

Energia libera standard di reazione e di formazione

- Come l'entalpia e l'entropia, anche l'energia libera richiede la definizione di uno stato standard.
- La convenzione è identica a quella adottata per l'entalpia ed anche in questo caso si possono definire una variazione di energia libera standard (di reazione) ΔG° , ed una energia libera standard di formazione ΔG_f° .
- Quest'ultima è, in particolare, la variazione di energia libera che accompagna la formazione di un composto a partire dagli elementi che lo costituiscono, presi nelle loro forme più stabili in condizioni standard.

Valgono inoltre le seguenti considerazioni:

- 1) il ΔG cambia di segno se si inverte il verso in cui si scrive la reazione (convenzione);
- 2) il valore del ΔG per una reazione che avviene attraverso diversi stadi si può ottenere come somma dei contributi di ciascuno stadio (funzione di stato);
- 3) il ΔG va rapportato al numero di moli di sostanze coinvolte nella reazione in questione (grandezza estensiva);
- 4) il ΔG si può calcolare sia utilizzando le energie libere di formazione che dalla relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (contributi entalpici ed entropici dell'energia libera).

Dipendenza dell'energia libera da pressione e temperatura

La funzione di stato G dipende dalle variabili di stato *pressione* P e *temperatura* T .
In forma infinitesima $dG = d(H - TS)$ ovvero $dG = dH - TdS - SdT$

Dalla definizione di $H = U + PV$ si ottiene
 $dG = [dU + d(PV)] - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

Sostituendo dU con l'espressione $dU = Q - L = TdS - PdV$ si ha
 $dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$

$$dG = VdP - SdT$$

Quindi, a *temperatura costante* ($dT = 0$) $dG = VdP$

la variazione di energia libera è direttamente proporzionale alla variazione di pressione. Ciò spiega perché l'espansione isoterma di un gas ($P_{\text{interna}} > P_{\text{esterna}}$) è un processo spontaneo. Alla fine dell'espansione $P_{\text{interna}} = P_{\text{esterna}}$, il sistema è all'equilibrio, condizione per cui $\Delta G = 0$

Invece, a *pressione costante* ($dP = 0$): $dG = -SdT$
un aumento di temperatura provoca una diminuzione dell'energia libera (per il terzo principio, l'entropia assume solo valori positivi).

Dipendenza dell'energia libera da pressione e temperatura

$$dG = VdP - SdT$$

A temperatura costante $dG = VdP$ A pressione costante $dG = -SdT$

Quindi per T costante, integrando tra lo stato standard G° ed un generico stato G

$$\int_{G^\circ}^G dG = G - G^\circ = \int_{P^\circ}^P VdP \quad \text{ovvero} \quad G = G^\circ + \int_{P^\circ}^P VdP$$

Per una mole di gas ideale ($V = RT/P$) si può scrivere

$$G(g) = G(g)^\circ + \int_{P^\circ}^P \frac{RTdP}{P} = G(g)^\circ + RT \int_{P^\circ}^P \frac{dP}{P} = G(g)^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

Considerando unitaria la pressione dello stato standard ($P^\circ = 1 \text{ atm}$), si ottiene

$$G(g) = G(g)^\circ + RT \ln P$$

Energia libera molare (potenziale chimico)

$$dG = VdP - SdT$$

A temperatura costante $dG = VdP$ A pressione costante $dG = -SdT$

Nel caso di trasformazioni alle quali si accompagnino variazioni di massa (ad esempio, reazioni chimiche in recipienti aperti con sviluppo di gas che si allontanano dall'ambiente di reazione) bisogna considerare la variazione di massa del sistema

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

dove il termine $\sum \mu_i dn_i$ tiene conto del fatto che l'energia libera del sistema cambia in funzione della sua composizione molecolare.

Il termine μ_i rappresenta, in particolare, il **potenziale chimico**, definito come l'energia libera di una mole della specie chimica i in un sistema aperto.

A pressione e temperatura costanti (condizioni in cui normalmente si studiano le reazioni chimiche), l'ultima equazione diventa

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

la cui integrazione per ciascuna specie chimica fornisce

$$G = \sum \mu_i n_i$$

Enucleando dalla sommatoria il contributo di energia libera G_i per il componente i -esimo

$$\check{G}_i = \mu_i n_i \quad \text{e per una mole del componente } i\text{-esimo} \quad \check{G}_i = \mu_i$$

Energia libera molare (potenziale chimico)

Per una mole del componente i -esimo $\tilde{G}_i = \mu_i$
(potenziale chimico, ovvero energia libera di una mole della specie chimica i)

Avendo già trovato per una mole di gas ideale $G_{(g)} = G_{(g)}^\circ + RT \ln P$

Quindi per una mole di un gas ideale in un sistema chiuso a temperatura costante

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$$

Il potenziale chimico μ_i è anche chiamato *energia libera parziale molare* (parziale perché indica che μ_i rappresenta solo una parte dell'energia libera totale del sistema costituito da più componenti (si ricordi che $G = \sum \mu_i n_i$))

Per i gas *reali*, la pressione andrebbe corretta in base l'equazione di van der Waals, producendo un'equazione estremamente complicata.

Un'alternativa soddisfacente consiste nell'introduzione di una nuova variabile, f , chiamata *fugacità*, una sorta di *pressione effettiva* che tiene conto delle deviazioni dall'idealità

$$f = \gamma P$$

dove γ è il coefficiente di fugacità.

In condizioni di bassa pressione, la fugacità tende alla pressione ($P \rightarrow 0; \gamma \rightarrow 1$), che è la pressione *parziale* del componente in caso di miscele gassose.

Energia libera molare (potenziale chimico)

Per una mole di un gas ideale in un sistema chiuso a temperatura costante

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$$

Lo stato standard per un gas *reale* coincide con quello del gas ideale e l'equazione diventa

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i$$

Per un liquido A puro in equilibrio col suo vapore (l'asterisco indica il liquido *puro*)

$$\mu_{A(l)}^* = \mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}^\circ + RT \ln P_A^\circ$$

dove P_A° = pressione di vapore di A alla temperatura T

In una miscela di A con un solvente S in equilibrio con i vapori: $P = P_A + P_S$ (Dalton)

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}^\circ + RT \ln P_A$$

Sottraendo questa alla precedente

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ}$$

dove P_A° rappresenta la tensione di vapore del componente A *puro* e P_A rappresenta la tensione (pressione) di vapore del componente A nella miscela con il solvente S

Energia libera molare (potenziale chimico)

In una miscela di A con un solvente S in equilibrio con i loro vapori: $P = P_A + P_S$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ}$$

Per la legge di Raoult ($P_A = \chi_A P_A^\circ$) (Sezione 8.4.1), quindi

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln \chi_A$$

con χ_A = frazione molare di A nella soluzione

Per la legge di Henry (Sezione 8.5.4) applicata a soluzioni diluite, la fugacità del soluto A si può esprimere come

$$f_A = k_H \chi_A \quad (k_H \text{ in atm}) \quad \text{oppure} \quad f_A = k_H C_A \quad (k_H \text{ in L atm mol}^{-1})$$

cosicché per un soluto A in soluzione l'ultima equazione si può scrivere come

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln f_A = \mu_{A(l)}^* + RT \ln k_H C_A = \mu_{A(sol)}^* + RT \ln C_A$$

dove C_A è la concentrazione molare della specie A riferita alla concentrazione «ideale» di riferimento $C_A^\circ = 1 \text{ M}$ cui corrisponde il valore dell'energia libera molare standard

$$\mu_{A(sol)}^* = \mu_{A(l)}^* + RT \ln k_H$$

Energia libera molare (potenziale chimico)

- Tuttavia, per tener conto delle differenze fra le interazioni intermolecolari delle sostanze A e S allo stato puro e a quelle che si verificano nelle loro miscele (e, quindi, al possibile comportamento non ideale delle soluzioni) anche per le soluzioni è più pratico introdurre il concetto di *attività* (a), che è l'analogo della *fugacità* (f) per lo stato gassoso.

- In soluzione, la molarità C_A di un soluto A è espressa tramite la sua *attività* a_A

$$a_A = \gamma C_A$$

dove γ è il coefficiente di attività.

Anche qui, in condizioni di basse concentrazioni, l'attività tende alla concentrazione molare ($C_A \rightarrow 0; \gamma \rightarrow 1$).

Per le soluzioni *reali*, il potenziale chimico del soluto A si scrive quindi come

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(sol)}^* + RT \ln a_A$$

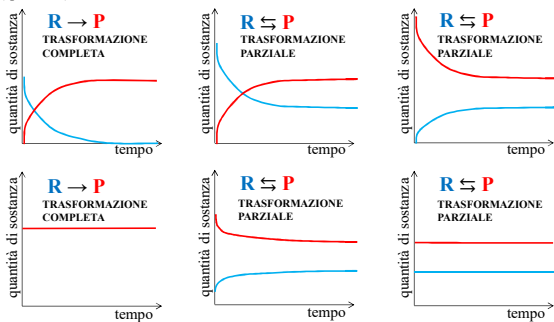
N.B. in generale, assumendo un comportamento ideale, per una sostanza A allo stato gassoso o in soluzione, una volta scelto un opportuno stato standard ($^\circ$) di riferimento alla temperatura T (in cui $X_A^\circ = 1$ per qualsiasi unità di misura di X), scriveremo

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln (X_A X_A^\circ) = \mu_A^\circ + RT \ln X_A$$

dove, a seconda dei casi, X_A può essere espresso come P_A , C_A oppure χ_A .

Energia libera ed equilibrio chimico

Vediamo ora la relazione tra la *variazione di energia libera* e la composizione molecolare di un sistema **aperto** chiuso **a**) in equilibrio e **b**) in non equilibrio, cioè durante l'evoluzione (la trasformazione) del sistema, cioè durante lo svolgimento della reazione chimica (spontanea).

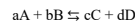


Quindi, le reazioni andrebbero sempre descritte con la doppia freccia!

Energia libera ed equilibrio chimico

Vediamo ora la relazione tra la *variazione di energia libera* e la composizione molecolare di un sistema chiuso **a**) in equilibrio e **b**) in non equilibrio, cioè durante l'evoluzione (la trasformazione) del sistema, cioè durante lo svolgimento della reazione chimica (spontanea).

Si consideri inizialmente un sistema chimico (una reazione) che coinvolga *solo specie gassose con comportamento ideale*



Per una mole di ciascuna specie gassosa *i*, si può scrivere l'energia libera molare

$$G_{(i)} = G_{(i)}^{\circ} + RT \ln \frac{P_i}{P^{\circ}}$$

dove $G_{(i)}^{\circ}$ è l'energia libera molare standard della specie *i*

Tenendo conto delle moli di ciascun componente della reazione (esprese attraverso i coefficienti stechiometrici)

$$aG_{(A)} = aG_{(A)}^{\circ} + aRT \ln \frac{P_A}{P^{\circ}}$$

$$bG_{(B)} = bG_{(B)}^{\circ} + bRT \ln \frac{P_B}{P^{\circ}}$$

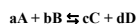
$$cG_{(C)} = cG_{(C)}^{\circ} + cRT \ln \frac{P_C}{P^{\circ}}$$

$$dG_{(D)} = dG_{(D)}^{\circ} + dRT \ln \frac{P_D}{P^{\circ}}$$

Calcoliamo il ΔG della reazione sottraendo alla somma dei G_{prod} la somma dei G_{reag}

Energia libera ed equilibrio chimico

Vediamo ora la relazione tra la *variazione di energia libera* e la composizione molecolare di un sistema chiuso **a**) in equilibrio e **b**) in non equilibrio, cioè durante l'evoluzione (la trasformazione) del sistema, cioè durante lo svolgimento della reazione chimica (spontanea).



$$\Delta G = (cG_{(C)} + dG_{(D)}) - (aG_{(A)} + bG_{(B)})$$

$$\Delta G = (cG_{(C)}^{\circ} + dG_{(D)}^{\circ}) - (aG_{(A)}^{\circ} + bG_{(B)}^{\circ}) + RT \ln \left[\left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right) \times (P^{\circ})^{-(c+d)-(a+b)} \right]^{-1}$$

I primi quattro termini dell'equazione $(cG_{(C)}^{\circ} + dG_{(D)}^{\circ}) - (aG_{(A)}^{\circ} + bG_{(B)}^{\circ})$ costituiscono il ΔG° della reazione (*variazione di energia libera standard* per la reazione data).

Quindi, si può scrivere ($P^{\circ} = 1 \text{ atm}$)

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)$$

Energia libera ed equilibrio chimico

Vediamo ora la relazione tra la *variazione di energia libera* e la composizione molecolare di un sistema chiuso **a**) in equilibrio e **b**) in non equilibrio, cioè durante l'evoluzione (la trasformazione) del sistema, cioè durante lo svolgimento della reazione chimica (spontanea).

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)$$

a) All'equilibrio, per definizione $\Delta G = 0$, quindi $\Delta G^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)$

se ne deduce che essendo ΔG° un valore costante, se T è costante risulta

$$\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \text{costante} = K_p$$

K_p rappresenta la *costante termodinamica di equilibrio* espressa in funzione delle pressioni parziali, i cui valori, essendo riferiti allo stato di equilibrio, si mantengono costanti nel tempo a meno di perturbazioni esterne.

N.B. K_p è una grandezza *adimensionale* in quanto le pressioni, espresse in atmosfere, sono rapportate alla pressione standard di riferimento $P^{\circ} = 1 \text{ atm}$.

Energia libera ed equilibrio chimico

Vediamo ora la relazione tra la *variazione di energia libera* e la composizione molecolare di un sistema chiuso **a)** in equilibrio e **b)** in non equilibrio, cioè durante l'evoluzione (la trasformazione) del sistema, cioè durante lo svolgimento della reazione chimica (spontanea).



b) In qualunque altra condizione di *non equilibrio*, le pressioni dei vari componenti determineranno il valore del ΔG , indicando così il verso in cui la reazione procede spontaneamente. Introducendo il *quoziente di reazione* Q

$$Q = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

riscriviamo la $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = RT \ln K_p + RT \ln Q$

la quale rende evidente come:

- se $Q = K_p$ il sistema è all'equilibrio (P di tutti i componenti costanti nel tempo)
- se $Q < K_p$ il sistema evolverà spontaneamente verso i prodotti (P_A e P_B diminuiranno, mentre P_C e P_D aumenteranno, cioè Q aumenterà finché non sarà $Q = K_p$ (all'equilibrio))
- se $Q > K_p$ il sistema evolverà spontaneamente verso i reagenti (P_A e P_B aumenteranno, P_C e P_D diminuiranno, cioè Q diminuirà finché non sarà $Q = K_p$ (all'equilibrio))

Energia libera ed equilibrio chimico

Vediamo ora la relazione tra la *variazione di energia libera* e la composizione molecolare di un sistema chiuso **a)** in equilibrio e **b)** in non equilibrio, cioè durante l'evoluzione (la trasformazione) del sistema, cioè durante lo svolgimento della reazione chimica (spontanea).



Se invece della pressione usassimo la *concentrazione molare* $[i]$ dei componenti A, B, C e D tutti gassosi ($[i] = n/V = P_i/RT$), con riferimento allo stato standard $C^\circ = 1$ M, si ricava analogamente, per la stessa reazione

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) \times (C^\circ)^{-(c+d)-(a+b)} \right]^{-1} = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right)$$

Quindi, all'equilibrio ($\Delta G = 0$), cosicché $\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) = -RT \ln K_c$

e posto il quoziente di reazione $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

valgono le stesse considerazioni fatte ragionando in termini di K_p .

N.B. Anche K_c è una grandezza *adimensionale*

Energia libera ed equilibrio chimico

A titolo di esempio, per una generica, semplice reazione tipo $A \rightleftharpoons B$ e in corrispondenza di una serie di valori di ΔG° , calcoliamo la costante di equilibrio K_c e il *grado di avanzamento* ξ della reazione considerando una concentrazione iniziale $A_0 = 1$ M, a 298 K, cosicché $\xi = 1$ indica la completa trasformazione dei reagenti in prodotti (*reazione completa*), mentre $\xi = 0$ corrisponde allo stato dei reagenti (*nessuna reazione*)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c =$$

$$= -RT \ln \frac{[B]}{[A]}$$

$$\xi = [B]/[A_0]$$

ΔG° (kJ mol ⁻¹)	K	ξ
211	$1 \cdot 10^{-37}$	= 0
80	$1 \cdot 10^{-14}$	= 0
40	$1 \cdot 10^{-7}$	= 0
11	$1 \cdot 10^{-2}$	0.0
5.7	$1 \cdot 10^{-1}$	0.1
1.7	$5 \cdot 10^{-1}$	0.3
0	1	0.5
-4.0	5	0.8
-9.7	50	0.9
-13.1	$2 \cdot 10^2$	0.9
-22.8	$1 \cdot 10^4$	0.9
-34.2	$1 \cdot 10^5$	= 1

Contributi entalpici ed entropici alle variazioni di energia libera

L'equazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ permette di evidenziare come i diversi contributi entalpici ed entropici influenzino il valore del ΔG di una reazione chimica.

Si possono verificare quattro diverse situazioni:

a) reazione favorita sia a livello entalpico ($\Delta H < 0$) che a livello entropico ($\Delta S > 0$). La reazione avverrà spontaneamente ($\Delta G < 0$) a qualsiasi temperatura;

b) reazione favorita a livello entalpico ($\Delta H < 0$), ma entropicamente sfavorita ($\Delta S < 0$). La reazione potrà essere spontanea ($\Delta G < 0$) solo se $|T\Delta S| < |\Delta H|$, quindi solo *al di sotto* della temperatura T per cui $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$;

c) reazione favorita a livello entropico ($\Delta S > 0$), ma entropicamente sfavorita ($\Delta H > 0$). La reazione potrà essere spontanea ($\Delta G < 0$) solo se $|T\Delta S| > |\Delta H|$, quindi solo *al di sopra* della temperatura T per cui $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$;

d) reazione sfavorita sia a livello entalpico ($\Delta H > 0$) che a livello entropico ($\Delta S < 0$). La reazione non potrà mai avvenire spontaneamente.