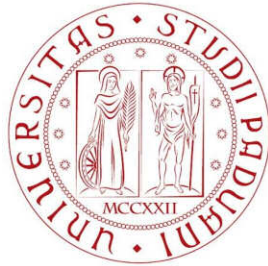


# **Chimica Fisica**

## Laurea Triennale

### Biologia molecolare



### **Energia libera di Gibbs e potenziale chimico**

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche

Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

Tel. 0498275140

E-mail [laura.orian@unipd.it](mailto:laura.orian@unipd.it)



## A cosa serve l'entropia?

Si consideri un sistema in condizioni adiabatiche, allora i processi spontanei sono caratterizzati da un aumento di entropia ( $\Delta S_{ad} > 0$ ). Quindi nel tempo il sistema raggiungerà uno stato di equilibrio in corrispondenza del massimo di entropia.

L'entropia permette di determinare lo stato di equilibrio di sistemi in condizioni adiabatiche.

Cosa definisce lo stato di equilibrio a temperatura e pressione fissati (e non in condizioni adiabatiche)?

## Disuguaglianza di Clausius

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0$$

Se il **calore** viene **scambiato a volume costante** e in assenza di altre forme di lavoro, la disuguaglianza diventa:

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

ed esprime il criterio per i cambiamenti spontanei solo in termini delle proprietà del sistema.

Si distinguono due casi:

- (a)  $dU=0$ . Ne segue  $dS \geq 0$ , cioè l'entropia in un sistema isolato aumenta spontaneamente.
- (b)  $dS=0$ . Ne segue  $dU \leq 0$ , cioè l'energia interna diminuisce e ciò che aumenta è l'entropia dell'ambiente.

Se il **calore** viene **scambiato a pressione costante**, in assenza di lavoro diverso da quello di volume, la disuguaglianza diventa:

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0$$

E valgono nuovamente le considerazioni sopra esposte.

Per semplicità vengono definite due nuove funzioni di stato in base alle quali è possibile stabilire i criteri di cambiamento spontaneo di ogni sistema:

<b>A=U-TS</b>	<b>energia libera di Helmholtz</b>
<b>G=H-TS</b>	<b>energia libera di Gibbs</b>

## Energia libera di Gibbs

$$G \equiv H - TS = U + pV - TS \quad \text{grandezza estensiva non determinabile in assoluto}$$

Proprietà fondamentale dell'energia libera di Gibbs:  
per trasformazioni **a pressione e temperatura costante e con solo lavoro di volume**,

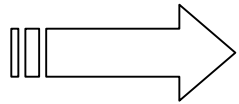
$$\Delta G \leq 0$$

dove l'uguaglianza ( $\Delta G = 0$ ) vale solo per trasformazioni reversibili, mentre la condizione  $\Delta G < 0$  si realizza con trasformazioni spontanee (irreversibili)

Nei sistemi a temperatura e pressione costanti e su cui venga effettuato solo lavoro di volume, i processi spontanei sono caratterizzati da una diminuzione di energia libera di Gibbs ( $\Delta G < 0$ ). Quindi nel tempo il sistema raggiungerà uno stato di equilibrio in corrispondenza del minimo di energia libera di Gibbs  $G$ .



Dimostrare che  $dG$  rappresenta il lavoro massimo non di volume reversibile che un sistema può compiere.



Differenziamo l'espressione di  $G$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

A temperatura e pressione costante:

$$dG = dU + PdV - TdS$$

Per il primo principio:

$$dG = q + w + PdV - TdS$$

Indicando con  $w'$  il lavoro diverso da quello di volume si ha che:

$$w = w' - PdV$$

E sostituendo:  $dG = q + w' - TdS$

Ma per la disuguaglianza di Clausius  $q \leq TdS$ .

Ne segue che  $w' \geq dG$ . Inoltre se  $w' = 0$   $dG \leq 0$  e questo è il criterio di equilibrio cercato.

N.B. Il criterio di equilibrio è definito a T e P costanti.

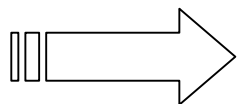
**La funzione di Gibbs è più usata di quella di Helmholtz, poiché il criterio di equilibrio è stabilito a T e P costanti, che sono le condizioni realizzate generalmente nei laboratori.**

Riassumendo le quattro equazioni fondamentali della termodinamica:

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



Quando la pressione su un campione di 35 g di un liquido viene aumentata isotermicamente da 1 atm a 3000 atm, la funzione di Gibbs aumenta di 12 KJ. Calcolare la densità del liquido.



Dall'equazione fondamentale:

$$dG = -SdT + VdP$$

considerando che la trasformazione è isoterma e integrando:

$$\Delta G = V\Delta P$$

Combinando con la definizione di densità:

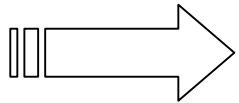
$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$\rho = \frac{m}{\Delta G} \Delta P = \frac{35}{12000} 2999 \times 101325 = 0.89 \text{ g cm}^{-3}$$





Quando 2.0 mol di un gas a 330 K e 3.50 atm vengono sottoposte ad una compressione isoterma, la sua entropia diminuisce di  $25 \text{ JK}^{-1}$ . Calcolare la pressione finale del gas e  $\Delta G$  per la compressione.



Per una compressione isoterma:

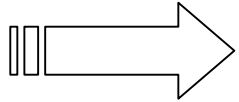
$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

$$P_f = P_i e^{-\Delta S/nR} = 3.50 e^{-(-25)/2 \times 8.31} = 15.7 \text{ atm}$$

$$\Delta G = -T\Delta S = -330 \times (-25) = 8.25 \text{ KJ}$$



Calcolare la variazione della funzione di Gibbs molare del gas  $H_2$  quando viene compresso isotermicamente da 1.0 a 100.0 atm a 298 K.



Partendo dall'equazione fondamentale della termodinamica per G:

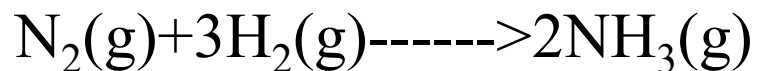
$$dG = -SdT + VdP$$

A T costante  $dG = VdP$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \int_{P_i}^{P_f} VdP = \int_{P_i}^{P_f} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_f}{P_i} = \\ &= 8.314 \times 298 \times \ln(100 / 1) = 11 \text{ KJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

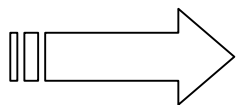


Calcolare la variazione di energia libera di Gibbs della reazione:



a (a) 500 K e (b) 1000 K, utilizzando i seguenti dati che si riferiscono a 298 K:

$$\Delta G^\circ_f(\text{N}_2(\text{g})) = 0 \text{ KJ mol}^{-1}, \Delta G^\circ_f(\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ KJ mol}^{-1}, \Delta G^\circ_f(\text{NH}_3(\text{g})) = -16.45 \text{ KJ mol}^{-1},$$
$$\Delta H^\circ_f(\text{NH}_3(\text{g})) = -46.11 \text{ KJ mol}^{-1}$$



Si noti subito che in base alla stechiometria il  $\Delta G$  della reazione indicata è il doppio del  $\Delta G^\circ_f(\text{NH}_3(\text{g}))$  a 298 K.

$$\Delta G = 2 \times 16.45 = 32.90 \text{ KJ}$$

Per trovare il valore ad una diversa temperatura è necessario conoscere come varia l'energia di Gibbs con la temperatura. Si parte dalla equazione fondamentale della termodinamica di G:  $dG = -SdT + VdP$ .

Ovvero differenziando  $G$  rispetto a  $T$  e  $P$ :

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

Dalle due espressioni precedenti segue che:

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

Dalla definizione di  $G=H-TS$  si ricava che  $S=(H-G)/T$  e si può scrivere:

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

Ovvero:

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

Osservando che il termine a sinistra della precedente equazione è:

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

(provatelo derivando il termine a destra!)

si ottiene:

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

**Relazione  
di Gibbs-Helmholtz**

**Se è nota l'entalpia di un sistema, allora è noto anche come G/T varia con la temperatura.**

Nel caso specifico del problema per calcolare la variazione di energia libera di Gibbs alle due temperature date bisogna integrare la relazione di Gibbs-Helmholtz.

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

Consideriamo che  $\Delta G$  dipende dalla temperatura,  $\Delta H$  rimane pressochè costante con la temperatura.

$$\int_{298}^{T_f} d \frac{\Delta G^\circ}{T} = - \int_{298}^{T_f} \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT \approx -\Delta H^\circ \int_{298}^{T_f} \frac{dT}{T^2}$$

$$\frac{\Delta G^\circ(T_f)}{T_f} - \frac{\Delta G^\circ(298)}{298} \approx \Delta H^\circ \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{298} \right)$$

Sostituendo i valori numerici:

A 500K : 7.26 KJ mol<sup>-1</sup>

A 1000 K: 106.74 KJ mol<sup>-1</sup>

## Il potenziale chimico

Le relazioni  $dU=q+w$  (I principio) e  $dS \geq dq/T$  (disuguaglianza di Clausius) sono valide per un sistema che non scambia materia con l'ambiente circostante (sistema chiuso). Lo stesso vale per le quattro relazioni precedentemente elencate.

E' necessario pertanto introdurre variabili che specifichino la composizione e le dimensioni del sistema.

Considerando una fase omogenea con  $K$  diverse sostanze l'energia libera di Gibbs è funzione non solo di  $T$  e  $P$ , ma anche del numero di moli di ciascuna sostanza, cioè:

$$G=G(T,P,n_1,n_2,n_3,\dots,n_k)$$

Allora differenziando:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i$$

La quantità  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i$  è detta **potenziale chimico**.

Il potenziale chimico di una sostanza altro non è che la sua energia libera di Gibbs molare e rappresenta fisicamente il lavoro chimico.

Il potenziale chimico può essere definito anche in funzione di A, H e U

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j}$$



Dimostrare che è vera la relazione:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j}$$





$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Sommiamo ad entrambi i membri d(PV-TS):

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

$$\cancel{PdV} + VdP - \cancel{TdS} - SdT + \cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \sum_i \mu_i dn_i$$

Osserviamo che il termine a sinistra è proprio dG. Infatti differenziando G partendo dalla sua definizione  $G=H-TS$  si ottiene:

$$dH - TdS - SdT = d(U + PV) - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT.$$

- Dipendenza dalla temperatura

$$\left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_{P,n} = -\frac{H}{T^2}$$

Gibbs-Helmholtz

- Dipendenza dalla pressione

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

Volume

- Dipendenza dalla quantità di materia

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

Potenziale  
chimico

Come dipende il potenziale chimico da P e da T?

Per una mole di sostanza pura:  $d\mu = -S_m dT + V_m dp$

Derivate parziali della funzione  $\mu(T, p)$ :

$$\left. \frac{d\mu(T, p)}{dT} \right|_{p=\text{costante}} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m \quad \left. \frac{d\mu(T, p)}{dp} \right|_{T=\text{costante}} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m$$

Dipendenza del potenziale chimico dalla pressione.

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m \quad \text{a } T \text{ fissata: } d\mu = V_m dp$$

1) Gas ideali:  $V_m = RT / p$        $d\mu = \frac{RT}{p} dp$

$$\mu(T, p) - \mu(T, p^\theta) = \int_{p^\theta}^p \frac{RT}{p} dp = RT \int_{\ln p^\theta}^{\ln p} d \ln p = RT \ln(p / p^\theta)$$

$\mu(T, p^\theta) = \mu^\theta(T)$ : potenziale chimico dello stato standard

$$\mu(T, p) = \mu^\theta(T) + RT \ln(p / p^\theta)$$

2) Fasi condensate:  $V_m$  (quasi) indipendente dalla pressione

$$\Rightarrow V_m = V^\theta(T)$$

$$d\mu = V^\theta dp \quad \mu(T, p) - \mu(T, p^\theta) = V^\theta(T) (p - p^\theta)$$

$$\mu(T, p) = \mu^\theta(T) + V^\theta(T) (p - p^\theta)$$

Dipendenza del potenziale chimico standard  $\mu^\theta$  dalla temperatura.

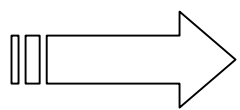
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \Rightarrow \frac{d\mu^\theta(T)}{dT} = -S^\theta(T)$$

Per intervalli di temperatura limitati:

$$S^\theta \approx \text{costante} \quad d\mu^\theta = -S^\theta dT \quad \mu^\theta(T) - \mu^\theta(T_0) = -S^\theta(T_0)(T - T_0)$$



Calcolare la variazione di potenziale chimico di un gas perfetto che viene compresso isotermicamente da 1.8 atm a 29.5 atm a 40°C.



$$\Delta \mu = RT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$= 8.314 \times 313 \times \ln(29.5 / 1.8) = 7.3 \text{ KJ mol}^{-1}$$

