al di sopra delle quali le forme solida, liquida e gassosa di una sostanza hanno la minima energia di Gibbs molare sono indicate nella banda sul bordo inferiore dell'illustrazione.

Temperatura di transizione T_{trs}

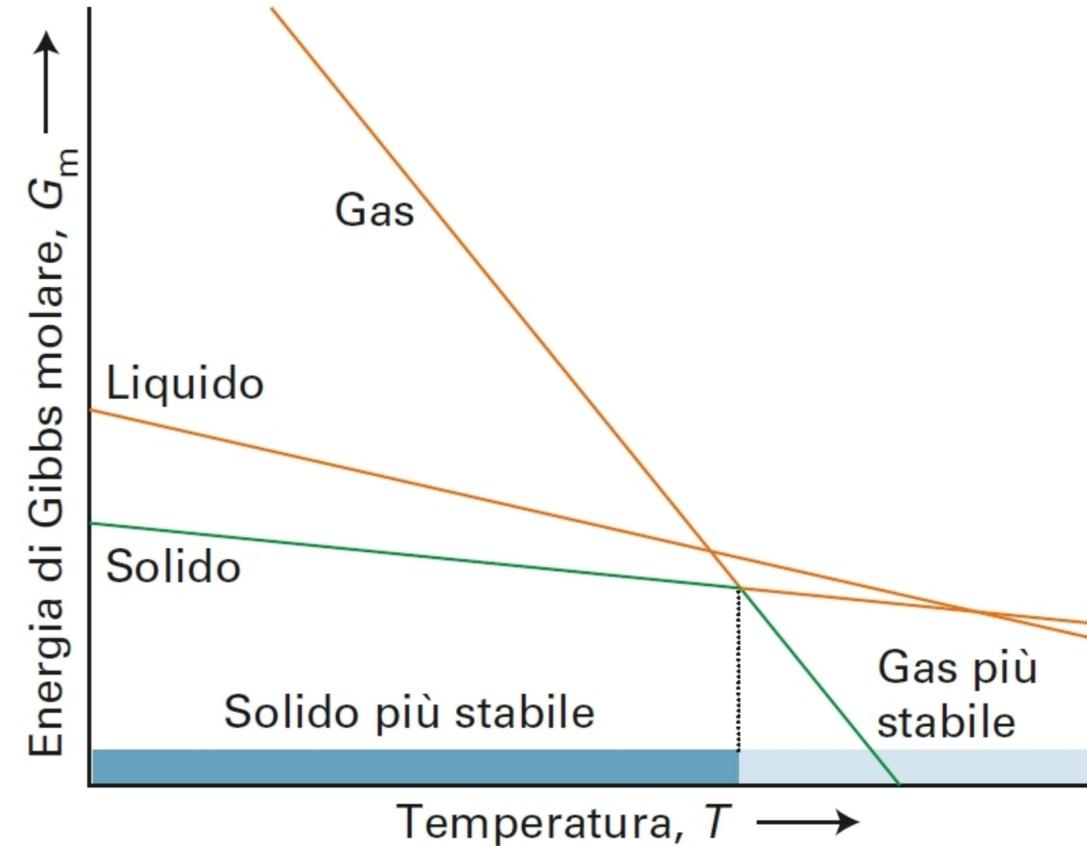


Figura 4 Se la curva dell'energia di Gibbs della fase liquida non interseca la curva della fase solida (a una determinata pressione) prima che la curva della fase gas intersechi quella della fase solida, a quella pressione, il liquido non è stabile a nessuna temperatura. La sostanza sublima.

Equazione di Gibbs-Helmholtz
(P costante)
$$d \frac{(G/T)}{dT} = - \frac{H}{T^2}$$