

Sintesi - Capitolo 1

L'energia libera

Funzione di Gibbs

È possibile esprimere il criterio di spontaneità di un processo in forma molto compatta, definendo una nuova (e ultima) funzione di stato, denominata *funzione di Gibbs*, relativa alle trasformazioni a pressione costante:

$$G = H - TS$$

Nell'ipotesi che l'unico lavoro presente sia quello meccanico ($dL = PdV$), e ricordando che $H = U + PV$ e, quindi, $dU = dQ - dL$ e $dS \geq dQ/T$, si ha

$$dG = dQ - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

da cui, semplificando i termini comuni, e nell'ipotesi di pressione e temperatura costanti

$$dG_{T,P} \leq 0$$

Il segno di dG stabilisce dunque se il processo è spontaneo ($dG < 0$), non spontaneo ($dG > 0$) – vale a dire non impossibile, ma solo che per avvenire ha bisogno di un intervento esterno – oppure si trova all'equilibrio ($dG = 0$).

Affinità chimica delle sostanze

In un certo senso dG , relativamente a una reazione chimica, rappresenta l'*affinità* tra i reagenti, da non confondere con quello di velocità di reazione.

Poniamo il caso in cui, oltre a quello meccanico, siano presenti altri tipi di lavoro (per esempio, elettrico). Definendo quest'ultimo come **lavoro utile** (dL_u), per un processo reversibile si ha

$$dG = dL_u$$

Per una trasformazione finita, a pressione costante, vale la relazione

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

e la spontaneità o meno si può ricavare dal confronto tra i fattori ΔH e $T\Delta S$.

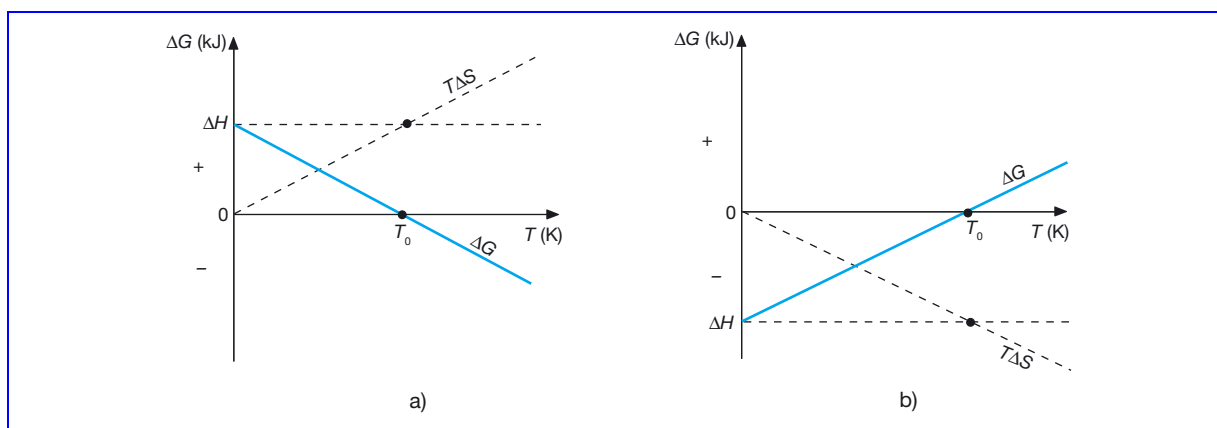


Figura 1.2 Andamento del valore del ΔG di una reazione rispetto alla temperatura: a) reazione endotermica che avviene con aumento di entropia; b) reazione esotermica che avviene con diminuzione di entropia.

Calcolo della variazione di energia libera di una reazione

Utilizzando i ΔH° e i $T\Delta S^\circ$ abbiamo modo di calcolare i ΔG° delle varie reazioni.

Come per le altre funzioni di stato, occorre stabilire le seguenti convenzioni:

- a tutte le temperature, l'energia libera degli elementi nei rispettivi stati standard ad attività unitaria è zero;
- per le reazioni ioniche in soluzione acquosa $\mathcal{S}_{\text{H}^+(\text{aq})}^\circ = 0 \text{ J/mol}$.

Attività

L'*attività* (a), grandezza adimensionale introdotta per tenere conto delle interazioni fra le molecole, è collegata alla pressione di un gas (o alla concentrazione di una soluzione) dalla relazione

$$a = f \times P \text{ (o } a = f \times C)$$

dove f è il **coefficiente di attività**, che tende a 1 quanto più la pressione è bassa (o quanto più la soluzione è diluita).

Si noti che, per questa convenzione, l'attività di qualunque solido o liquido puro nel proprio stato standard è sempre uguale a uno.

Energia libera dei sistemi materiali

Supponiamo di realizzare un processo reversibile per il quale il solo lavoro presente sia quello meccanico, ma in cui temperatura e la pressione non siano costanti. Si ha

$$dG = VdP - SdT$$

L'analisi di questa equazione ci fornisce la dipendenza di G da P e da T .

Per esempio, se la temperatura è costante, rimane

$$dG = VdP$$

che, integrata per 1 mol di gas perfetto, dà

$$\int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP = \frac{RT}{P} dP$$

da cui

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

che, considerando come stato di partenza quello standard ($P = 1 \text{ atm}$), diventa

$$G = G^\circ + RT \ln P \text{ (per le soluzioni basta sostituire } P \text{ con la concentrazione).}$$

Energia libera dei sistemi a più componenti

Nel caso di sistemi a più componenti si deve tenere conto anche del dG di ogni singolo componente, che, a pressione e temperatura costanti, è dato dalla variazione di G causata dalla variazione del numero di moli del componente (dG/dn) moltiplicata per la stessa variazione del numero di moli (dn):

$$dG = VdP - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2,n_3,\dots} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_2,n_3,\dots} dn_2 + \dots$$

che, definendo **potenziale chimico** $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k} = \mu_i$, diventa

$$dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Per i sistemi monocomponente si ha $\mu = G_{\text{mol}}$.