

Corso di Studi di Fisica
Corso di Chimica

Luigi Cerruti
www.minerva.unito.it



Lezioni 23-24
2010

Energia libera di Gibbs

- Introduciamo una nuova funzione di stato
- $G = H - TS$
- a $T = \text{cost}$ e $p = \text{cost}$ otteniamo

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sist}} - T\Delta S_{\text{sist}}$$

e risulta

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

- Otteniamo quindi un nuovo criterio di spontaneità:
- $\Delta S_{\text{tot}} > 0$ $\Delta G < 0$

Vedi appunti

ΔG e spontaneità di un processo

$T = \text{cost}$ $p = \text{cost}$

- $\Delta G < 0$ processo spontaneo
- $\Delta G > 0$ è spontaneo il processo inverso
- $\Delta G = 0$ il processo diretto e quello inverso hanno lo stesso grado di spontaneità; il sistema è in equilibrio

Vedi appunti: il caso della fusione del ghiaccio

Energia libera di Gibbs molare standard di formazione

- L'energia libera di Gibbs molare standard di formazione per un composto è la variazione di energia libera di Gibbs relativa alla reazione di formazione di una mole del composto a partire dagli elementi che lo costituiscono in condizioni standard.
- L'energia libera di Gibbs molare standard di formazione e' generalmente indicata col simbolo ΔG_f° . Ad esempio:



Come abbiamo già visto nel caso dell'entalpia standard di formazione degli elementi, si pone $\Delta G_f^\circ = 0$ per gli elementi nello stato allotropico più stabile

Il calcolo di ΔG_f°

- L'energia libera di Gibbs molare standard di formazione si può ricavare dalle **entalpie** molari standard **di formazione** e dalle **entropie** molari **assolute** in condizioni standard, sulla base della definizione:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$$

Possiamo calcolare $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2)$ dalla reazione di formazione: $\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$

e dai seguenti dati termodinamici:

$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)$	-393.51 kJ/mol
$S^\circ(\text{CO}_2)$	213.63 J/molK
$S^\circ(\text{C})$	5.74 J/molK
$S^\circ(\text{O}_2)$	205.03 J/molK

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \\ &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - T(S^\circ(\text{CO}_2) - (S^\circ(\text{C}) + S^\circ(\text{O}_2))) \\ &= -393.51 \times 10^3 - 298.15(213.63 - (5.74 + 205.03)) \\ &= -394.36 \times 10^3 \text{ J/mol} \\ &= \mathbf{-394.36 \text{ kJ/mol}} \end{aligned}$$

Energie libere standard di formazione

$$\Delta G_f^\circ < 0$$

$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta G_f^\circ = -237.13 \text{ kJ/mol}$
$3/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$	$\Delta G_f^\circ = -16.45 \text{ kJ/mol}$
$\text{C}(\text{s, grafite}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$	$\Delta G_f^\circ = -50.72 \text{ kJ/mol}$
$\text{C}(\text{s, grafite}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta G_f^\circ = -394.36 \text{ kJ/mol}$

Energie libere standard di formazione

$$\Delta G_f^\circ > 0$$

$1/2\text{H}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s, grafite}) + 1/2\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCN}(\text{g})$	$\Delta G_f^\circ = +124.7 \text{ kJ/mol}$
$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\Delta G_f^\circ = +149.43 \text{ kJ/mol}$
$6\text{C}(\text{s, grafite}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	$\Delta G_f^\circ = +124.3 \text{ kJ/mol}$
$\text{N}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta G_f^\circ = +104.20 \text{ kJ/mol}$

Energia libera di Gibbs molare standard di formazione

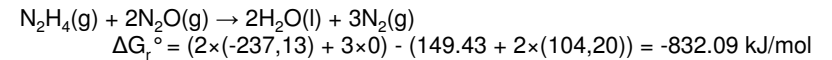
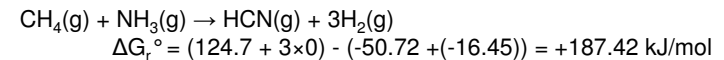
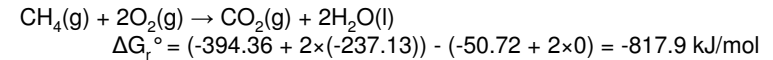
	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta G_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
AgCl(s)	-109.7	H ₂ O(g)	-228.6
AgN ₃ (s)	378.5	H ₂ O(l)	-237.2
Ag ₂ O(s)	-10.8	H ₂ O ₂ (l)	-114.0
Al ₂ O ₃ (s)	-1576.4	H ₂ S(g)	-33.0
Br ₂ (l)	0.0	HgO(s)	-58.5
Br ₂ (g)	3.1	I ₂ (s)	0.0
CaO(s)	-604.2	I ₂ (g)	19.4
CaCO ₃ (s)	-1128.8	KCl(s)	-408.3
C—graphite	0.0	KBr(s)	-393.1
C—diamond	2.9	MgO(s)	-569.6
CH ₄ (g)	-50.8	MgH ₂ (s)	76.1
C ₂ H ₂ (g)	209.2	NH ₃ (g)	16.7
C ₂ H ₄ (g)	68.2	NO(g)	86.7
C ₂ H ₆ (g)	-32.9	NO ₂ (g)	51.8
C ₆ H ₆ (l)	124.5	N ₂ O ₄ (g)	98.3
CO(g)	-137.3	NF ₃ (g)	-124.7
CO ₂ (g)	-394.4	NaCl(s)	-384.0
CuO(s)	-127.2	NaBr(s)	-347.6
Fe ₂ O ₃ (s)	-741.0	O ₃ (g)	163.4
HBr(g)	-53.2	SO ₂ (g)	-300.4
HCl(g)	-95.3	SO ₃ (g)	-370.4
HI(g)	1.3	ZnO(s)	-318.2

Una relazione fondamentale

- $\Delta G_r^\circ = \sum_i n_i \Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum_j n_j \Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$
- ΔG_r° è l'energia libera di Gibbs standard di reazione
- ΔG_f° sono le energie libere di Gibbs standard di formazione delle sostanze che partecipano alla reazione
 - Si ricordi che sono nulle le energie libere di formazione degli elementi nello stato allotropico più stabile
- n_i sono i coefficienti stechiometrici dei prodotti
- n_j sono i coefficienti stechiometrici dei reagenti

Energie libere standard di reazione

- $\Delta G_r^\circ = \sum_i n_i \Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum_j n_j \Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$



Vedi anche esercizio presentato in aula

ΔG e spontaneità di un processo

$$T = \text{cost} \quad p = \text{cost}$$

- Analizziamo la relazione

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
- La spontaneità di un processo dipende dai valori assoluti e dai segni di ΔH e ΔS . Ammettiamo che ΔH e ΔS non varino molto in funzione della temperatura
 - Se $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$ allora è sempre $\Delta G < 0$ processo spontaneo a qualsiasi T
 - Se $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$ allora è sempre $\Delta G > 0$ il processo è proibito a qualsiasi T
 - Se ΔH e ΔS hanno lo stesso segno la spontaneità del processo dipenderà dalla T

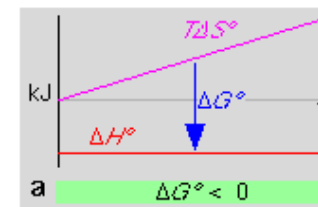
Vedi esercizio sul carbonato di calcio

ΔG e spontaneità di un processo

Reazione esotermica, $\Delta S^\circ > 0$

Data la reazione: $\text{C}(\text{grafite}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

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



$$\Delta H^\circ = -393 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = +2.9 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -394 \text{ kJ at } 298 \text{ K}$$

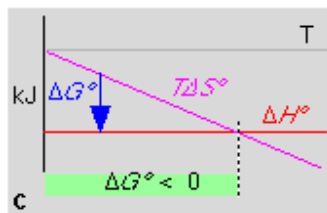
Si tratta di una reazione di combustione
Spontanea a qualsiasi temperatura
 ΔG° aumenta in valore assoluto con la temperatura

ΔG e spontaneità di un processo

Reazione esotermica, $\Delta S^\circ < 0$

Sia data la reazione: $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$

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



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= -46.2 \text{ kJ} \\ \Delta S^\circ &= -389 \text{ J K}^{-1} \\ \Delta G^\circ &= -16.4 \text{ kJ at } 298 \text{ K}\end{aligned}$$

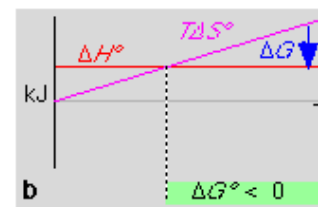
La diminuzione di moli di gas è la causa principale della diminuzione di entropia
A temperature molto alte la reazione non avviene

ΔG e spontaneità di un processo

Reazione endotermica, $\Delta S^\circ > 0$

Sia data la reazione: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$

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



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= +57.1 \text{ kJ} \\ \Delta S^\circ &= +176 \text{ J K}^{-1} \\ \Delta G^\circ &= +4.8 \text{ kJ at } 298 \text{ K}\end{aligned}$$

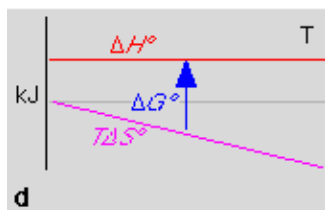
Si tratta di una tipica reazione di dissociazione, endotermica e con un aumento del numero di moli di gas, causa principale dell'aumento di entropia. A temperature basse la reazione non avviene

ΔG e spontaneità di un processo

Reazione endotermica, $\Delta S^\circ < 0$

Sia data la reazione: $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2(\text{g})$

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



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 33.2 \text{ kJ} \\ \Delta S^\circ &= -249 \text{ J K}^{-1} \\ \Delta G^\circ &= +51.3 \text{ kJ at } 298 \text{ K}\end{aligned}$$

La reazione non è permessa a nessuna temperatura
 $\text{NO}_2(\text{g})$ è termodinamicamente instabile, ma la reazione di decomposizione è ostacolata a livello cinetico, così che $\text{NO}_2(\text{g})$ sussiste indefinitamente a temperatura ambiente.

Si veda la reazione: $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$