

# ENERGIA LIBERA

In genere:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

$\Delta S_{\text{tot}}$  può essere calcolata da informazioni che si riferiscono solo al sistema???

Sì!!

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

$$-T \Delta S_{\text{tot}} = \Delta H - T \Delta S$$

$$G = H - TS$$

← **Energia libera di Gibbs (G)**  
a pressione costante

In un processo a T costante valutiamo il  $\Delta G$ :

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

Per analogia con:

$$-T \Delta S_{tot} = \Delta H - T \Delta S$$

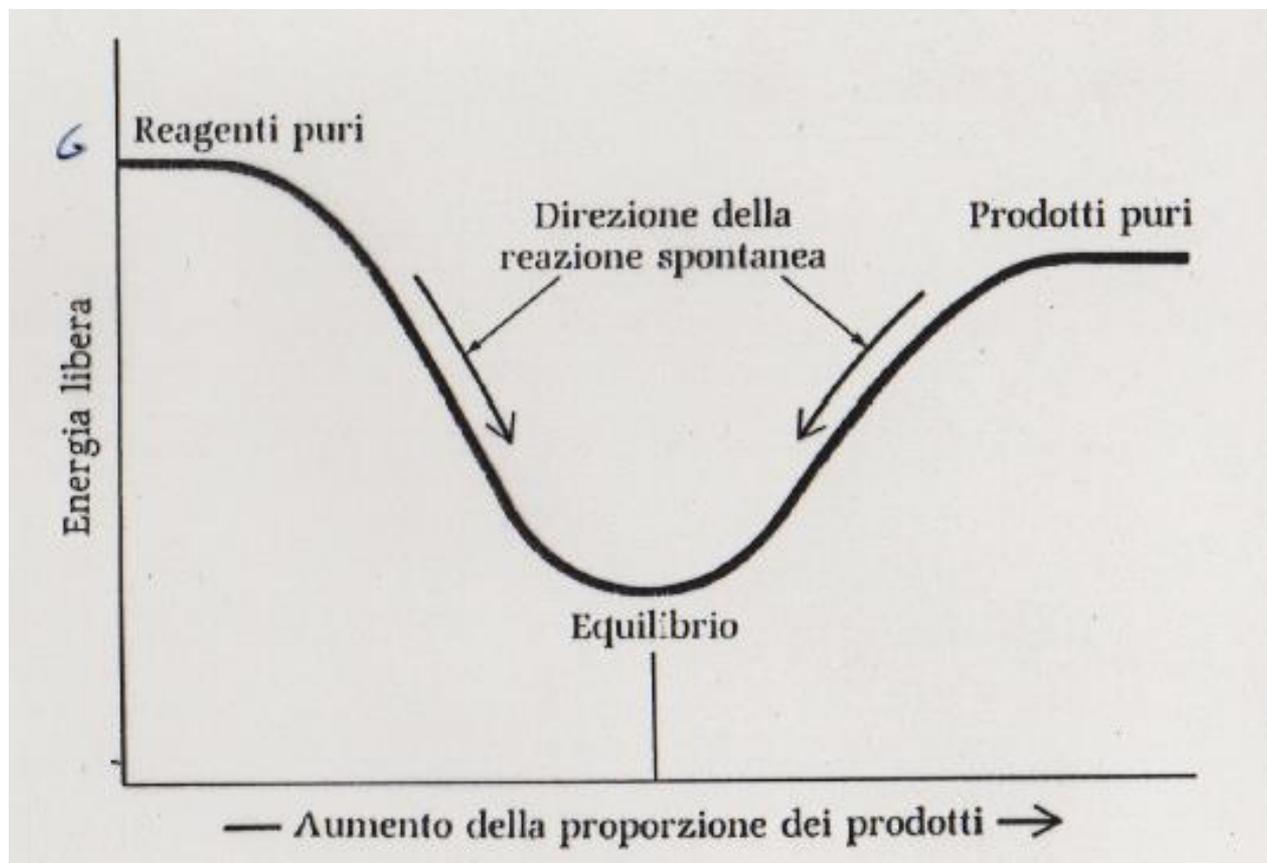
$$-T \Delta S_{tot} = \Delta G$$

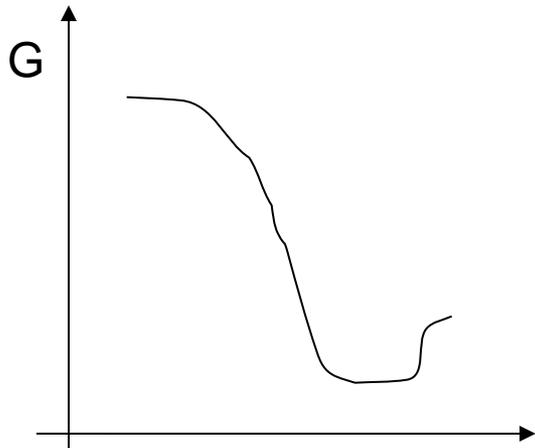
Sono spontanei i processi con  $\Delta S(\text{tot.}) > 0$  e quindi essendo la T assoluta sempre  $> 0$ , i processi spontanei sono accompagnati da una diminuzione di energia libera ( **$\Delta G < 0$ , NUOVO CRITERIO di SPONTANEITA'**)

Per il chimico è molto più pratica la funzione energia libera perché è riferita interamente al sistema sotto osservazione e non all'ambiente.

**IL SISTEMA TENDE A RAGGIUNGERE IL VALORE MINIMO DI G (una sorta di energia potenziale chimica)**

Il valore minimo di G non è rappresentato né dalla situazione di reagenti puri né da quella di prodotti puri ma da una miscela reagenti prodotti la cui composizione soddisfa la  $K_c$ !!!

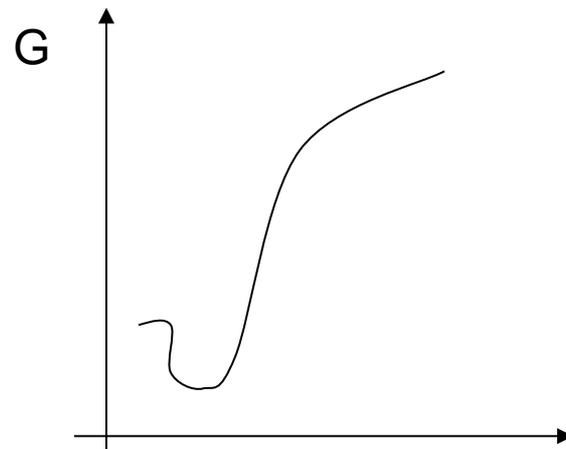




**Reazione che avviene quasi fino al termine avrà il minimo spostato verso i prodotti**

Avanzamento della reazione da Reagenti a Prodotti

**Reazione che non procede quasi per niente avrà il minimo spostato verso i reagenti.**



Avanzamento della reazione da Reagenti a Prodotti

# CONDIZIONI di SPONTANEITA'

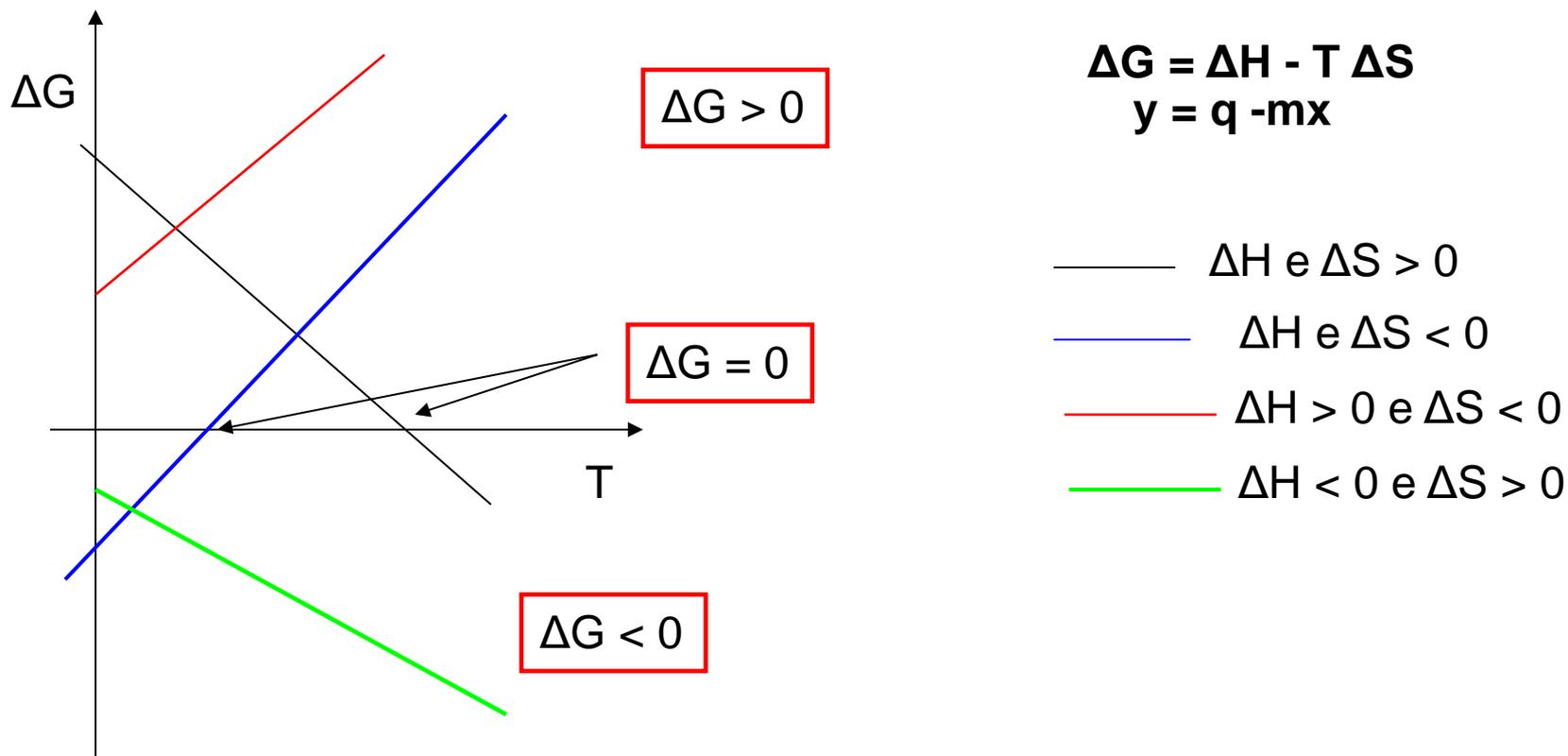
Tabella 16.3 Condizioni che favoriscono la reazione

<i>Variazione di entalpia</i>	<i>Variazione di entropia</i>	<i>Reazione spontanea</i>
Esotermica ( $\Delta H < 0$ )	Aumento ( $\Delta S > 0$ )	Sì, $\Delta G < 0$
Esotermica ( $\Delta H < 0$ )	Diminuzione ( $\Delta S < 0$ )	Se $ T \Delta S  <  \Delta H ^*$
Endotermica ( $\Delta H > 0$ )	Aumento ( $\Delta S > 0$ )	Se $T \Delta S > \Delta H$
Endotermica ( $\Delta H > 0$ )	Diminuzione ( $\Delta S < 0$ )	No, $\Delta G > 0$

\*  $|x|$  significa valore assoluto di  $x$  (cioè, il suo valore indipendentemente dal segno che lo precede).

In caso di  $\Delta G = 0$  il sistema è all'equilibrio, il sistema non evolve in nessuno dei due versi possibili (siamo in condizioni di T e P = K)

Immaginiamo una reazione che dai reagenti porta ai prodotti in maniera endotermica con  $\Delta S > 0$  ci sarà una temperatura caratteristica al di sotto della quale la reazione non avviene spontaneamente, mentre al di sopra sì.



Per la reazione:



$$\Delta H \text{ e } \Delta S > 0$$

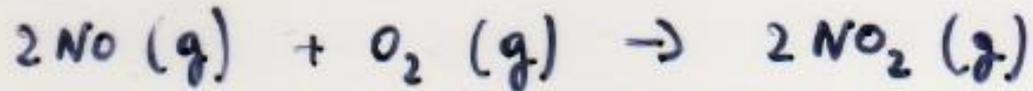
**$\Delta G < 0$  da una certa T in su!!!**

Infatti il processo di decomposizione termica del Carbonato di calcio è spontaneo solo a partire da 800°C.

# ENERGIA LIBERA STANDARD di REAZIONE

In condizioni standard ogni specie si trova a T di 298 K, alla pressione di 1 atm (se gassosa), o (se in soluzione) alla concentrazione 1M.

Data la reazione fatta avvenire in condizioni standard (1 atm e 278 K) si può misurare il  $\Delta H$  ed il  $\Delta S$  che in questi casi corrispondono a  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ .



$$\Delta H^\circ = -114 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = -147 \text{ J/K}$$

**$\Delta G^\circ$  corrisponde alla energia libera standard di reazione**

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -70 \text{ kJ} \quad (\text{reazione spontanea})$$

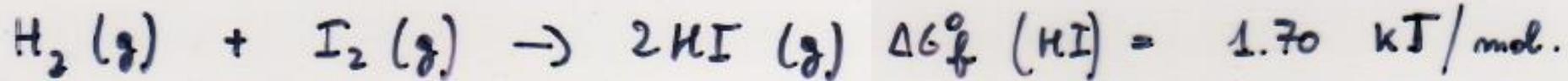
Possiamo anche scrivere:

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

# ENERGIA LIBERA STANDARD di FORMAZIONE

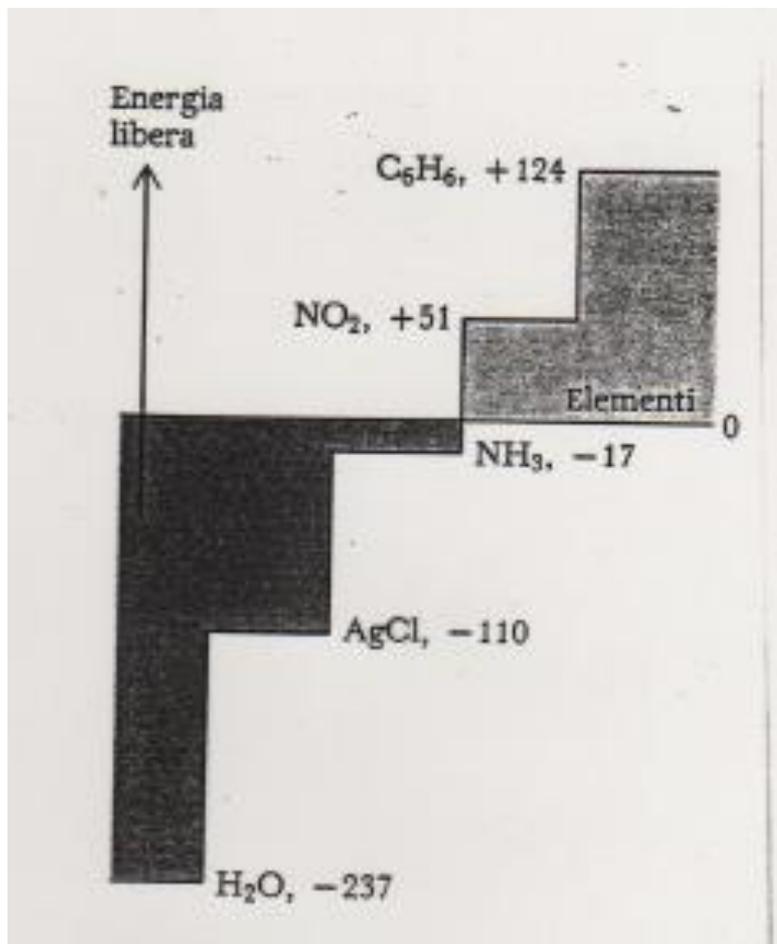
$\Delta G_f^\circ$  = energia libera di formazione standard, si riferisce alla formazione di una mole di composto in esame in condizioni standard, a partire dagli elementi nei rispettivi stati standard.

Esempi:



$\Delta G_f^\circ$  permette di prevedere la stabilità di un composto rispetto agli elementi costituenti.

**HI** tenderà, in condizioni standard a decomporsi negli elementi che lo costituiscono!!



Il ragionamento fatto per HI vale anche per benzene ed  $\text{NO}_2$ . Tutti questi composti sono detti

**TERMODINAMICAMENTE INSTABILI**

Ma la reazione:



Non avviene in condizioni standard?!?

In realtà dovrebbe avvenire ma la **CINETICA** di decomposizione è così lenta che in pratica non avviene!!!

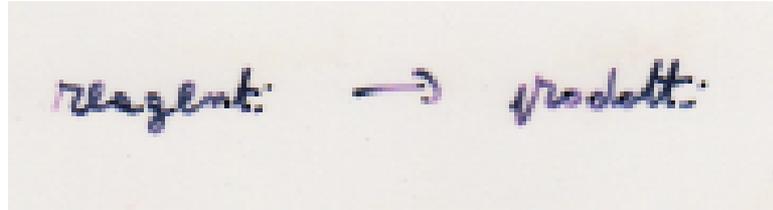
Tutte le sostanze con comportamento simile a quello del benzene sono dette **termodinamicamente instabili ma cineticamente stabili (o inerti)**

Sostanza	$\Delta G_f^\circ$ , kJ/mol
<i>Gas</i>	
Ammoniaca, NH <sub>3</sub>	- 16,5
Biossido di carbonio, CO <sub>2</sub>	- 394,4
Tetrossido di diazoto, N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+ 97,9
Biossido di azoto, NO <sub>2</sub>	+ 51,3
Biossido di zolfo, SO <sub>2</sub>	- 300,2
Acqua, H <sub>2</sub> O	- 228,6
<i>Liquidi</i>	
Benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	+ 124,3
Etanolo, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	- 174,8
Acqua, H <sub>2</sub> O	- 237,1
<i>Solidi</i>	
Carbonato di calcio, CaCO <sub>3</sub>	- 1128,8
Ossido di ferro(III), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 742,2
Bromuro di argento, AgBr	- 96,9
Cloruro di argento, AgCl	- 109,8

Quali sostanze sono termodinamicamente stabili e quali termodinamicamente instabili???

Sempre ovviamente in condizioni standard!!!

# REAZIONE GENERICA: SPONTANEITA'



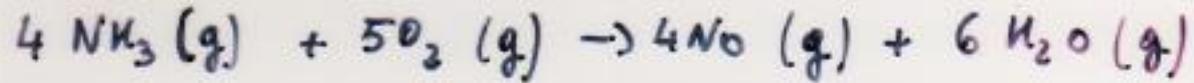
Come vale:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{prodotti}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{reagenti})$$

Si può dimostrare che vale pure:

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0 (\text{prodotti}) - \sum \Delta G_f^0 (\text{reagenti})$$

Esempi:



$$\Delta G^\circ = 6 \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4 \Delta G_f^\circ(\text{NO}) - 4 \Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) - 5 \Delta G_f^\circ(\text{O}_2) =$$

$(=0)$

$$= -959.42 \text{ kJ}$$

Reazione decisamente spontanea!!!



$$\Delta G^\circ = 233.6 \text{ kJ}$$

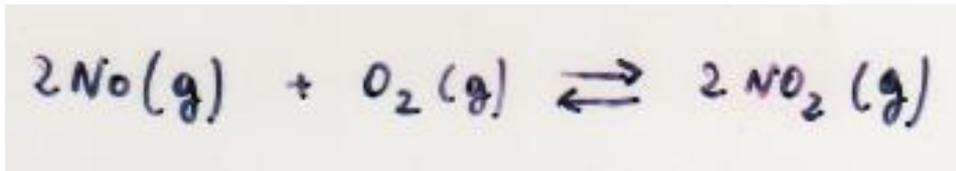
Tale reazione è spontanea o no?

# RELAZIONE TRA ENERGIA LIBERA e COSTANTE di EQUILIBRIO.

$$\Delta G = -RT \ln \frac{K}{Q}$$

Con **K** costante di equilibrio e **Q** quoziente di reazione.

Applichiamola ad una reazione:



$$Q_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}$$

In condizioni standard quanto vale  $Q_p$  ??

Allora:  $\longrightarrow$

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

La precedente relazione è valida per qualsiasi K tabulata:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

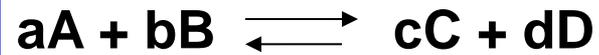
Dimostrare che:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \longrightarrow \text{Dato il } \Delta G^{\circ} \text{ si può prevedere la spontaneità della reazione per valori diversi di T e di Q}$$

Una reazione è all'equilibrio quando  $\Delta G = 0$ , cioè quando **K=Q**.

Se **K<Q** il  $\Delta G > 0$  (la reazione non è spontanea nel verso indicato, ma nel verso opposto)

Se **K>Q** il  $\Delta G < 0$  ( la reazione è spontanea nel verso indicato)



Esaminando la reazione nel verso reagenti  $\rightarrow$  prodotti, dalla relazione:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

in condizioni standard  $Q=1$ :

$\Delta G = \Delta G^\circ$ ; se  $\Delta G^\circ$  fosse negativo vorrebbe dire che, a partire da uno stato in cui tutte le concentrazioni valgono 1M, alla T di 298 K e alla P 1atm, la reazione avrebbe tendenza spontanea a procedere formando prodotti.

Sappiamo inoltre che:

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

Se  $\Delta G^\circ < 0$

La relazione può essere letta come: “l’energia libera (potenziale) dei prodotti, in condizioni standard, è minore dell’energia libera (potenziale) dei reagenti, in condizioni standard. Il sistema tenderà spontaneamente ad “andare” verso il minimo valore di energia libera (cioè verso i prodotti)”.