

$$G = H - TS$$

$$\text{essendo } H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Per il I° principio della termodinamica $U = Q - L$

$$dU = dQ - dL$$

Per il II° principio della termodinamica $dQ = TdS$

$$dU = TdS - PdV \text{ quindi} \\ dU - TdS + PdV = 0$$

Consideriamo 1 mol di gas
a T costante

$$dG = VdP - SdT$$

$$dG = VdP$$

$$\text{Se il gas è ideale } PV = RT$$

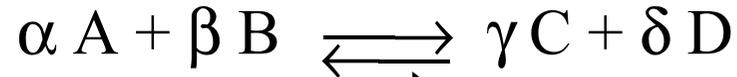
$$dG = \frac{RT}{P} dP$$

$$\int_{\text{Cond.Standard}}^{\text{Cond.Operative}} dG = \int_{P^\circ}^P \frac{RT}{P} dP \longrightarrow \bar{G}_{\text{operative}} - \bar{G}_{\text{standard}}^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$\bar{G}_{\text{operative}} = \bar{G}_{\text{standard}}^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

Reagenti \longrightarrow Prodotti

T = Costante



$$\bar{G}_{\text{operative}} = \bar{G}_{\text{standard}}^{\circ} + RT \ln \frac{P}{P^{\circ}}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \sum v_P \cdot \bar{G}_{f(\text{Prodotti})}^{\circ} - \sum v_R \cdot \bar{G}_{f(\text{Reagenti})}^{\circ}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \left(\gamma \bar{G}_C^{\circ} + RT \ln P_C^{\gamma} + \delta \bar{G}_D^{\circ} + RT \ln P_D^{\delta} \right) - \left(\alpha \bar{G}_A^{\circ} + RT \ln P_A^{\alpha} + \beta \bar{G}_B^{\circ} + RT \ln P_B^{\beta} \right)$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \left[\left(\gamma \bar{G}_C^{\circ} + \delta \bar{G}_D^{\circ} \right) - \left(\alpha \bar{G}_A^{\circ} + \beta \bar{G}_B^{\circ} \right) \right] + RT \ln \frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{reazione}}^{\circ} + RT \ln \frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}}$$

All'equilibrio $\Delta G = 0$

$$\Delta G_{\text{reazione}}^{\circ} = - RT \ln \frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}}$$

a T = Costante

$$\frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}} = K$$

Costante di **equilibrio** della reazione

Previsione della spontaneità di una reazione al variare della temperatura

Una reazione è spontanea se: $\Delta G_{\text{reaz.}} = (\Delta H_{\text{reaz.}} - T\Delta S_{\text{reaz.}}) < 0$

| Tipo di reazioni | $\Delta H - T \Delta S = \Delta G_{(T)}$ | Previsione di spontaneità |
|----------------------------|--|----------------------------|
| Esotermica - Disordinante | < 0 > 0 < 0 a tutte le T | Spontanea |
| Esotermica - Ordinante | < 0 < 0 < 0 a bassa T > 0 ad alta T | Spontanea Non Spontanea |
| Endotermica - Disordinante | > 0 < 0 > 0 a bassa T < 0 ad alta T | Non Spontanea Spontanea |
| Endotermica - Ordinante | > 0 < 0 > 0 a tutte le T | Non Spontanea |

$$|\Delta H| > |T \Delta S|$$

$$|\Delta H| < |T \Delta S|$$

$$|\Delta H| > |T \Delta S|$$

$$|\Delta H| < |T \Delta S|$$

Energia Libera e Lavoro Massimo

La quantità massima di lavoro ottenibile da un sistema che evolve spontaneamente dallo stato iniziale allo stato finale è ricavabile, quando la trasformazione viene condotta attraverso un'infinita successione di stati d'equilibrio (trasformazione reversibile) come segue:

Dal I° principio della termodinamica per una trasformazione reversibile si ha:

$$\Delta U = Q_{\text{rev}} - L_{\text{rev}}$$

Poiché $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$ si ha:

$$\Delta H - P \Delta V = Q_{\text{rev}} - L_{\text{rev}}$$

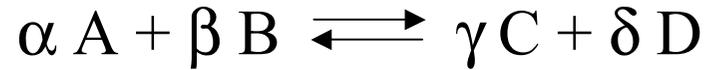
Dal II° principio della termodinamica $Q_{\text{rev}} = T \Delta S$

$$\Delta H - T \Delta S = -L_{\text{rev}} + P \Delta V$$

$$-\Delta G = L_{\text{utile massimo}}$$

Considerazioni

Reazioni in fase gassosa in cui la miscela ha comportamento IDEALE



$$K_P = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

Essendo $P_i = P_{\text{tot}} \cdot x_i$

$$K_P = \frac{x_C^\gamma \cdot x_D^\delta}{x_A^\alpha \cdot x_B^\beta} \cdot P_{\text{tot}}^\sigma$$

In cui $\sigma = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$

Altra considerazione è:

$$K_P = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

$$P_i V = n_i RT$$

$$P_i = n_i / V RT$$

$$P_i = C_i RT$$

$$K_P = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \cdot (RT)^\sigma$$

$$K_P = K_C (RT)^\sigma$$



Considerando la reazione che procede verso l'equilibrio

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{reazione}}^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^{\gamma} \cdot [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}}$$

Le concentrazioni delle specie chimiche che compaiono nel quoziente di reazione variano con il procedere della reazione verso l'equilibrio.

Quoziente di reazione

$$\text{All'equilibrio } \Delta G_{\text{reaz.}} = 0 \quad \text{quindi} \quad \Delta G^{\circ} = - RT \ln K$$

$$\Delta G_{\text{reaz.}} = - RT \ln K + RT \ln Q$$

$$\text{All'equilibrio } Q = K \text{ e } \Delta G = 0$$

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

Se $Q < K$ La reazione procede spontaneamente da Sinistra \longrightarrow Destra

Aumentando i prodotti della reazione, Q aumenta fino a diventare uguale a K

Se $Q > K$ La reazione procede spontaneamente da Destra \longrightarrow Sinistra

Aumentando i reagenti della reazione, Q diminuisce fino a diventare uguale a K

Dipendenza della costante di equilibrio K dalla temperatura

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

Abbiamo anche che:

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

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Per piccole variazioni di temperatura in cui si può ammettere ΔH° e ΔS° cost.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Equaz. Di Van t'Hoff

La costante K aumenta o diminuisce con l'aumentare della T a seconda che ΔH° sia maggiore o minore di 0

Per reazioni **ENDOTERMICHE** ($\Delta H^\circ > 0$) la reazione è favorita da un aumento di T

Per reazioni **ESOTERMICHE** ($\Delta H^\circ < 0$) la reazione è sfavorita da un aumento di T

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$