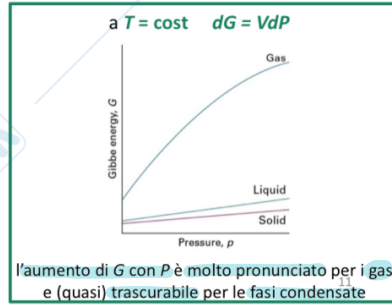
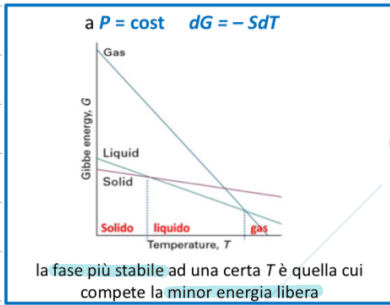


- dato che V e S sono sempre positivi, deduco che G aumenta all'aumentare di P e diminuisce all'aumentare di T
- poiché, data una qualsiasi sostanza si ha sempre che $S_{gas} \gg S_{liquido} > S_{solido}$ e $V_{gas} \gg V_{liquido} > V_{solido}$, si verifica che



- a T costante $dG = VdP - SdT$ si riduce a:
 $dG = VdP$
- con una variazione di pressione da P_1 a P_2 :

$$\int_{P_1}^{P_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

- per un gas ideale $V = nRT/P$, quindi

$$\int_{P_1}^{P_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP ; G_{P_2} - G_{P_1} = \Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

- ▷ se $P_1 = 1 \text{ atm}$ (pressione standard) allora $G_{P_1} = G^\circ$ e ponendo genericamente $G_{P_2} = G$ ottengo

$$G = G^\circ + nRT \ln P$$

- processo isobaro ($dP = 0$)

$$\left(\frac{dG}{dT} \right)_P = -S$$

- processo isoterma ($dT = 0$)

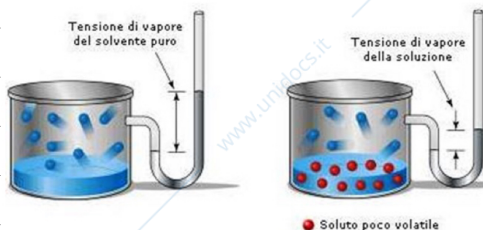
$$\left(\frac{dG}{dP} \right)_T = V$$

parte 2

MISCELE e SOLUZIONI

- energia libera di Gibbs → spontaneità delle reazioni
 ↳ descrive il comportamento di miscele e soluzioni

- soluzioni costituite da due componenti → solvente + 1 soluto
 → osservo gli effetti che l'aggiunta del soluto (B) ha sulla tensione di vapore del solvente (A)



ovvero sulla pressione che il suo vapore esercita sulla soluzione a una data T in condizioni di equilibrio

Raoult osserva che l'aggiunta di un soluto provoca una diminuzione della tensione di vapore del solvente

- ↳ chiamo questo fenomeno **ABBASSAMENTO della TENSIONE di VAPORE**
- ↳ se la soluzione è diluita → la diminuzione è in prima approssimazione **proporzionale alla concentrazione del soluto**

legge di Raoult: $P_A = P_A^\circ \chi_A$ → frazione molare solvente

tensione di vapore solvente nella soluzione tensione di vapore solvente puro

→ come descrivo questo fenomeno?

valuto la **variazione di energia libera** conseguente alla formazione della soluzione

- all'equilibrio ΔG del solvente per aggiunta del soluto deve **uguagliare** ΔG del suo vapore derivante dall'**abbassamento di tensione di vapore**

$$\Delta G_A(\text{soluzione}) = \Delta G_A(\text{vapore})$$

- uso la legge che lega G e P

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

- divido per n → $\frac{\Delta G}{n} = G_A(P_2) - G_A(P_1) = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$

↳ **variazione di energia libera molare**

- P_1 = tensione di vapore del solvente puro (P_A°)
- a T standard (25°C) ho che $G_A(P_1) = G_A^\circ$
- G_A° = **energia libera molare standard del solvente puro**
- G_A = **energia libera molare del solvente nella soluzione**
- ↳ P_A = sua tensione di vapore

qual è la variazione di energia libera del solvente a seguito della formazione della soluzione?

$$G_A - G_A^\circ = RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ}$$

- ma per la legge di Raoult:

$$\frac{P_A}{P_A^\circ} = \chi_A \quad \rightarrow \quad \text{quindi: } G_A = G_A^\circ + RT \ln \chi_A$$

⇒ in una soluzione l'**energia libera del solvente diminuisce man mano che aggiungo soluto**

- attraverso la legge di Raoult, che fa riferimento alla pressione di vapore (proprietà della fase gassosa), possiamo ricavare la dipendenza dell'energia libera di Gibbs dalla frazione molare del solvente (o del soluto, che altro non è che $1 - \chi_A$), e quindi avere indirettamente informazioni sulle proprietà della soluzione!
- L'energia libera di una soluzione è minore di quella del solvente puro. Questo perché la presenza del soluto rende più 'disordinato' il solvente, aumentandone l'entropia. Dato che l'entropia della soluzione è > di quella del solvente puro, la 'spinta entropica' all'evaporazione diminuisce. La termodinamica spiega quindi perfettamente il fenomeno dell'abbassamento della tensione di vapore.

POTENZIALE CHIMICO

Sistemi che contengono più soluti

↳ ognuno di essi contribuisce all'energia libera totale con un termine proporzionale alla sua concentrazione

$$G = \sum_i (G_i^\circ + RT \ln c_i)$$

→ come estendo la trattazione ai sistemi la cui composizione varia nel tempo?

Immagino che una variazione infinitesima di dn_i del numero di moli di un componente provochi una variazione infinitesima dG dell'energia totale del sistema

nuova funzione termodinamica →

Potenziale chimico

↳ tiene conto di queste variazioni

Data una miscela, il potenziale chimico di un suo i -esimo componente è definito come il rapporto tra la variazione dell'energia libera e la variazione di concentrazione espressa in moli

→ matematicamente è la derivata parziale dell'energia libera rispetto al numero di moli dell' i -esimo mantenendo costanti le altre variabili

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

↳ è una grandezza molare parziale → si tratta dell'energia libera di Gibbs parziale

a che tipo di flusso danno origine le differenze di potenziale chimico?

→ sono i "flussi di materia"

↳ questa espressione assume un carattere molto generale
↳ la quantità di un componente in una miscela può variare per diversi motivi

a scambi di materia con l'ambiente → sistema aperto

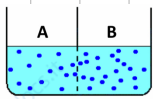
b diffusione → sistemi non omogenei

c reazioni chimiche nella miscela

CONSIDERAZIONI

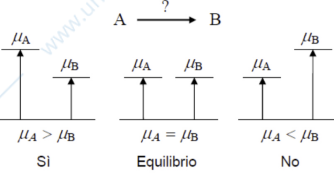
> il potenziale chimico permette di trattare fenomeni diversi come se fossero facce dello stesso fenomeno

↳ direzione spontanea → da potenziale maggiore a potenziale minore



come stabilisco se la reazione è spontanea?

⇒ confronto i potenziali chimici
 ↳ se sono uguali mi trovo in uno stato di equilibrio



secondo la definizione:

POTENZIALE CHIMICO = contributo che un componente dà alla variazione di energia libera di un sistema per una variazione unitaria nel suo numero di moli a seguito di un qualche processo

↳ più interessanti:

- DIFFUSIONE di materia
- REAZIONI

► posso scrivere:

$$dG_i = \mu_i dn_i$$

se ho più componenti

$$dG^{ch} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots = \sum_i \mu_i dn_i$$

↳ altri contributi alle ΔG sono associati a fattori entropici (scambi termici) ed entalpici (lavoro di espansione)

$$dG = VdP - SdT$$

metto in conto gli scambi di materia (contributo chimico)

↳ eq. più completa per l'energia libera

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

DIPENDENZA da P, T, CONCENTRAZIONE

so che $G = G^\circ + nRT \ln P$

→ divido G e G° per n → diventano G molari

$$G/n = G^\circ/n + RT \ln P$$

↳ potenziale chimico

posso scrivere: $\mu = \mu^\circ + RT \ln P$

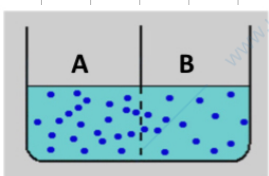
↳ dipendenza diretta del potenziale chimico di un gas (ideale) dalla pressione e dalla temperatura

μ° potenziale chimico standard (25°C, 1 atm)

→ posso ricavare anche: $\mu = \mu^\circ + RT \ln c$

↳ dipendenza diretta del potenziale chimico di una specie in soluzione dalla sua concentrazione

DIFFUSIONE e OSMOSI



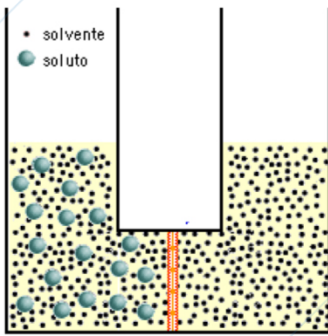
$$\rightarrow (C_{\text{SOLUTO}})^A > (C_{\text{SOLUTO}})^B$$

$$(\mu_{\text{SOLUTO}})^A > (\mu_{\text{SOLUTO}})^B \Rightarrow \text{perché } \mu = \mu^\circ + RT \ln c$$

mi trovo in una situazione di equilibrio quando

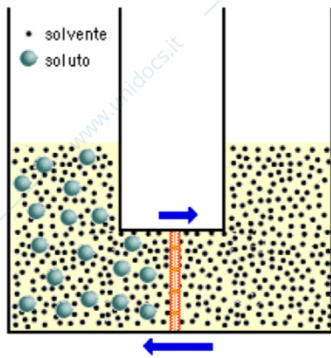
$$(\mu_{\text{SOLUTO}})^A = (\mu_{\text{SOLUTO}})^B$$

- la condizione per l'equilibrio richiede che $(C_{\text{SOLUTO}})^A = (C_{\text{SOLUTO}})^B$
- => per raggiungere l'equilibrio si deve instaurare un FLUSSO di SOLUTO da A a B che annulli la differenza di potenziale
- ↳ trascurati gli effetti sul solvente



→ variante dell'esperimento

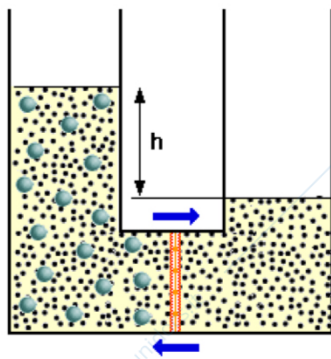
- le zone a diversa concentrazione sono separate da una membrana semipermeabile (permeabile solo al solvente)



- l'unico modo che il sistema ha per cercare di raggiungere l'equilibrio è che del solvente migri tramite la membrana

↳ il soluto si diluisce → il potenziale chimico diminuisce

→ è l'OSMOSI



- il flusso osmotico fa innalzare il livello del solvente contenente la soluzione

↳ si crea un potenziale idrostatico dovuto alla sovrappressione che si oppone al flusso del solvente

PRESSIONE OSMOTICA Π

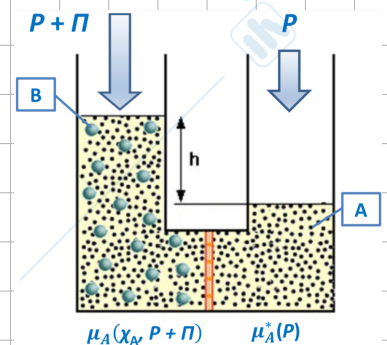
pressione necessaria da aggiungere a quella atmosferica per impedire il passaggio del solvente attraverso la membrana

- considero il sistema come l'unione di due sottosistemi:
 - solvente A
 - soluzione solvente A + soluto B

indico con:

- $\mu_A^*(P)$ → potenziale chimico solvente a pressione P (tensione di vapore)

- $\mu_A(x_A, P + \Pi)$ → potenziale chimico solvente che dipende da pressione (P + Π) e concentrazione x_A (frazione molare)



COME RICAVO LA PRESSIONE OSMOTICA?

- per quanto riguarda la soluzione:

$$\Delta G = G(P_2) - G(P_1) = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \frac{G(P_2)}{n} - \frac{G(P_1)}{n} = \mu(P_2) - \mu(P_1) = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

↑ tensione di vapore solvente puro a $P_1 = (P+n)$

→ con la legge di Henry ricavo:

$$\mu_A(x_A, P+n) = \mu_A^*(P+n) + RT \ln x_A$$

- ricorda che $\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V$, per il solvente puro posso scrivere:

$$G(P+n) - G(P) = [(P+n) - P]V \rightarrow G(P+n) = G(P) + [(P+n) - P]V$$

- passando da G e V alle corrispondenti grandezze molari parziali

$$\mu_A^*(P+n) = \mu_A^*(P) + nV_A$$

↳ nota: il volume molare parziale del solvente puro coincide con il suo volume

→ ricordando $\mu_A^*(P+n) = \mu_A^*(P) + RT \ln x_A$ e tenendo conto del fatto che all'equilibrio deve essere $\mu_A^*(P) = \mu_A(x_A, P+n)$

combinando le tre equazioni ottengo:

$$\mu_A^*(P) = \mu_A^*(P) + nV_A + RT \ln x_A \quad \text{ovvero} \quad -RT \ln x_A = nV_A$$

infine, considerando che:

1 $x_A = 1 - x_B$, quindi $\ln x_A = \ln(1 - x_B)$

2 la concentrazione del soluto è molto più piccola $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ ^{circa}

3 $x_B = n_B/n$. se la soluzione è diluita $n = n_B + n_A \approx n_A$

4 $n_A V_A \approx V$ (volume della soluzione)

l'equazione precedente può essere riscritta come

$$n \approx RT[B] \rightarrow \text{equazione di van't HOFF}$$

↳ basandomi su questa relazione posso ricavare il peso molecolare del soluto

PM da misure di PRESSIONE OSMOTICA

c (g dm ⁻³)	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
π (Pa)	27.5	69.6	197	500	785

→ pressione osmotica di una serie di soluzioni di un enzima a diversa concentrazione (espressa come peso/volume)

COME RICAVO IL PESO MOLECOLARE DELL'ENZIMA?

- riscrivo l'eq. di van't HOFF in funzione della concentrazione di soluto espressa in massa su volume $C = w_B(q) / V(l)$, anziché moli su volume $[B] = n_B(\text{mol}) / V(l)$

• indicando con pm_B il peso molecolare del soluto avrò:

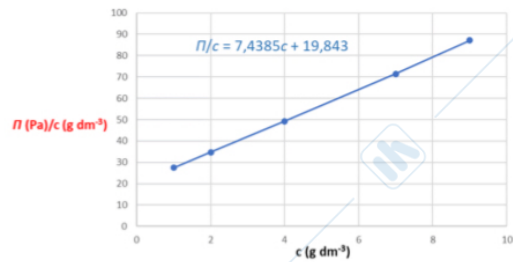
$$\pi = RT[B] = RT \frac{n_B}{V} = RT \frac{w_B}{pm_B V} = RT \frac{w_B}{V} \cdot \frac{1}{pm_B} = C \frac{RT}{pm_B}$$

- se divido per c ottengo $\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{p_{MB}}$

usando i dati dell'esempio:
 ↳ l'intercetta della retta che è coerente coi dati sperimentali ci fornisce un valore di

c (g dm ⁻³)	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
π (Pa)	27.5	69.6	197	500	785

c (g dm ⁻³)	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
π (Pa)/ c (g dm ⁻³)	27.5	34.8	49.3	71.5	87.2



$$\pi/c = 19,8 \text{ Pa} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dm}^3$$

$$p_{MB} = \frac{RT}{\pi/c} = \frac{(8,31 \cdot 10^3)(298)}{19,8} =$$

$$= 1,25 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 125 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 125 \text{ kDa}$$

vedi slide pressione osmotica nella vita quotidiana
 parte 8

TERMODINAMICA delle REAZIONI CHIMICHE

↳ reazione chimica = processo dove in un certo intervallo di tempo uno o più reagenti vengono trasformati in prodotti

↳ se seguono la concentrazione di reagenti e/o prodotti

↳ cambia velocemente negli stati iniziali della reazione

↳ reagenti diminuiscono

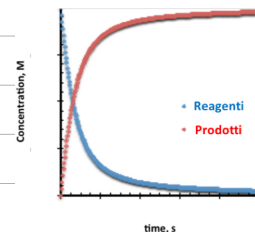
↳ prodotti aumentano

↳ dopo un tempo più o meno lungo diventa costante

ciò si può verificare in due modi diversi:

1 la reazione procede fino all'esaurimento di almeno uno dei reagenti

↳ reazione irreversibile: $A+B \rightarrow C+D$



2 la reazione procede fino all'instaurarsi di una situazione in cui la velocità con cui i reagenti vengono trasformati nei prodotti eguaglia quella di una possibile reazione inversa in cui i prodotti vengono ritrasformati in reagenti

↳ reazione reversibile o di equilibrio: $A+B \rightleftharpoons C+D$

esempio:

- reazione irreversibile = COMBUSTIONE $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

↳ procedono finché è presente il combustibile o il comburente

- reazione reversibile = FORMAZIONE SOLUZIONI GAS REATIVI



↳ reazioni di equilibrio

TERMODINAMICA dell' EQUILIBRIO

considero la reazione $A \rightleftharpoons B$

Per una quantità dn di A che si consuma, si ha la formazione della stessa quantità di B

↳ posso scrivere: $dn_A = -dn$ e $dn_B = +dn$

↳ la corrispondente variazione di energia libera è:

$$dG(T, P, n_A, n_B) = VdP - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

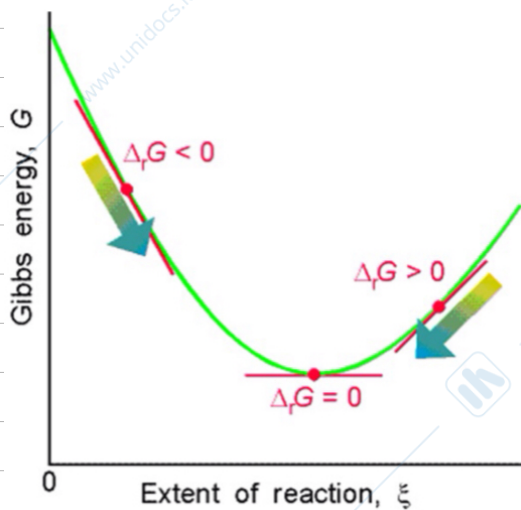
↳ se T e P sono costanti

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = (\mu_A + \mu_B) dn$$

• divido per dn e ottengo la variazione finita (netta) di energia libera (molare) di Gibbs di reazione

$$\Delta G_r = dG/dn = (\mu_B - \mu_A)$$

OSSERVAZIONI e CONCLUSIONI



a) l'energia libera di reazione è la DERIVATA (pendenza) della curva che descrive l'andamento dell'energia libera di Gibbs al procedere della reazione
↳ descritto attraverso il grado di avanzamento

b) all'inizio della reazione la pendenza della curva è negativa, $\Delta G_r < 0$ e $\mu_A > \mu_B \rightarrow$ il sistema tende a diminuire il suo potenziale

↳ diminuisce la concentrazione di A che si trasforma in B

c) minimo della curva = situazione più stabile (EQUILIBRIO)

↳ $\Delta G_r = 0$ } non per forza $C_A = C_B$ perché $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i$ e

↳ $\mu_A = \mu_B$ } la concentrazione relativa di A e B dipende quindi dai valori dei rispettivi potenziali chimici standard

→ devo tener conto della **stechiometria**
 $A + 2B \rightleftharpoons C$, $dn_A = 2dn_B = -dn_C$

dato che: $dG_{T,P} = -\mu_A dn_A - 2\mu_B dn_B + \mu_C dn_C$

$$dG/dn = \mu_C - (\mu_A - 2\mu_B)$$

IN GENERALE: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G_r = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

l'energia libera di reazione è data dalla differenza tra la somma dei potenziali chimici dei reagenti (moltiplicati per i rispettivi coefficienti stechiometrici) e quella dei prodotti

⇒ dipendenza del potenziale chimico dalla composizione attraverso il potenziale standard: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i$

• Per la generica reazione: $\Delta_r G = (c\mu_c + d\mu_d) - (a\mu_a + b\mu_b)$

Quindi:

$$\Delta_r G = [c(\mu_c^\circ + RT \ln c) + d(\mu_d^\circ + RT \ln d)] - [a(\mu_a^\circ + RT \ln a) + b(\mu_b^\circ + RT \ln b)]$$

$$\Delta_r G = [(c\mu_c^\circ + d\mu_d^\circ) - (a\mu_a^\circ + b\mu_b^\circ)] + RT [(c \ln c + d \ln d) - (a \ln a + b \ln b)]$$

energia libera di Gibbs standard

$$RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

in conclusione: $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

all'equilibrio $\Delta_r G = 0$, quindi: $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

dove $K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ è la costante (termodinamica) di equilibrio

definisce in modo univoco le concentrazioni di equilibrio dei reagenti e dei prodotti

→ se la concentrazione dei reagenti è $>$ di quella di equilibrio risulta che $\Delta_r G < 0$

↳ ci sarà una spinta termodinamica che farà andare la reazione da sx a dx finché non si ritorna all'equilibrio

→ se eccedono i prodotti avrò $\Delta_r G > 0$

↳ spinta termodinamica da dx a sx fino a ristabilire l'equilibrio
↳ i prodotti in eccesso ridiventano reagenti

⇒ secondo il principio di Le Chatelier (detto anche dell'equilibrio mobile) un sistema all'equilibrio reagisce alle perturbazioni esterne in modo da minimizzarne gli effetti

- in una reazione chimica l'effetto di una variazione di temperatura è diverso a seconda che essa sia eso- o endo-termica

esotermica $\rightarrow \Delta H < 0$

↳ aumento della temperatura

↳ la composizione di equilibrio si sposta verso i reagenti

2 endotermica $\rightarrow \Delta H > 0$
 \hookrightarrow aumento della temperatura
 \hookrightarrow composizione di equilibrio si sposta verso i prodotti

\rightarrow posso razionalizzare questi effetti a partire dall'equazione di van't Hoff

PROCEDIMENTO:

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

$$-RT^\circ \ln K_{\text{eq}} = \Delta H^\circ_{\text{reaz}} - T^\circ \Delta S^\circ_{\text{reaz}}$$

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{reaz}}}{-RT^\circ} - \frac{T^\circ \Delta S^\circ_{\text{reaz}}}{R}$$

$$\rightarrow \ln K_{\text{eq}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{reaz}}}{-RT^\circ} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{reaz}}}{R}$$

\rightarrow eq di van't Hoff

\rightarrow a due diverse temperature sarà:

$$\ln K_1 = \frac{\Delta_r H}{-RT_1} + \frac{\Delta_r S}{R}$$

$$\ln K_2 = \frac{\Delta_r H}{-RT_2} + \frac{\Delta_r S}{R}$$

Sottraccio membro a membro:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H}{RT_2} + \frac{\Delta_r S}{R} - \left(-\frac{\Delta_r H}{RT_1} + \frac{\Delta_r S}{R} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{RT_1} - \frac{\Delta_r H}{RT_2} \rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

risulta quindi che, se $T_2 > T_1$ e:

- $\Delta H < 0 \rightarrow$ termine in parentesi $> 0 \rightarrow \ln K_2/K_1 < 0 \rightarrow K_2 < K_1$
- $\Delta H > 0 \rightarrow$ termine in parentesi $> 0 \rightarrow \ln K_2/K_1 > 0 \rightarrow K_2 > K_1$

si dimostra così che all'aumentare della temperatura l'equilibrio si sposta

- \hookrightarrow verso i reagenti \rightarrow esotermica
- \hookrightarrow verso i prodotti \rightarrow endotermica