

**SCIENZA**  
**DEI MATERIALI**

**Chimica Fisica**



**VI Lezione**

**Dr. Fabio Mavelli**

Dipartimento di Chimica  
Università degli Studi di Bari



# Energia Libera di Helmholtz $F$



2

Definiamo la funzione di stato **Energia Libera di Helmholtz  $F$**  come:

$$F = E - TS$$

La funzione energia libera di Helmholtz è una funzione di stato perché combinazione lineare di variabili di Stato e funzioni di stato.

Il suo differenziale risulta:

$$dF = dE - d(TS)$$

$$dF = dE - SdT - TdS$$

e ricordando il primo principio della termodinamica nel caso di un sistema idrostatico a composizione costante si ottiene:

**I principio Termodinamica**

$$dE = \delta Q - p_{Ex} dV$$

$$dF = \delta Q - p_{Ex} dV - SdT - TdS$$

# Energia Libera F



3

Calcoliamo adesso il  $dF$  a  $T$  e  $V$  costanti:  $dT = dV = 0$

$$dF_{T,V} = \delta Q - TdS$$

e ricordando la disuguaglianza di Clausius (II principio)

$$dF_{T,V} = \delta Q - TdS \leq 0$$

II principio  
Termodinamica

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

**processo reversibile**

$$dF_{T,V} = \delta Q_{rev} - TdS = 0$$

**processo irreversibile**

$$dF_{T,V} = \delta Q_{irr} - TdS < 0$$

Abbiamo trovato **un nuovo criterio di spontaneità ed equilibrio valido** per reazioni che avvengono **a  $T$  e  $V$  costanti** e per sistemi **a composizione costante**.

# Energia Libera F



4

Per una qualsiasi processo che avvenga a volume e a temperatura costanti la variazione di energia libera di Helmholtz  $\Delta F = (F_f - F_i)$  fra lo stato iniziale e lo stato finale determina se il processo può avvenire spontaneamente:

$\Delta F_{T,V} < 0$	LA REAZIONE E' SPONTANEA
$\Delta F_{T,V} = 0$	LA REAZIONE E' ALL'EQUILIBRIO
$\Delta F_{T,V} > 0$	LA REAZIONE NON AVVIENE SPONTANEAMENTE (è spontanea la reazione inversa)

La variazione di energia libera  $F$  a volume e temperatura costante è un principio di spontaneità ed equilibrio "*più comodo*" anche se meno "*generale*" perché permette di focalizzare l'attenzione solo sulle proprietà del sistema di reazione e non su tutto l'universo come nel caso dell'entropia

Ricordando la definizione di energia libera di Helmholtz, il  $\Delta F$  di una reazione a temperatura costante può essere ricavato facilmente in funzione della variazione di energia e di entropia:

$$F = E - TS \quad \Rightarrow \quad \Delta F_T = \Delta E_T - T \Delta S_T$$

e tale espressione resta valida anche per trasformazioni a  $T$  e  $V$  costanti

# Energia Libera di Gibbs $G$



5

Definiamo la funzione di stato **Energia Libera di Gibbs  $G$**  come:

$$G = H - TS = E + pV - TS$$

La funzione energia libera di Gibbs è una funzione di stato perché combinazione lineare di variabili di Stato e funzioni di stato.

Il suo differenziale risulta:

$$dG = dE + d(pV) - d(TS)$$

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

e ricordando il primo principio della termodinamica nel caso di un sistema idrostatico a composizione costante si ottiene:

**I principio Termodinamica**

$$dE = \delta Q - p_{Ex} dV$$

$$dG = \delta Q - p_{Ex} dV + Vdp + pdV - SdT - TdS$$

# Energia Libera G



6

Calcoliamo adesso il  $dG$  a  $T$  e  $p$  costanti:

$$p_{Ex} = p = \text{costante}$$

$$dT = dp = 0$$

$$dG_{T,p} = \delta Q - TdS$$

e ricordando la disuguaglianza di Clausius (II principio)

$$dG_{T,p} = \delta Q - TdS \leq 0$$

II principio  
Termodinamica

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

**processo reversibile**

$$dG_{T,p} = \delta Q_{rev} - TdS = 0$$

**processo irreversibile**

$$dG_{T,p} = \delta Q_{irr} - TdS < 0$$

Abbiamo trovato **un nuovo criterio di spontaneità ed equilibrio** valido per reazioni che avvengono a  $T$  e  $p$  costanti e per sistemi a composizione costante.

# Energia Libera G



7

Per una qualsiasi processo che avvenga a pressione e a temperatura costanti la variazione di energia libera  $\Delta G = (G_f - G_i)$  fra lo stato iniziale e lo stato finale determina se il processo può avvenire spontaneamente:

$\Delta G < 0$	LA REAZIONE E' SPONTANEA
$\Delta G = 0$	LA REAZIONE E' ALL'EQUILIBRIO
$\Delta G > 0$	LA REAZIONE NON AVVIENE SPONTANEAMENTE (è spontanea la reazione inversa)

La variazione di energia libera a pressione e temperatura costante è un principio di spontaneità ed equilibrio "*più comodo*" anche se meno "*generale*" perchè permette di focalizzare l'attenzione solo sulle proprietà del sistema di reazione e non su tutto l'universo come nel caso dell'entropia

Ricordando la definizione di energia libera, il  $\Delta G$  di una reazione a temperatura costante può essere ricavato facilmente in funzione della variazione di entalpia e di entropia:

$$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad \Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

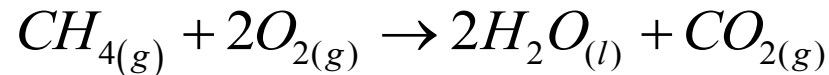
e tale espressione resta valida anche per trasformazioni a T e p costanti

# Esempio 1



8

Si calcoli la variazione di energia libera molare standard per la combustione di una mole di metano e si determini se tale reazione è spontanea.



Calcoliamo dapprima l'entalpia di combustione mediante la legge di Hess utilizzando i valori tabulati delle entalpie di formazione dei composti

Entalpie di formazione molari standard a 25°C $\Delta H_f^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
Composto		$\Delta H_f^\ominus$
Acqua (liquida)	H <sub>2</sub> O(l)	-285.85
Anidride carbonica	CO <sub>2</sub> (g)	-393.51
Metano	CH <sub>4</sub> (g)	-74.85

$$\begin{aligned}\Delta H_R^\ominus &= \left( \Delta H_{f,CO_2}^\ominus + 2\Delta H_{f,H_2O}^\ominus \right) - \left( \Delta H_{f,CH_4}^\ominus \right) = \\ &= (-393.51 - 2 \cdot 285.85) - (-74.85) = -890.36 \text{ kJ} / \text{mol}\end{aligned}$$



# Esempio 1



9

Calcoliamo la variazione di entropia standard:

$$\Delta S_R^\ominus (25^\circ\text{C}) = 2S_{\text{H}_2\text{O}(l)}^\ominus + S_{\text{CO}_2(g)}^\ominus - S_{\text{CH}_4(g)}^\ominus - 2S_{\text{O}_2(g)}^\ominus$$
$$\Delta S_R^\ominus (25^\circ\text{C}) = 2 \times 69.96 + 213.64 - 186.19 - 2 \times 205.02 =$$
$$= -242.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Entropie molari standard a 25°C $S^\ominus$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	
Specie Chimica	$S^\ominus$
O <sub>2</sub> (g)	205.02
H <sub>2</sub> O(l)	69.96
CO <sub>2</sub> (g)	213.64
CH <sub>4</sub> (g)	186.19

Determiniamo quindi la variazione di energia libera:  $\Delta G_R^\ominus = \Delta H_R^\ominus - T\Delta S_R^\ominus$

$$\Delta G_R^\ominus = -890.36 - 298 \times (-0.24267) = -818.0 \text{ kJ} / \text{mol}$$

la reazione di combustione del metano è una reazione spontanea se condotta a pressione ambiente e a 25°C.

Si noti come il valore della variazione di entalpia standard di reazione sia stato diviso per un fattore 1000 in modo da esprimerlo in kJ/(K·mol)

# Reazioni Spontane



10

Si noti come la variazione di energia libera  $\Delta G_T$  sia costituita da due contributi, uno energetico  $\Delta H$  ed uno entropico  $T\Delta S$

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

energetico

entropico

**La reazione è tanto più favorita quanto più il suo  $\Delta G$  è minore di 0 e quindi quanto più essa:**

**è esotermica  $\Delta H < 0$  (avviene sviluppando calore)**

In genere il contributo energetico è più grande di quello entropico e quindi:

- per reazioni medio-fortemente esotermiche o endotermiche il segno di  $\Delta G$  è determinato da quello di  $\Delta H$ :
  - > reazioni fortemente esotermiche ( $\Delta H \ll 0$ ) sono spontanee.
- per reazioni debolmente esotermiche ( $\Delta H \leq 0$ ) il termine entropico  $T\Delta S$  può determinare il segno del  $\Delta G$ 
  - > reazioni debolmente endotermiche possono divenire spontanee purché  **$\Delta S > 0$  e  $T\Delta S > \Delta H$**

in questi casi il peso del contributo entropico aumenta all'aumentare di T

# Reazioni debolmente endotermiche



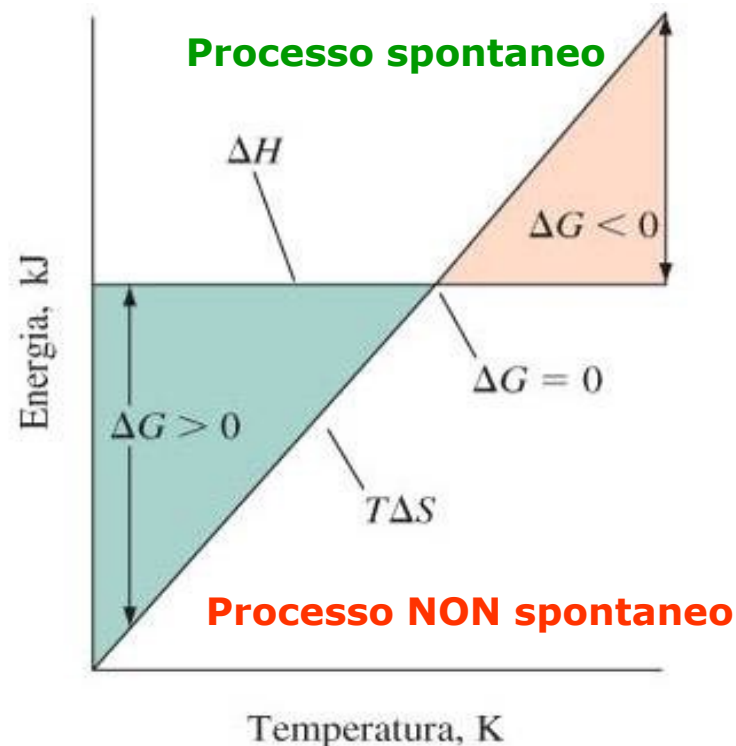
11

Per reazioni debolmente endotermiche può esistere una temperatura di inversione della spontaneità del processo.

## ► FIGURE 20-9

### Variazione di energia libera in funzione della temperatura

Il valore di  $\Delta G$  è dato dalla distanza tra le due linee; ovvero  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ . Nella figura sia  $\Delta H$  che  $\Delta S$  sono positive a tutte le temperature. Se  $\Delta H$  è maggiore di  $T \Delta S$ ,  $\Delta G > 0$  e la reazione è *non spontanea*. Se  $\Delta H$  è minore di  $T \Delta S$ ,  $\Delta G < 0$  e la reazione è *spontanea*. Si ha equilibrio,  $\Delta G = 0$ , alla temperatura alla quale le due linee si intersecano. Qui si assume che  $\Delta H$  e  $\Delta S$  siano essenzialmente indipendenti dalla temperatura.



# $\Delta G_f^\ominus$ di formazione Standard



12

**L'Energia Libera di formazione standard  $\Delta G_f^\ominus$**  di una specie chimica è definita come la variazione di energia libera relativa alla formazione di 1 mole della specie considerata a partire dagli elementi nel loro stato di aggregazione più stabile alla pressione di 1bar e alla temperatura T scelta.

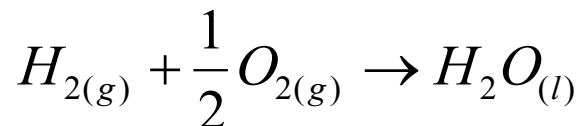
Come nel caso dell'entropia e dell'entalpia anche i  $\Delta G_f^\ominus$  di formazione standard di specie chimiche differenti sono stati determinati e tabulati a 25°C.

I  $\Delta G_f^\ominus$  danno un'indicazione della stabilità relativa dei differenti composti: quanto minore è il  $\Delta G_f^\ominus$  tanto più stabile è un composto.

## Energie Libere di formazione molari standard a 25°C $\Delta G_f^\ominus$ (kJ mol<sup>-1</sup>)

Composto		$\Delta G_f^\ominus$
Acqua (gassosa)	H <sub>2</sub> O(g)	-228.61
Acqua (liquida)	H <sub>2</sub> O(l)	-237.19
Monossido di Carbonio	CO(g)	-137.28
Anidride carbonica	CO <sub>2</sub> (g)	-394.38
Metano	CH <sub>4</sub> (g)	-50.79
Anidride solforosa	SO <sub>2</sub> (g)	-300.37
Anidride Solforica	SO <sub>3</sub> (g)	-370.37

### Reazione di formazione dell'acqua liquida



$$\Delta G_f^\ominus (H_2 O_{(l)}) = -237.19$$



**Ricordiamo che gli stati standard di riferimento sono così definiti:**

**per liquidi e solidi puri: 1bar di pressione esterna**

**per gas: 1bar di pressione parziale**

**per soluzioni: concentrazione 1M**

In genere si fa riferimento alla temperatura di 25°C (298.15K) anche se il  $\Delta G^\ominus$  può essere calcolato a qualsiasi temperatura T.

# Esempio: calcolo $\Delta G_f^\ominus$ di $H_2O_{(l)}$



14

Lo ricaviamo dalla formula

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

dove la  $\Delta H_f^\ominus$  è quella tabulata

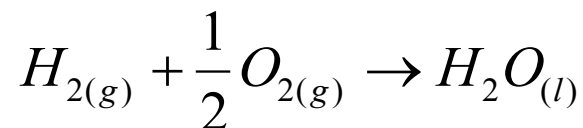
$$\Delta H_f^\ominus = -285.85$$

mentre la  $\Delta S_f^\ominus$  va determinata con:

$$\Delta S_f^\ominus(T) = \sum_i^{\text{Prodotti}} n_i S_i^\ominus(T) - \sum_j^{\text{Reagenti}} n_j S_j^\ominus(T)$$

$$\Delta S_f^\ominus = S_{H_2O(l)}^\ominus - \left( S_{H_2(g)}^\ominus + \frac{1}{2} S_{O_2(g)}^\ominus \right) = -163.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

## Reazione di formazione dell'acqua liquida



## Entalpie di formazione molari standard a 25°C

 $\Delta H_f^\ominus \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ 

Composto		$\Delta H_f^\ominus$
Acqua (liquida)	$H_2O(l)$	-285.85

## Entropie molari standard a 25°C

 $S^\ominus \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$ 

Specie Chimica	$S^\ominus$
$O_2(g)$	205.02
$H_2(g)$	130.58
$H_2O(l)$	69.96

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\ominus &= \Delta H_f^\ominus - T\Delta S_f^\ominus = -285.85 - 298.15 \times (-163.13 / 1000) = \\ &= -237.21 \text{ kJ / mol} \end{aligned}$$

# $\Delta G_R^\ominus$ di Reazione Standard



15

Come nel caso dell'entropia anche i  $\Delta G_R^\ominus$  di reazioni di differenti reazioni in condizioni standard (pressione 1bar e  $T=25^\circ\text{C}$ ) possono essere ricavati dai dati tabulati delle energia libere di formazione standard sommando le energie di formazione standard  $\Delta G_f^\ominus$  dei prodotti moltiplicate per i rispettivi coefficienti stechiometrici e sottraendo quelle dei reagenti moltiplicate per i rispettivi coefficienti stechiometrici.

$$\Delta G_R^\ominus = \sum_i^{\text{Specie}} \nu_i \Delta G_{f,i}^\ominus = \sum_i^{\text{Prodotti}} |\nu_i| \Delta G_{f,i}^\ominus - \sum_j^{\text{Reagenti}} |\nu_j| \Delta G_{f,j}^\ominus$$

Il  $\Delta G_R^\ominus$  e quindi la variazione di energia libera associata ad una reazione ipotetica che si svolga a partire da reagenti puri tutti nel loro stato standard e porti alla formazione di prodotti puri tutti nel loro stato standard a  $25^\circ\text{C}$  e 1bar

**il  $\Delta G_R^\ominus$  da quindi solo un'indicazione sulla spontaneità di un processo reale.**

# $\Delta G_R$ di Reazione in condizioni non standard



16

**Se ci si trova in condizioni non standard è necessario utilizzare il  $\Delta G$  appropriato che può differire dal  $\Delta G^\ominus$  e può essere difficile da calcolare.**

Tuttavia la variazione di  $\Delta G^\ominus$  può essere utilizzato per dare delle utili indicazioni qualitative sulla spontaneità di una reazione:

$\Delta G^\ominus$



- 1. Se  $\Delta G^\ominus$  è grande e negativo ( $\Delta G^\ominus < -10$  kJ/mol) la reazione è spontanea nel verso in cui è scritta e procede fino a quando i reagenti si sono trasformati quasi interamente nei prodotti**
- 2. Se  $\Delta G^\ominus$  è piccolo in valore assoluto ( $-10$  kJ/mol  $< \Delta G^\ominus < 10$  kJ/mol) la reazione dà una miscela di equilibrio con quantità apprezzabili sia dei reagenti che dei prodotti**
- 3. Se  $\Delta G^\ominus$  è grande e positivo ( $\Delta G^\ominus > 10$  kJ/mol) la reazione non è spontanea nel verso in cui è scritta e i reagenti restano praticamente inalterati**

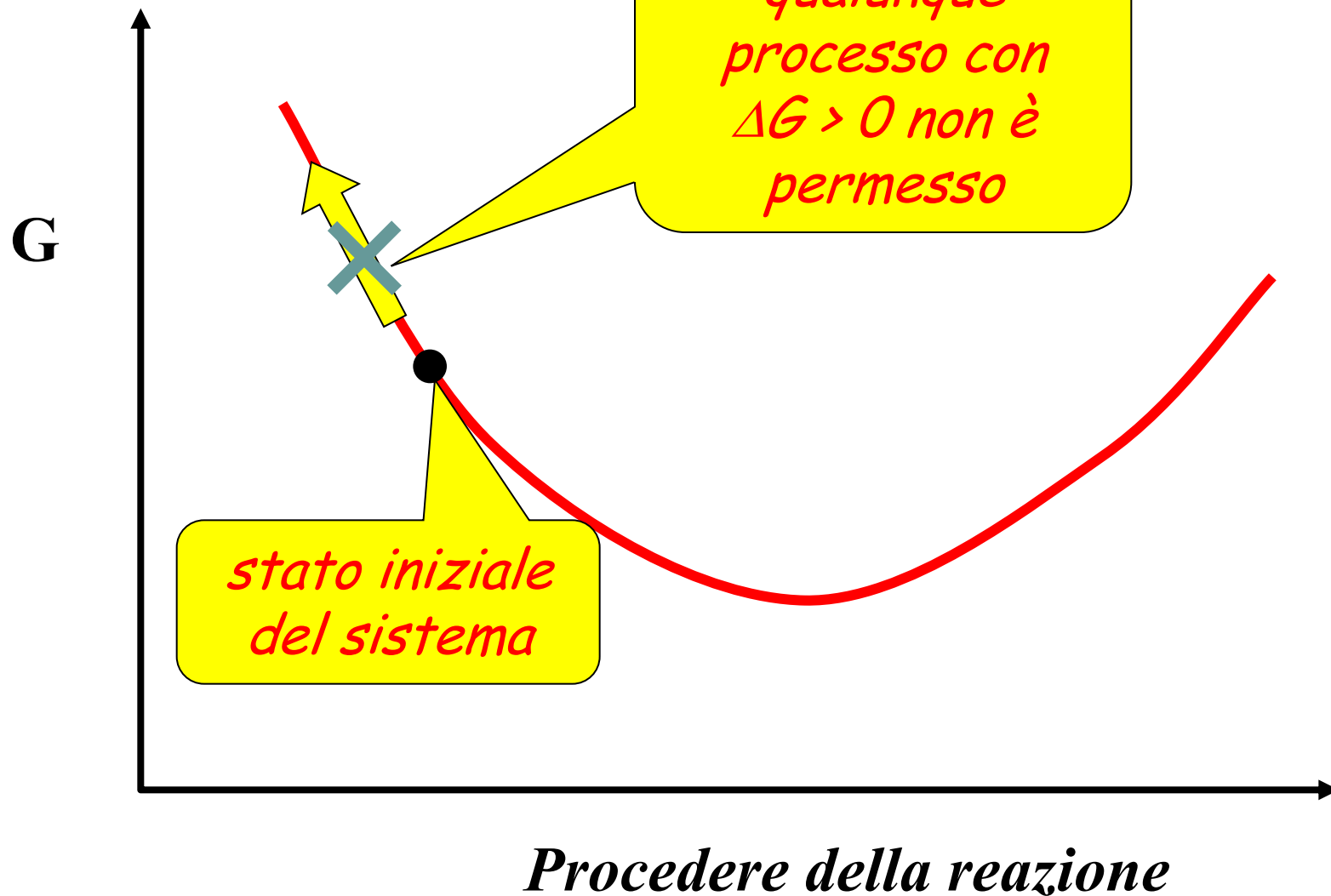


# Variazione di G durante un processo



17

*schematicamente si avrà:*

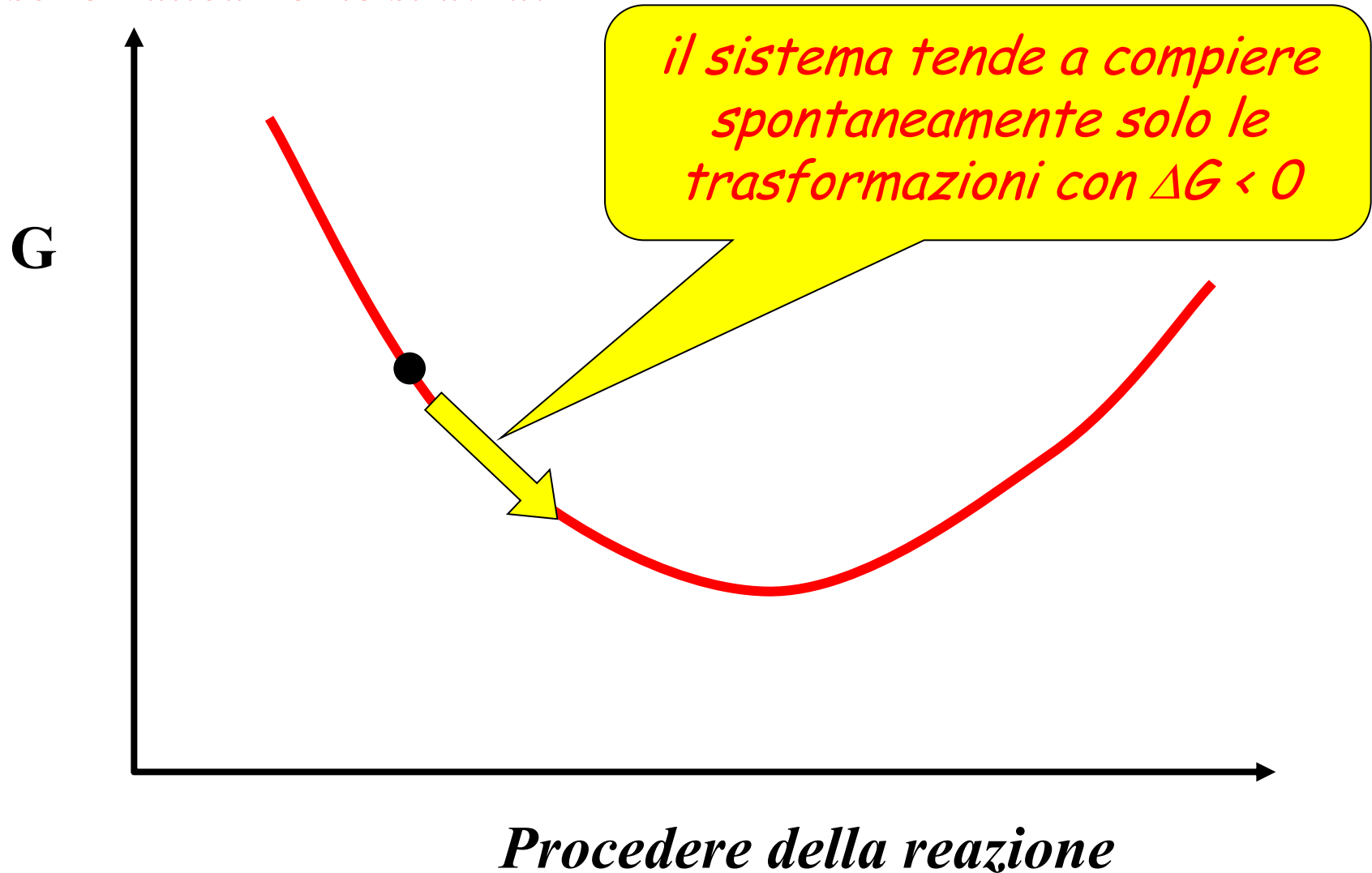


# Variazione di G durante un processo



18

*schematicamente si avrà:*

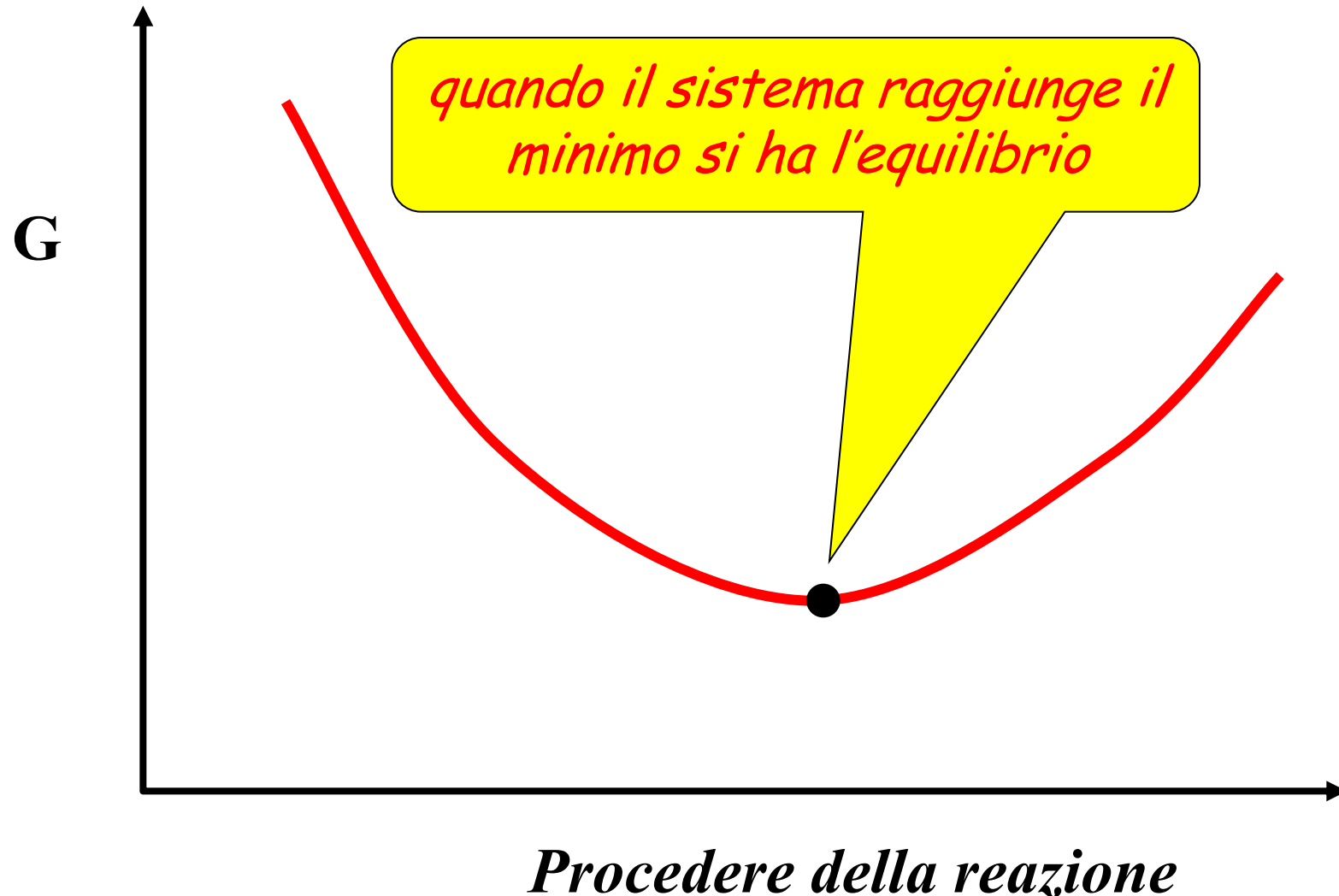


# Variazione di G durante un processo



19

*schematicamente si avrà:*



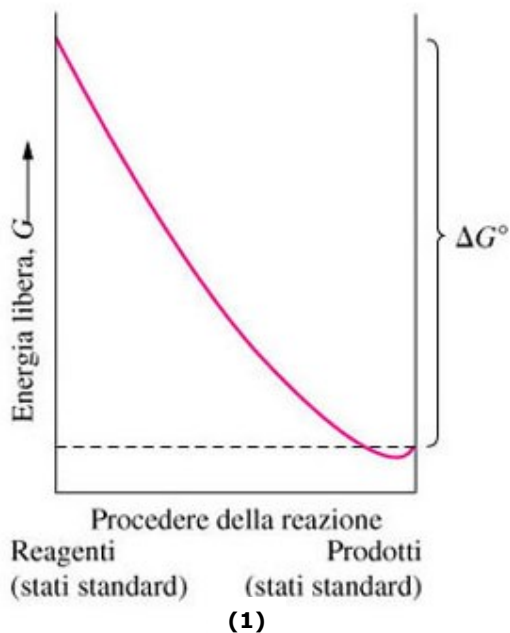
# Variazione di G durante un processo



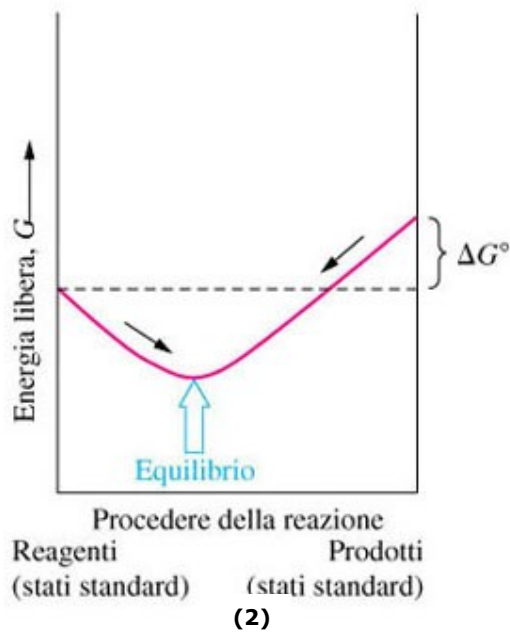
20

Un diagramma dell'energia libera G con il procedere di una reazione presenta un minimo (corrispondente a  $\Delta G=0$ ). Se  $\Delta G^\ominus$  è piccolo il minimo è a metà strada fra reagenti e prodotti, se è grande e positivo è molto vicino ai reagenti e se è grande e negativo è molto vicino ai prodotti.

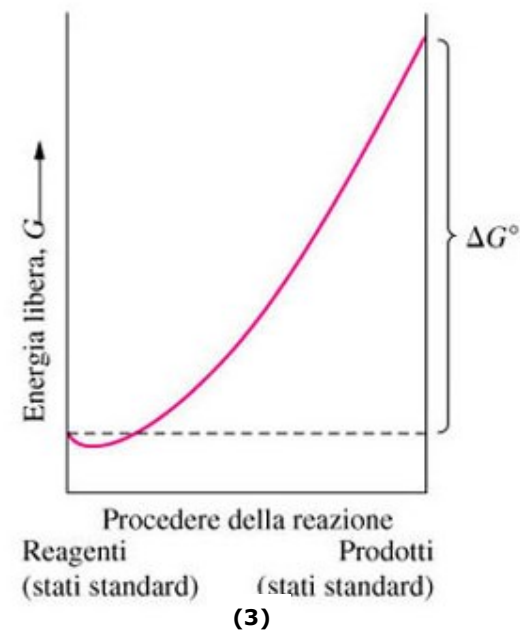
**La reazione procederà sempre nella direzione in cui G diminuisce**



$$\Delta G^\ominus < -10 \text{ kJ}$$



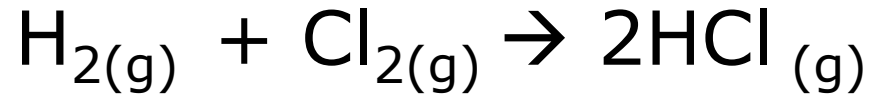
$$-10 < \Delta G^\ominus < 10 \text{ kJ}$$



$$\Delta G^\ominus > 10 \text{ kJ}$$



Calcolare il  $\Delta G^\circ$  di formazione dell'acido cloridrico:



usando i dati tabulati

	$\Delta H_f^\circ$	$S^\circ$	$\nu_i$
	kcal/mol	J/(mol K)	
$\text{H}_{2(g)}$	0.0	130.580	-1/2
$\text{Cl}_{2(g)}$	0.0	222.957	-1/2
$\text{HCl}_{(g)}$	-22.062	186.799	1



Consideriamo un sistema PVT in grado di compiere un lavoro differente dal solo lavoro di volume. Chiameremo questo lavoro, lavoro utile:

$$dW_{Tot} = -pdV + dW_{Utile}$$

Consideriamo adesso una variazione dell'energia libera di Helmholtz a temperatura costante:

$$dF = dE - d(TS)$$

↓ T costante (dT=0)

$$dF_T = dQ + dW_{Tot} - TdS$$

Se consideriamo adesso una trasformazione reversibile otteniamo:

$$TdS = dQ_{rev}$$

$$dF_T = dW_{Tot}^{rev}$$

La variazione dell'energia libera di Helmholtz per una trasformazione isoterma è uguale al lavoro totale ottenibile dal sistema in condizioni di reversibilità.

$$-dF_T = -dW_{Tot} + TdS - dQ$$

Se consideriamo invece una trasformazione irreversibile a temperatura costante otteniamo:

$$TdS \geq dQ_{irr} \rightarrow TdS - dQ_{irr} \geq 0$$

$$-dF_T \geq -dW_{Tot}^{irr} > 0$$

La variazione dell'energia libera di Helmholtz per una trasformazione isoterma rappresenta il lavoro massimo totale (lavoro di volume più lavoro utile) ottenibile dal sistema in condizioni di reversibilità



Consideriamo un sistema PVT in grado di compiere un lavoro differente dal solo lavoro di volume. Chiameremo questo lavoro, lavoro utile:

$$dW_{Tot} = -pdV + dW_{Utile}$$

$$dG = dE + d(pV) - d(TS)$$

↓ T costante (dT=0)

Consideriamo adesso una variazione dell'energia libera di Gibbs a temperatura costante:

$$dG_T = dQ + dW_{Tot} + pdV + Vdp - TdS$$

↓

$$dG_T = dQ + dW_{Utile} + Vdp - TdS$$

Se consideriamo adesso una trasformazione reversibile a pressione costante ( $dp=0$ ) otteniamo:

$$TdS = dQ_{rev}$$

p costante ( $dp=0$ )

$$dG_{T,p} = dW_{utile}^{rev}$$

La variazione dell'energia libera di Gibbs per una trasformazione isoterma e isobara è uguale al lavoro utile ottenibile dal sistema in condizioni di reversibilità.



# Massimo Lavoro Utile



25

$$-dG_{T,p} = -dW_{Utile} + TdS - dQ$$

Se consideriamo invece una trasformazione irreversibile a temperatura e pressione costante otteniamo:

$$TdS \geq dQ_{irr} \rightarrow TdS - dQ_{irr} \geq 0$$

$$-dG_{T,p} \geq -dW_{Utile}^{irr}$$

La variazione dell'energia libera di Gibbs, cambiata di segno, per una trasformazione isoterma e isobara rappresenta il lavoro utile massimo ottenibile dal sistema in condizioni di reversibilità



- Energia Libera
- Criterio di Spontaneità ed equilibrio
- Calcolo  $\Delta G$  di reazione
- Energie libera di formazione standard  $\Delta G_f^\ominus$
- Calcolo Energie libera di Reazione standard  $\Delta G_R^\ominus$
- Variazione dell'energia libera durante un processo