



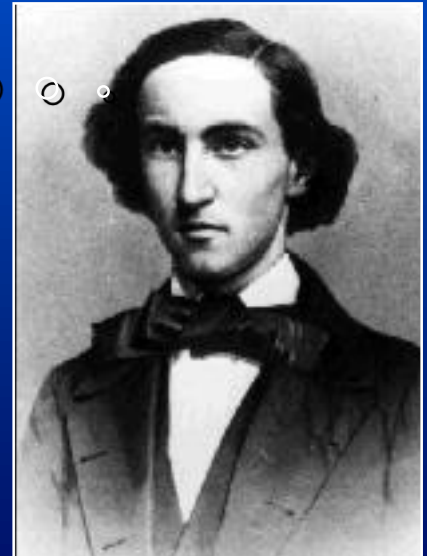
Universita' degli Studi dell'Insubria

Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e
Chimica Industriale

Termodinamica Chimica



$$G = H - TS$$



Energia di Gibbs

dario.bressanini@uninsubria.it

<http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini>

Energia di Gibbs



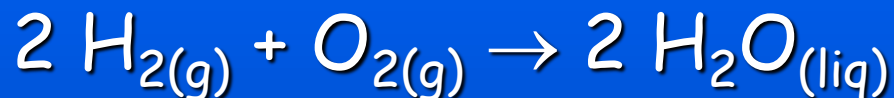
Processi Spontanei

- Un processo è spontaneo se l'entropia dell'Universo aumenta.
- $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0$
- É scomodo dover esplicitamente tener conto di quello che succede nell'Universo. Preferiremmo concentrarci solo sul sistema.
- Se lavoriamo a **pressione costante** o a **volume costante**, è facile tener conto dei contributi entropici dell'ambiente.



Combustione dell'Idrogeno

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ (\text{prodotti}) - \sum S^\circ (\text{reagenti})$$



$$\Delta S^\circ = 2 S^\circ (\text{H}_2\text{O}) - [2 S^\circ (\text{H}_2) + S^\circ (\text{O}_2)]$$

$$\Delta S^\circ = 2 \text{ mol} (69.9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) -$$
$$[2 \text{ mol} (130.7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) +$$
$$1 \text{ mol} (205.3 \text{ J/K}\cdot\text{mol})]$$

$$\Delta S^\circ = -326.9 \text{ J K}^{-1}$$

L'entropia diminuisce perche' passiamo da 3 moli di gas a 2 moli di liquido



Combustione dell'Idrogeno

- Come calcoliamo il ΔS_{amb} ?

$$\Delta S_{amb} = \frac{q_{amb}}{T} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{sistema}}{T}$$

- $\Delta H^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} = -571.7 \text{ kJ}$
- $\Delta S^{\circ}_{amb} = +1917 \text{ J/K}$



Combustione dell'Idrogeno



$$\Delta S^\circ_{\text{ sistema}} = -326.9 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{ ambiente}} = +1917 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{ totale}} = +1590. \text{ J/K}$$

- L'entropia totale aumenta, quindi il processo e' spontaneo



Processi spontanei

- Partiamo dalla disuguaglianza di Clausius

$$\boxed{dS - \frac{dq}{T} \geq 0} \quad \text{Processo spontaneo}$$

- Consideriamo la pressione costante: $dq = dH$

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{dH - TdS \leq 0}$$

Esprime il criterio di spontaneità solo in base a funzioni di stato del sistema.



Energia di Gibbs

- $dH - T dS \leq 0$
 - Se $S = \text{costante}$, H viene minimizzato
 - Se $H = \text{costante}$, S viene massimizzato
- Introduciamo la funzione

$$G = H - TS$$

- $G = \text{energia di Gibbs}$ (un tempo 'energia libera')
- A temperatura costante

$$dG = dH - T dS - \cancel{S dT} = dH - T dS$$



Energia di Gibbs

- Se il sistema cambia a T e p costanti,

$$dG_{p,T} = dH - T dS \leq 0$$

- All'equilibrio $dG_{p,T} = 0$

- Per una variazione finita, a T e p costanti

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H - T \Delta S$$

- Se il processo è spontaneo

$$\Delta G < 0$$

- All'equilibrio

$$\Delta G = 0$$



Energia di Gibbs e Universo

Se p e T sono costanti

$$\Delta G < 0 \iff \Delta S_{\text{universo}} > 0$$



Energia di Gibbs e Universo



Attenzione!!
Se p e T NON sono
costanti, G e'
ugualmente definita, ma
 ΔG NON rappresenta
piu' la variazione di
entropia dell'Universo



Energia di Helmholtz

- A volume costante: $dq = dU$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad \longrightarrow \quad \boxed{dU - TdS \leq 0}$$

- Introduciamo la funzione di Helmholtz

$$A = U - TS$$

- A temperatura costante

$$dA = dU - T dS - \cancel{S dT} = dU - T dS$$



Le Proprieta' di G

- Giochiamo un poco con i differenziali

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$



Le Proprieta' di G

- $dG = Vdp - SdT$
- Questa equazione suggerisce di considerare G una funzione di p e T : $G=G(p,T)$
- Questo spiega la sua importanza in Chimica

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

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



Relazione di Maxwell

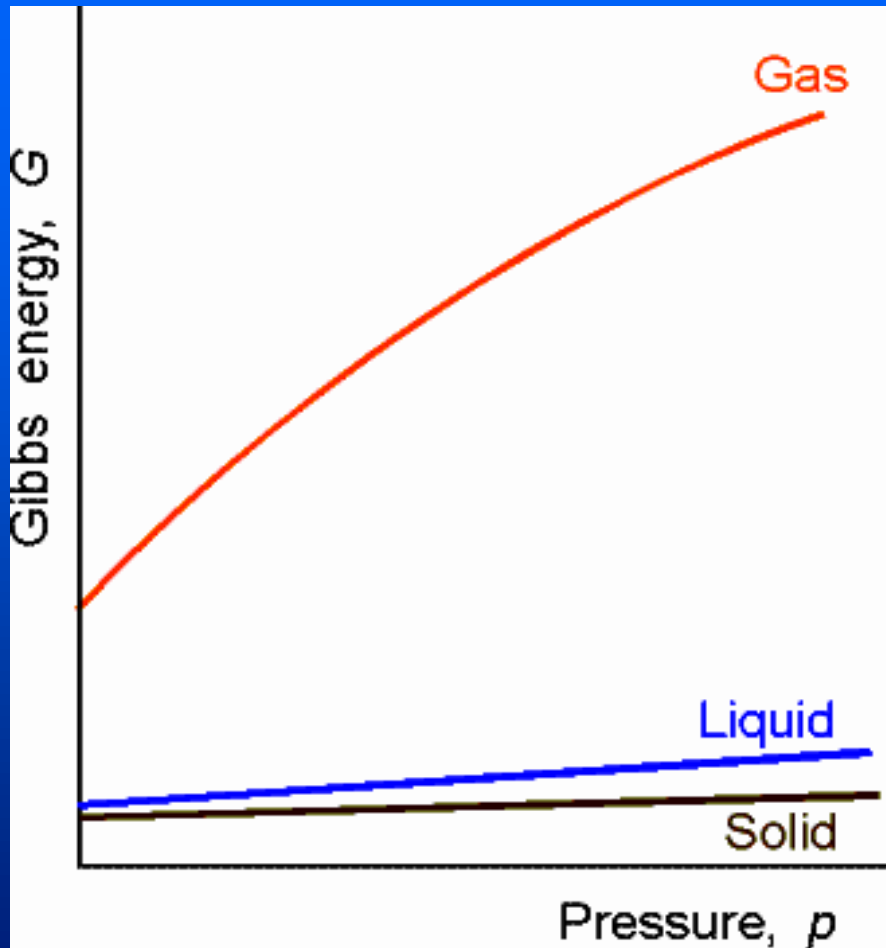
- $dG = Vdp - SdT$
- Poichè dG è un differenziale esatto, possiamo ricavare un'altra relazione di Maxwell

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Dipendenza dalla Pressione



Dipendenza di G dalla pressione



- La variazione di G rispetto a p è data da
 - $(\partial G / \partial p)_T = V$
- Un grafico qualitativo si ottiene considerando che a T costante, **Liquidi** e **Solidi** non variano molto il loro volume con la pressione, a differenza dei Gas.



Variazione Isoterma

- Calcoliamo la variazione di energia di Gibbs durante una trasformazione isoterma

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad \Rightarrow \quad dG = V dp \quad T = \text{cost}$$

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_i^f V dp$$



Variazione Isoterma di un Gas ideale

- Per un gas ideale $V = nRT/p$

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{V_i}^{V_f} V dp$$
$$= G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} \frac{nRT}{p} dp$$



$$G(p_f) = G(p_i) + nRT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right)$$



Variazione Isoterma di un Gas ideale

- Possiamo considerare la pressione di riferimento $p^\circ = 1 \text{ bar}$

$$G(p_f) = G(p^\circ) + nRT \ln\left(\frac{p_f}{p^\circ}\right)$$



$$G(p) = G^\circ + nRT \ln(p)$$

- P deve venire misurata in bar



Liquidi e Solidi

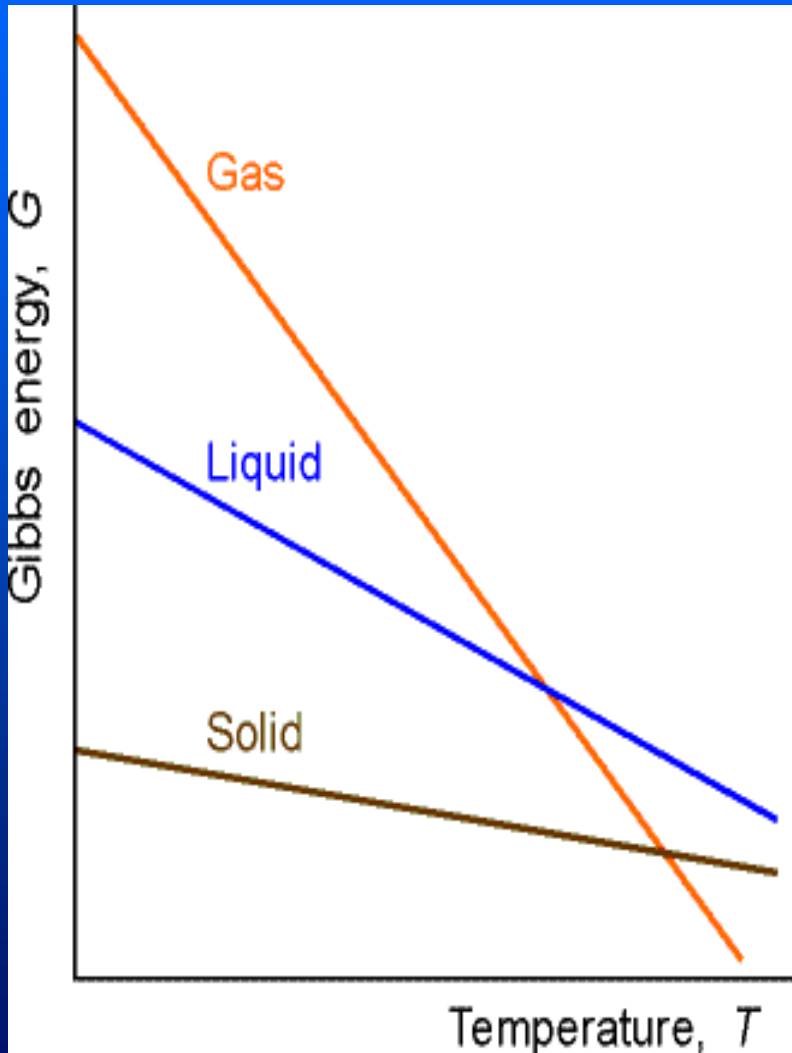
- Solidi e Liquidi sono sostanzialmente incompressibili, quindi in prima approssimazione

$$\Delta G = \int_{p_i}^{p_f} V dp \approx V(p_f - p_i) = V\Delta p$$

Dipendenza dalla Temperatura



Dipendenza di G da T



- La variazione di G rispetto a T è data da
 - $(\partial G / \partial T)_p = -S$
- Un grafico qualitativo si ottiene considerando che
 - $S(\text{gas}) \gg S(\text{liquido}) > S(\text{solido})$
- La fase più stabile è quella con minor G .



Dipendenza di G da T

- A pressione costante

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT = -SdT$$

$$\Delta G = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT = - \int_{T_1}^{T_2} SdT$$

Lavoro ed energia di Gibbs

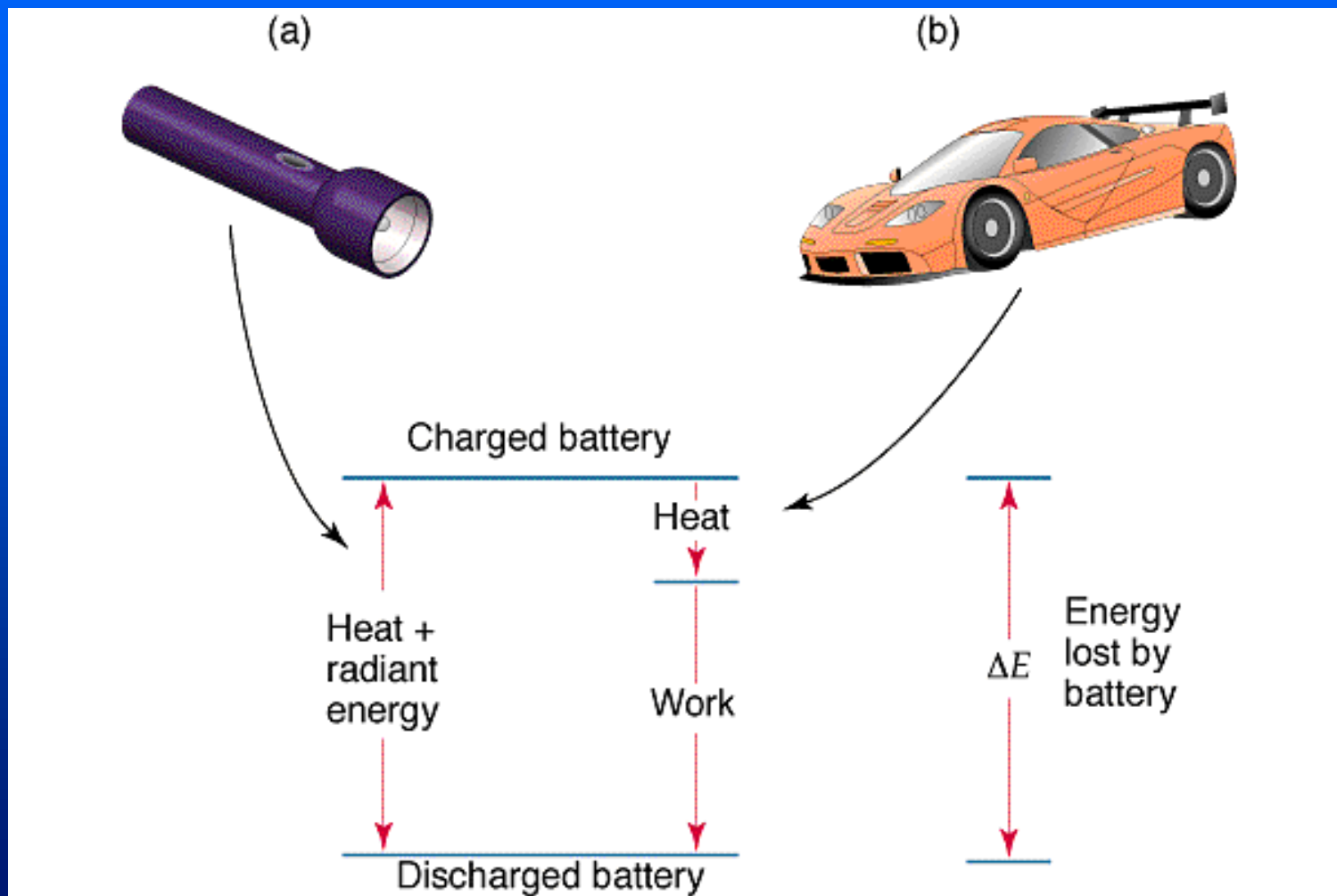


Lavoro ed Energia di Gibbs

- L'Energia di Gibbs rappresenta il massimo lavoro non di espansione ottenibile da un processo (importante per le batterie):
- $dH = dU + d(pV) = dq + dw + d(pV)$
- Per un cambiamento reversibile $dw = dw_{rev}$ $dq = TdS$
- $dG = TdS + dw_{rev} + d(pV) - TdS = dw_{rev} + pdV + Vdp$
- dw_{rev} e' lavoro di espansione $-pdV$ piu' altro lavoro dw_a
- $dG = -pdV + dw_a + pdV + Vdp = dw_a + Vdp$
- A pressione costante $dG = dw_a$
- Poiche' il processo e' reversibile, il lavoro e' massimo



Lavoro ed Energia di Gibbs





Variazione di Energia di Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \text{ oppure}$$

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

Energia
Disponibile

Lavoro
utilizzabile

Energia
Dispersa

Benzina
Energia
Interna
Legami
Chimici

Ruote che
girano,
batteria che
si carica,
luci...

Calore disperso
nell'ambiente,
che aumenta
l'entropia
dell'universo



Efficienza

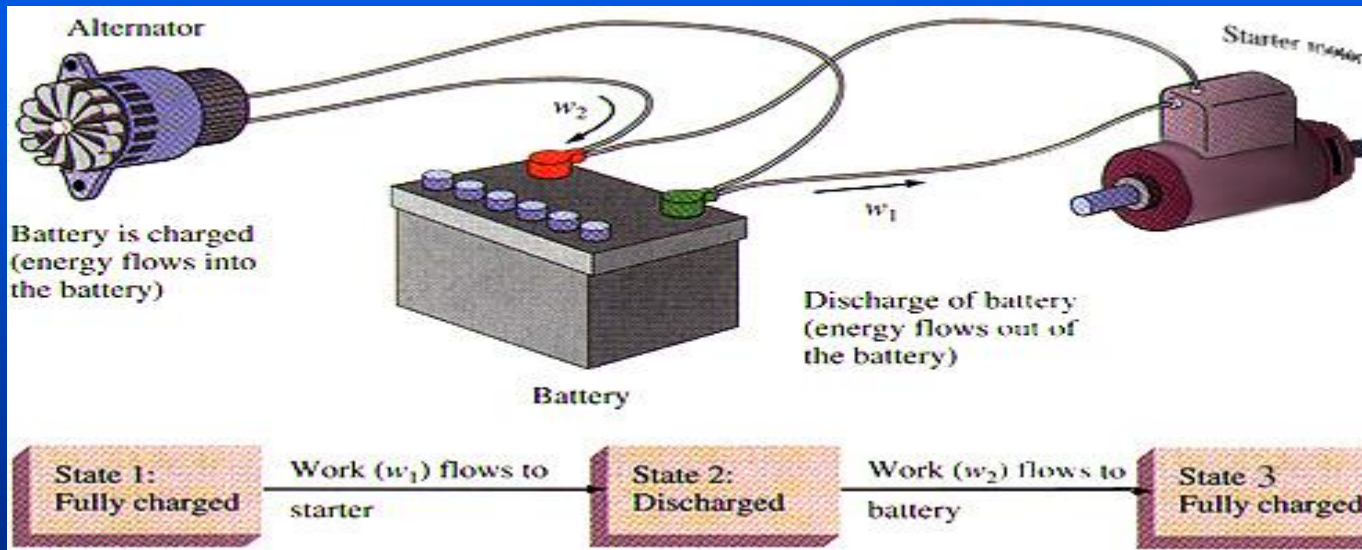
- L'efficienza e' il rapporto tra il lavoro estratto e l'energia fornita.

Apparecchio	efficienza
Batterie a secco	90%
Caldaia domestica	65%
Razzo a combustibile liquido	50%
Motore di automobile	< 30%
Lampada a fluorescenza	20%
Cella solare	~10 %
Lampada ad incandescenza	5 %



ΔG indicatore di efficienza

- Per un processo non spontaneo, ΔG fornisce informazioni sulla minima quantità di lavoro necessaria per far avvenire il processo

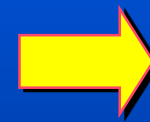


Non e' raggiungibile il
100% di efficienza



Crisi Energetica?

- Se l'energia totale si conserva, perche' abbiamo un "problema energetico" ?
- Tutta (o quasi) l'energia che usiamo arriva da un'unica fonte: il Sole
 - ▶ Idrodinamica
 - ▶ Eolica
 - ▶ Combustibili fossili
 - ▶ ...

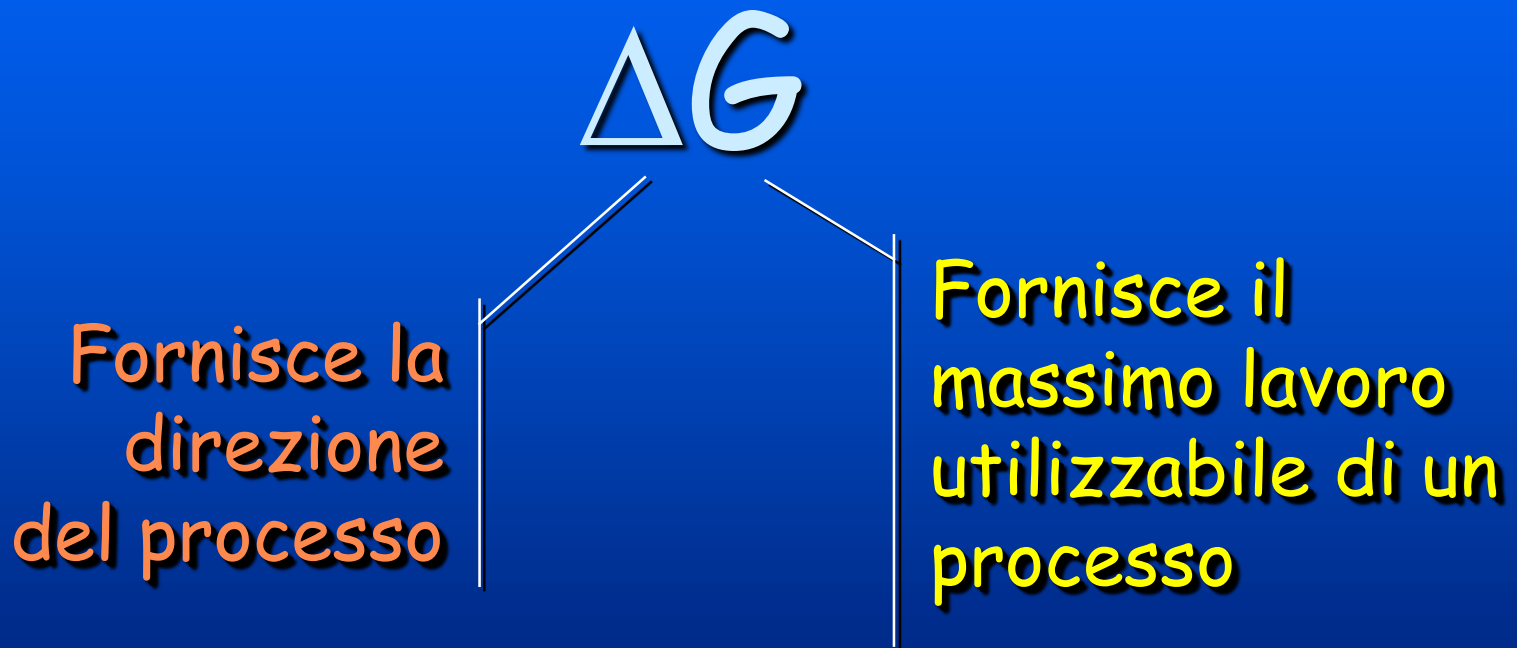


- Il problema e' la degradazione delle forme di energia. A mano a mano che trasformiamo l'energia, diminuiamo la parte utile. Stiamo rapidamente consumando l'energia immagazzinata nei combustibili fossili.

ΔG



Importanza di ΔG





Energia di Gibbs e Spontaneità

Poichè $G = H - TS$

La variazione finita di G è $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$

A Temperatura e pressione costante

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

- $\Delta G < 0$ - processo spontaneo
- $\Delta G > 0$ - processo non spontaneo (spontaneo nella direzione opposta)
- $\Delta G = 0$ - sistema in equilibrio



Contributi al ΔG

- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- Distinguiamo i due contributi alla variazione di energia di Gibbs
 - Entropico (ΔS)
 - Entalpico (ΔH)

ΔH ΔS ΔG

-	+	-	Processo spontaneo per ogni T
-	-	?	Processo spontaneo a basse T
+	+	?	Processo spontaneo ad alte T
+	-	+	Processo mai spontaneo per qualsiasi T



Mistero



$$\Delta H_f^\circ (\text{C, grafite}) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C, diamante}) = 1.9 \text{ kJ/mol}$$

Watson:

Dottor Holmes, come posso sapere se La Grafite e' piu' stabile del Diamante?

Sherlock Holmes:

Calcolando il ΔG , caro Watson !!!

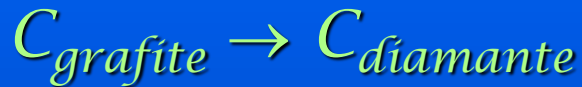




Elementare Watson



Calcoliamo il $\Delta G_m(298 \text{ K})$ per la trasformazione da grafite in diamante



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

	$\Delta_r H^\circ$ (kJ/mol)	S°_m (J/mol K)
C_{grafite}	0	5.740
C_{diamante}	1.895	2.377

$$\Delta_r G^\circ = ((1895-0) - 298.15 (2.377 - 5.740)) \text{ J mol}^{-1} = 2.898 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Quindi la trasformazione *diamante* \rightarrow *grafite* e' spontanea

$$\Delta_r G^\circ$$



Energia di Gibbs standard di Reazione

- Le entalpie e le entropie molari standard si possono combinare per ottenere le energie di Gibbs molari standard

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

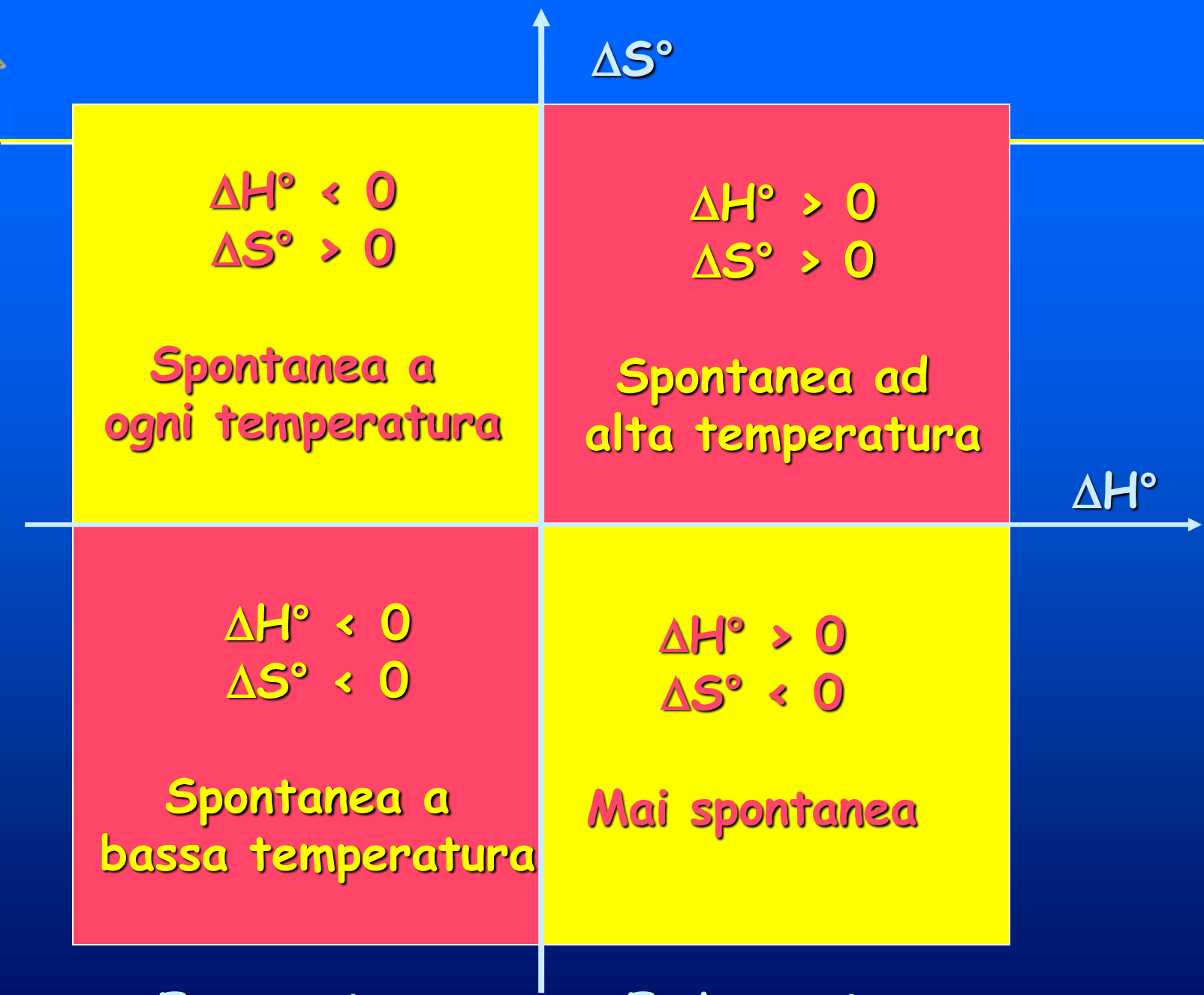
- Ad esempio, per una reazione chimica

$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} - T\Delta_r S^{\circ}$$



ΔG°

- ΔG° si riferisce a condizioni standard (1 bar)
- ΔG condizioni non standard
- ΔG (e ΔG°) non si può misurare direttamente. Solo ΔH viene misurato.
- Come per l'Entalpia, non esiste una scala assoluta di G





Energia di Gibbs standard di Formazione

- Il $\Delta_r G^\circ$ si puo' esprimere in funzione delle energie di Gibbs di formazione

$$\Delta_r G^\circ = \sum n \Delta_f G^\circ(\text{prodotti}) - \sum m \Delta_f G^\circ(\text{reagenti})$$

$\Delta_f G^\circ$ e' l'energia di Gibbs standard per la formazione di un composto a partire dagli elementi nei loro stati standard



Esercizio



- Calcolare il ΔG° per la combustione dell'Acetilene



- Dalle entalpie standard di formazione: $\Delta_r H^\circ = -1238 \text{ kJ}$
- Dalle entropie molari standard: $\Delta_r S^\circ = -0.0974 \text{ kJ/K}$
- Calcolo $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$
- $\Delta_r G^\circ = -1238 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(-0.0974 \text{ kJ/K}) = -1209 \text{ kJ}$

La reazione e' spontanea, nonostante il valore negativo di $\Delta_r S^\circ$.



Esercizio



- Quando la reazione e' spontanea ?



- $\Delta_r H^\circ = +467.9 \text{ kJ}$ $\Delta_r S^\circ = +560.3 \text{ J/K}$
- A 298 K $\Delta_r G^\circ = 467.9 \text{ kJ} - (298\text{K})(0.560\text{kJ/K}) = +300.8 \text{ kJ}$
- La reazione e' sfavorita
- Calcoliamo quando $\Delta_r G^\circ = 0 = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

$$T = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ \sim 468\text{kJ} / 0.56\text{kJ/K} = 836 \text{ K o } 563^\circ\text{C}$$



ΔG e Temperatura



- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ La reazione e'
 - Spontanea a basse T: $\Delta G < 0$
 - Non spontanea a alte T, l'entropia prende il sopravvento
- Quando $\Delta G = 0$ la reazione non e' spontanea in entrambe le direzioni. Abbiamo una situazione di equilibrio!
- $-59.8 \text{ kJ} - T(-0.273 \text{ kJ/K}) = 0$
- $T = 219 \text{ K}$ o -53°C
- La reazione e' spontanea per $T < -53^\circ\text{C}$



ΔG e Temperatura

- $C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2 C_2H_5OH(l) + 2 CO_2(g)$
 $\Delta H = -70 \text{ kJ}$ $\Delta S = +780 \text{ J/K}$
 $\Delta G < 0$ Spontanea
- $0 = -70 \text{ kJ} - T(+0.78 \text{ J/K}) \rightarrow T = -90 \text{ K}$
- La reazione e' spontanea a tutte le temperature.
- Servirebbe una temperatura IMPOSSIBILE per rendere spontanea la reazione inversa

Equazione di Gibbs-Helmholtz



Dipendenza di G dalla Temperatura

■ Partiamo dall'equazione $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

■ Riscriviamo l'entropia in funzione di G e H

$$G = H - TS \Rightarrow S = \frac{H - G}{T} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T}$$

■ Calcoliamo ora $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_p$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right)$$



Equazione di Gibbs-Helmholtz

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T} \right)$$

- Sostituiamo la relazione $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G-H}{T}$



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

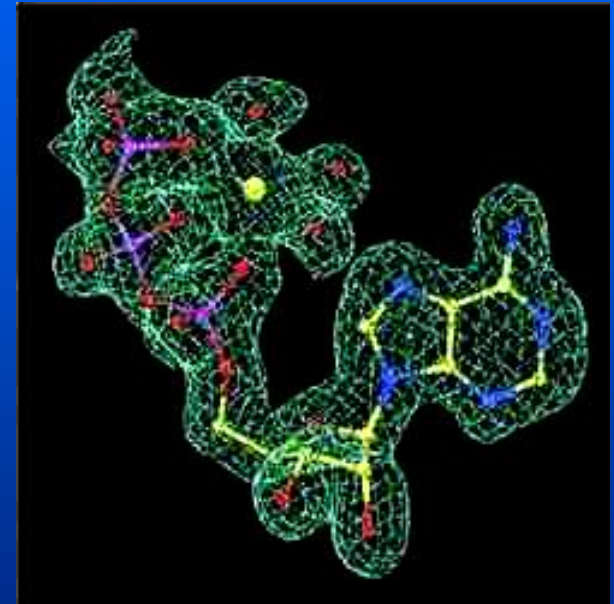
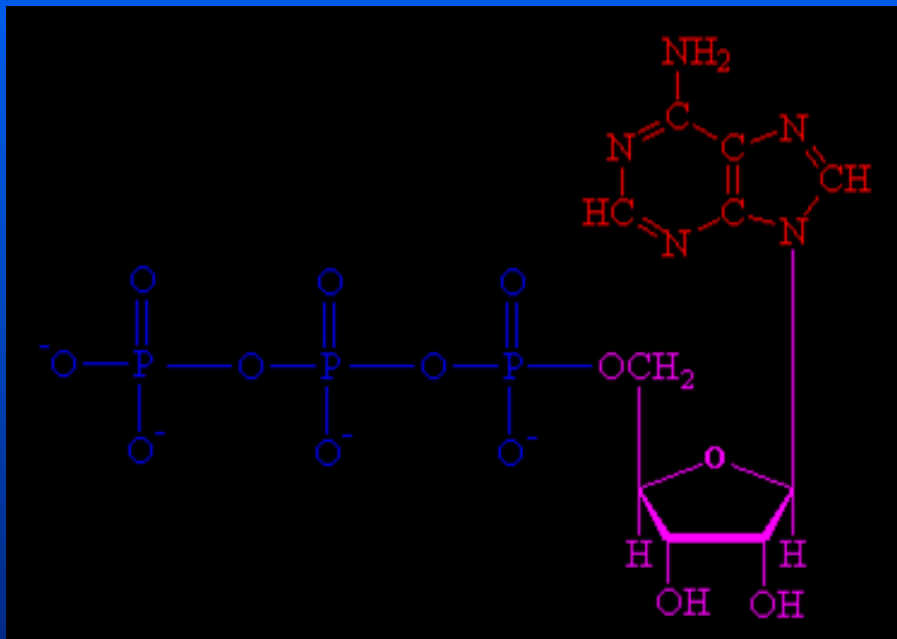
- La variazione di G/T con T e' piu' semplice della variazione di G con T

Bio



Vita e reazioni Spontanee

- Negli esseri viventi avvengono milioni di reazioni non spontanee. Come e' possibile?



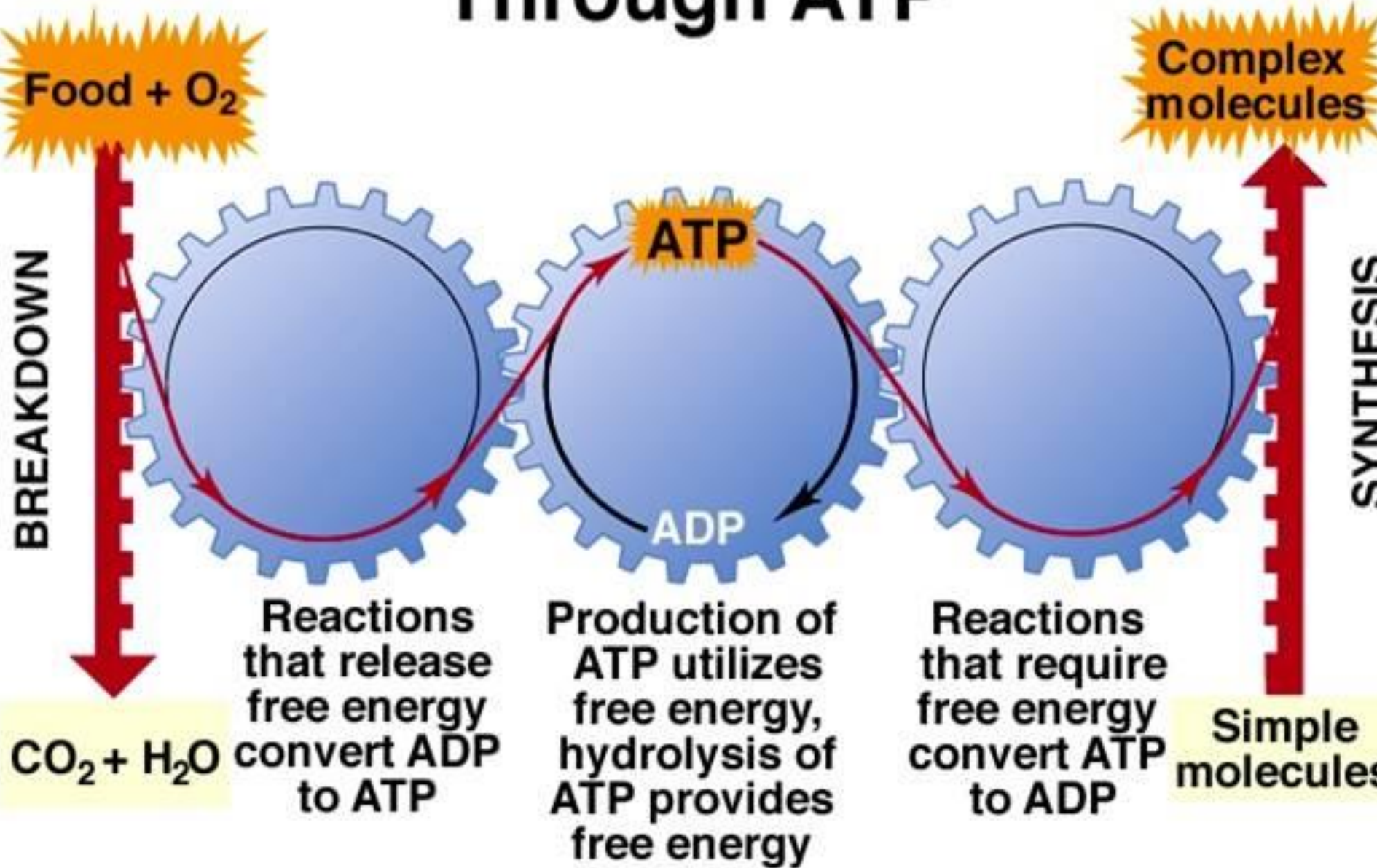
ATP



ATP = AdenosinTrifosfato

- L'**ATP** e' la banca di energia del corpo umano.
- La reazione di Idrolisi **ATP** → **ADP** e' spontanea.
- Quando il corpo ha bisogno di energia (per flettere un muscolo, sintetizzare una proteina, etc...) accoppia una idrolisi dell'ATP con la reazione desiderata (e un enzima opportuno)
- Il metabolismo del Glucosio ritrasforma **ADP** (AdenosinDifosfato) in **ATP**, che viene immagazzinato

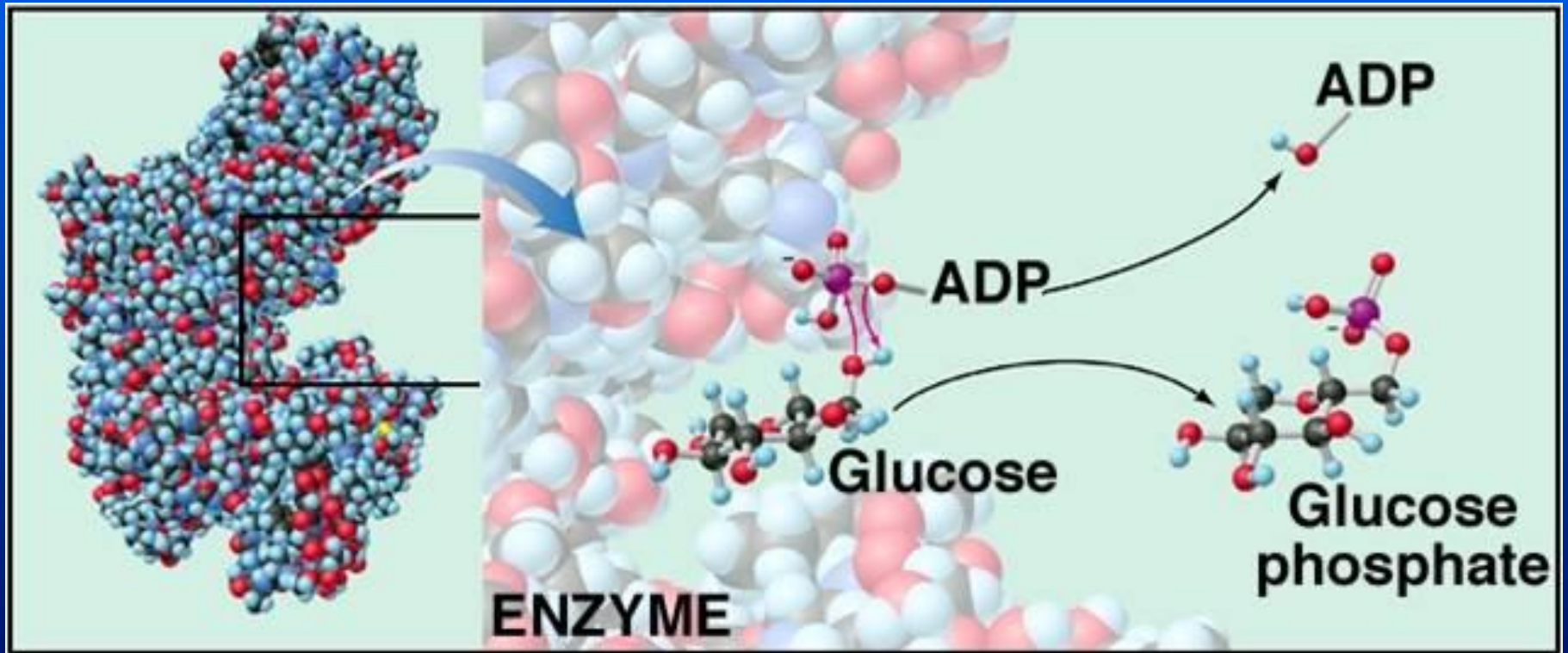
Cycling of Metabolic Free Energy Through ATP





ATP e reazioni BioChimiche

Accoppiamento di reazioni non spontanee con l'idrolisi dell'ATP

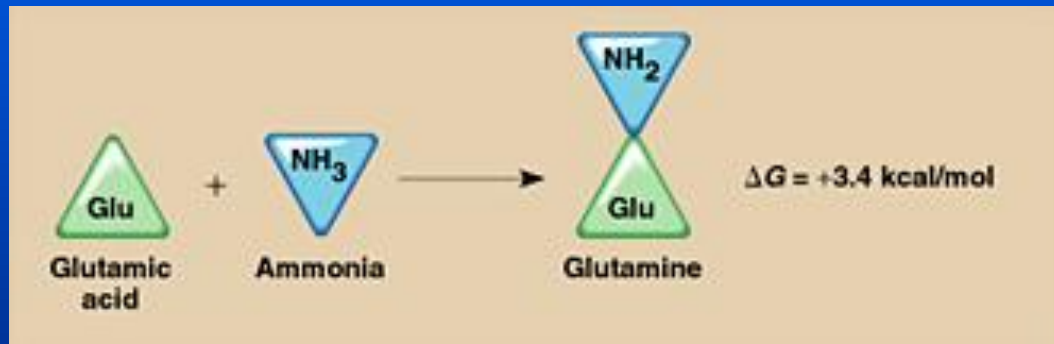




ATP e Energia di Gibbs



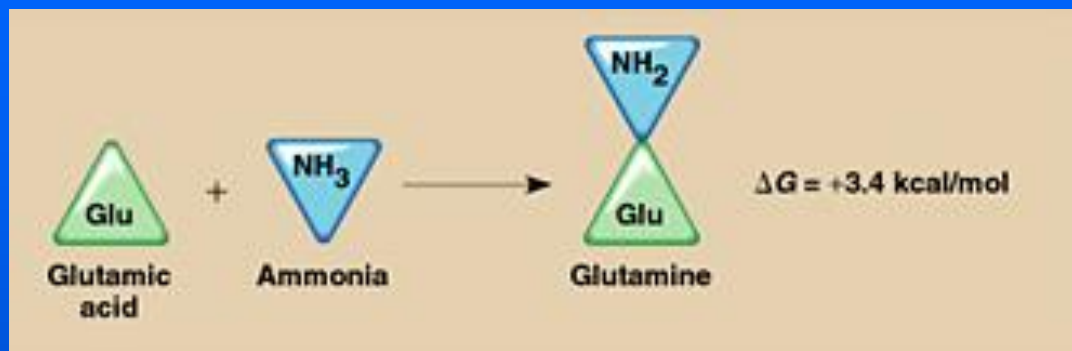
- La reazione tra acido glutammico (un aminoacido) e l'ammoniaca non è spontanea ($\Delta G > 0$)



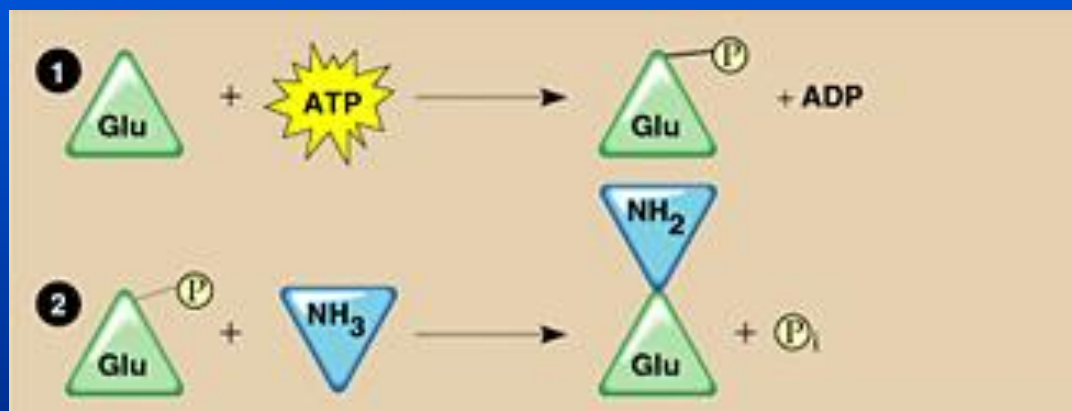
- Nella cellula questa reazione avviene grazie all'accoppiamento con l'idrolisi dell'**ATP** che fornisce l'energia libera di Gibbs necessaria



ATP e Energia di Gibbs

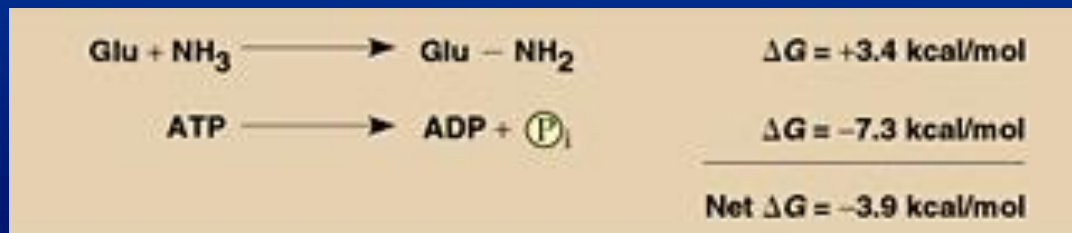


Reazione non spontanea



Fosforilazione dell'acido glutammico. **Reazione spontanea**

L'energia del gruppo fosfato viene usata per far avvenire la reazione



La reazione globale ha un **ΔG negativo**, e quindi e' **spontanea**



ATP e Termodinamica



Ilya Prigogine (Premio Nobel 1977)
Termodinamica del Non Equilibrio. ATP



Peter Mitchell (Premio Nobel 1978)
Meccanismi di formazione dell'ATP

The End