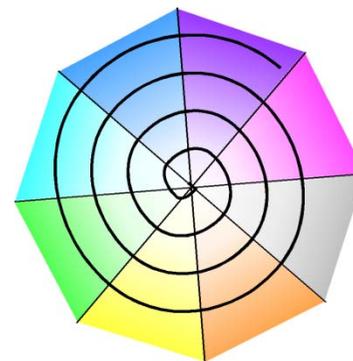


Durante l'incontro, per ragioni di tempo, è stato possibile discutere solo le prime 22 diapositive



Il potenziale chimico

Paolo Lubini – Liceo di Lugano 2

Paolo.Lubini@edu.ti.ch

Bellinzona, 16 settembre 2011

La punta dell'iceberg





Obiettivi:

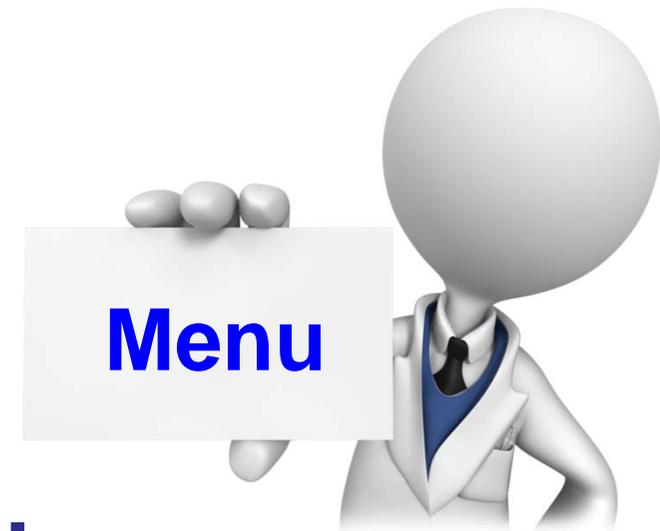
Il potenziale chimico non è difficile

Può essere introdotto sin dall'inizio

Permette una descrizione più unitaria dei fenomeni chimici

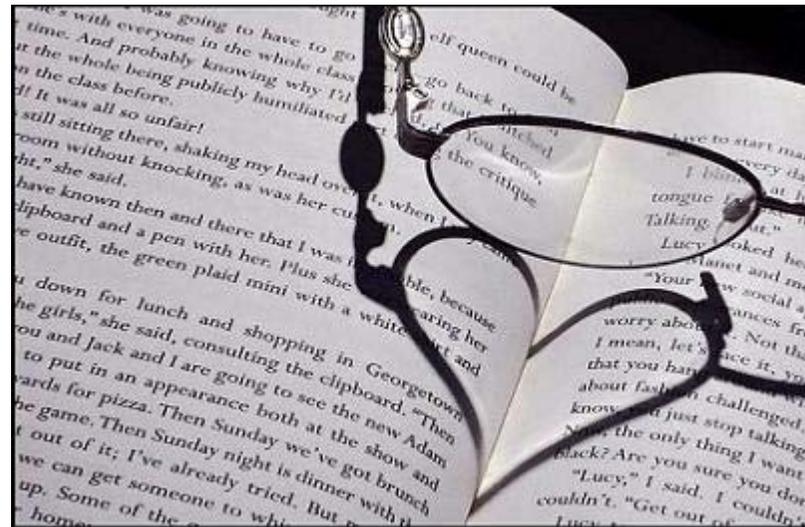
Permette di cogliere analogie con altri ambiti



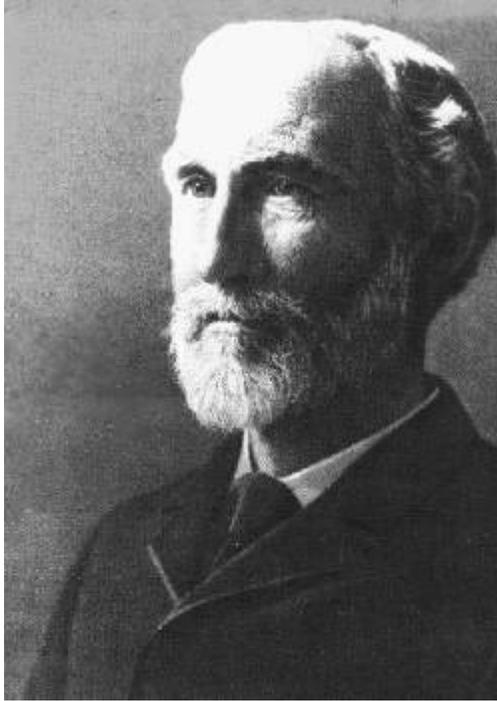


- **Un po' di epistemologia**
- **Gli strumenti**
- **Alcune applicazioni**
- **Il bilancio termico**
- **...**

Quello che vediamo dipende ...



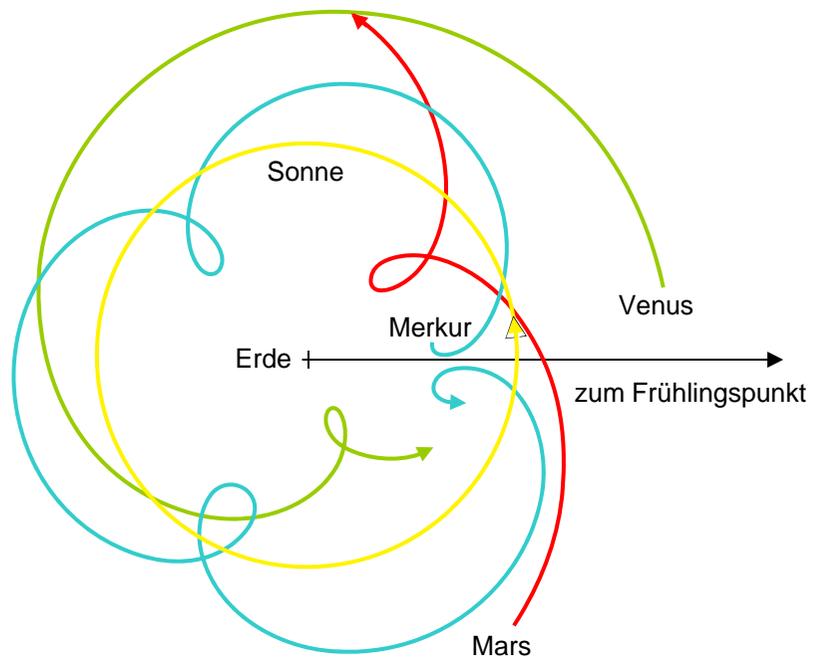
... da ciò che siamo preparati a vedere



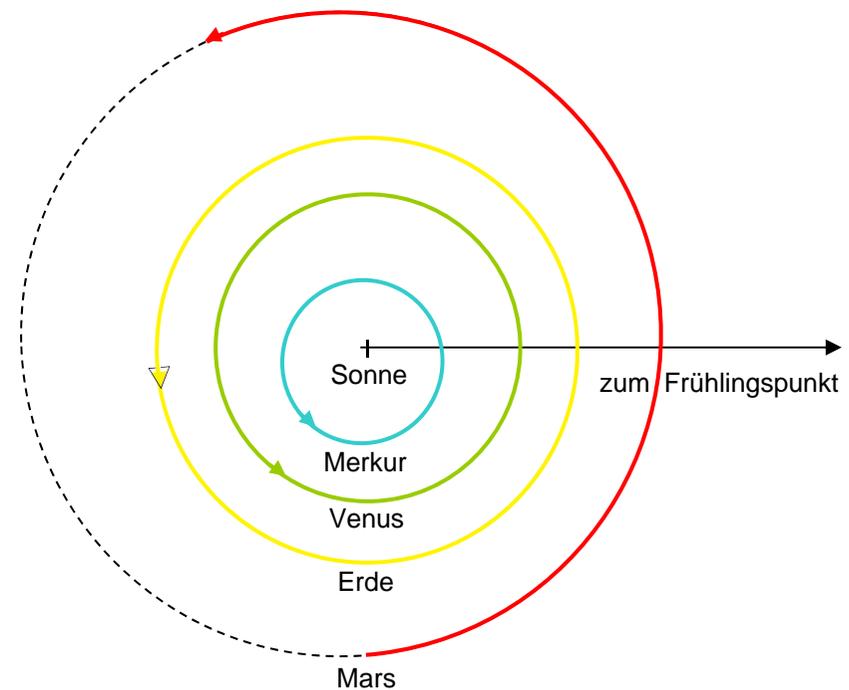
*Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)*

Uno degli obiettivi principali della ricerca applicata ... è di individuare il punto di vista dal quale l'argomento oggetto di studio appare nella sua massima semplicità.

Un questione di punti di vista

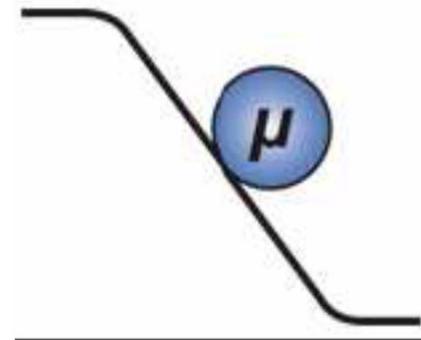


Moto del Sole e dei vari pianeti (nel periodo aprile 2005 – aprile 2006) da una prospettiva rispettivamente geocentrica (sopra) e eliocentrica (a lato).

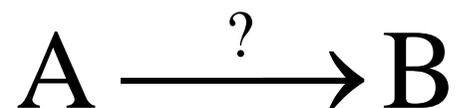


Il potenziale chimico

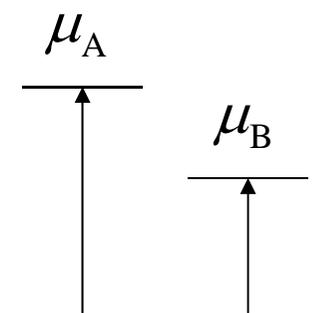
Ad ogni specie chimica (A) può essere associata una grandezza μ_A , chiamata appunto potenziale chimico di A, che ne **quantifica la tendenza alla trasformazione**.



Si consideri una trasformazione qualsiasi: cosa determina se essa può svolgersi in modo spontaneo?



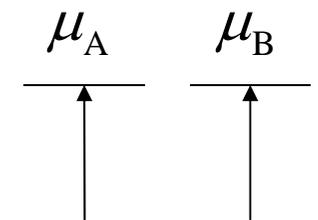
Basta confrontare $\mu_{(A)}$ con $\mu_{(B)}$!



$$\mu_A > \mu_B$$

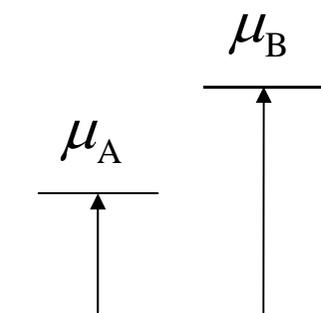
Sì

(Processo esergonico)



$$\mu_A = \mu_B$$

equilibrio



$$\mu_A < \mu_B$$

No

(Processo endoergonico)

Il potenziale chimico quale concetto di base

Per

- afferrare una mela,
- sbucciare una patata,
- cucire un bottone

non è necessario conoscere l'anatomia della mano!



$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P, T}$$

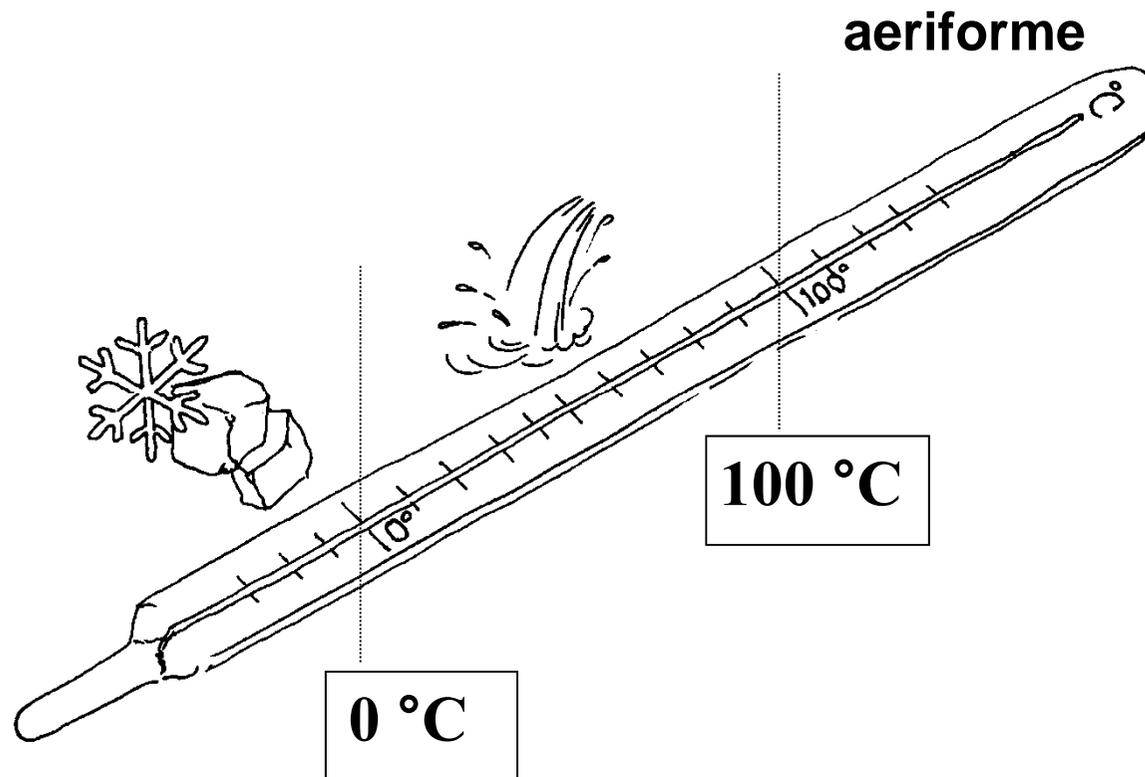
Per

- utilizzare il potenziale chimico μ ,
 - calcolare diagrammi di fase,
 - predire reazioni chimiche
- l'apparato termodinamico non è necessario!

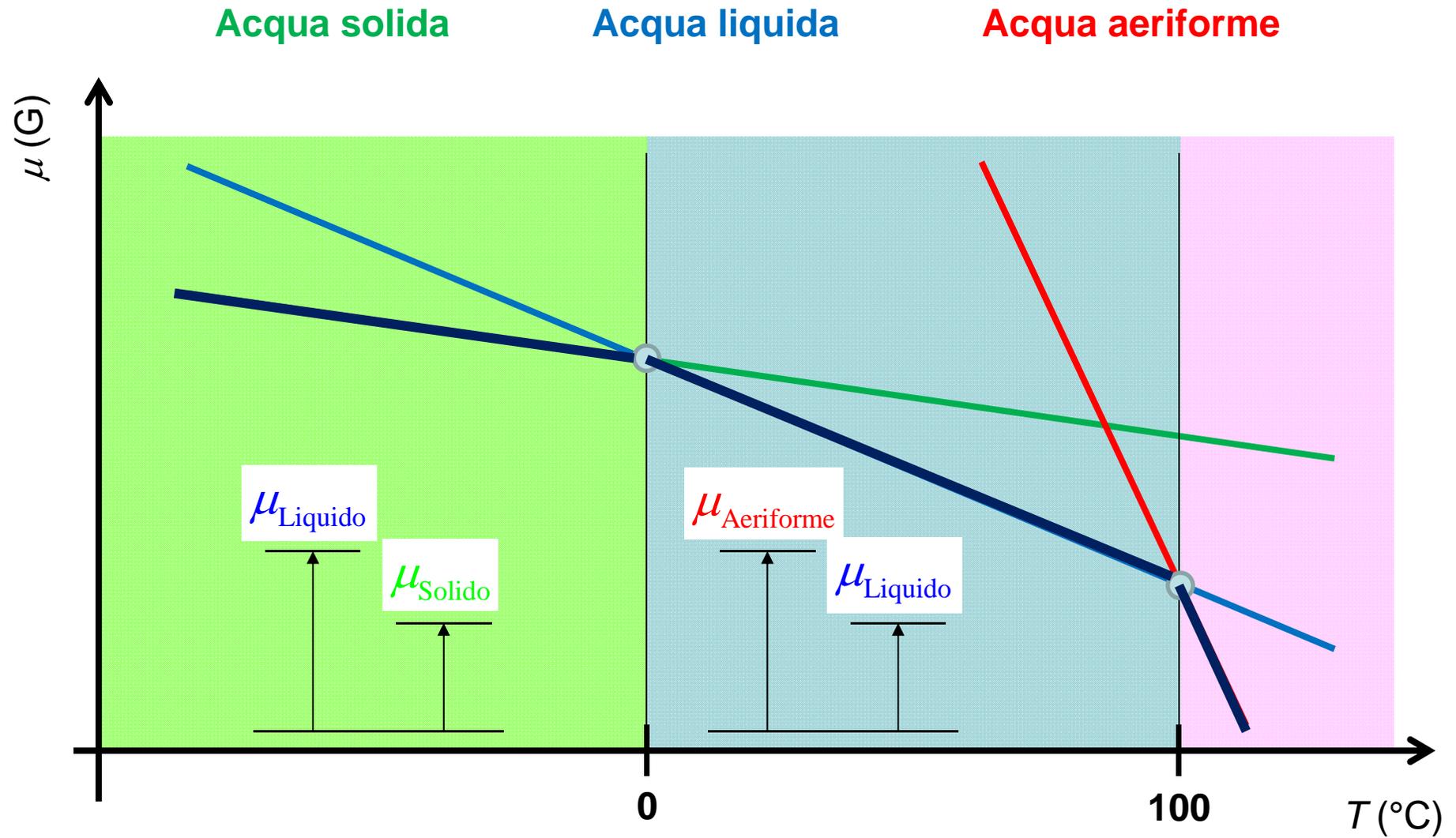


Alcuni esempi

L'acqua a pressione normale

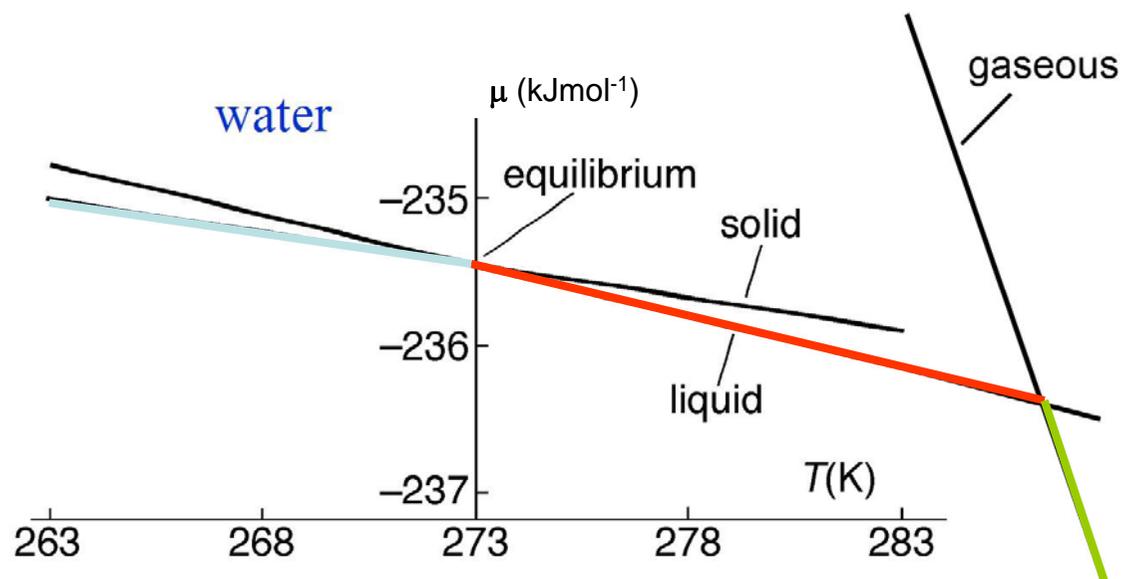


L'acqua a pressione normale



Transizioni di fase a pressione costante dovuti a cambiamenti di temperatura

	μ^0 kJmol ⁻¹	s^0 J mol ⁻¹ K ⁻¹
H ₂ O _(s)	-236.6	44.8
H ₂ O _(l)	-237.2	69.9
H ₂ O _(g)	-228.6	188.7

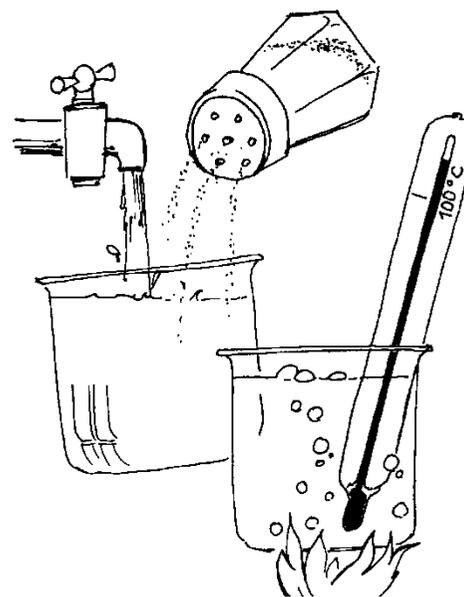
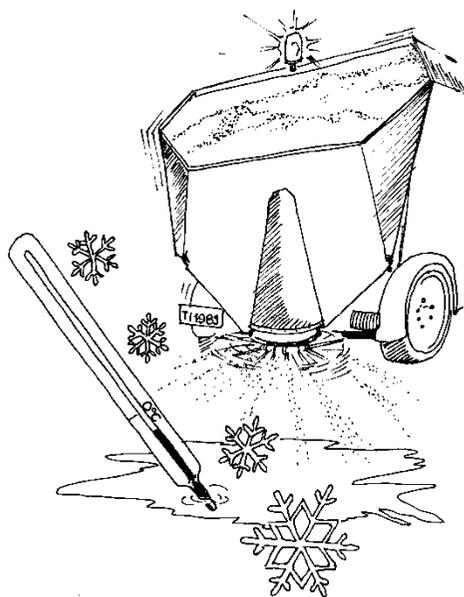


$$\mu_{\text{H}_2\text{O}_{(s)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}$$

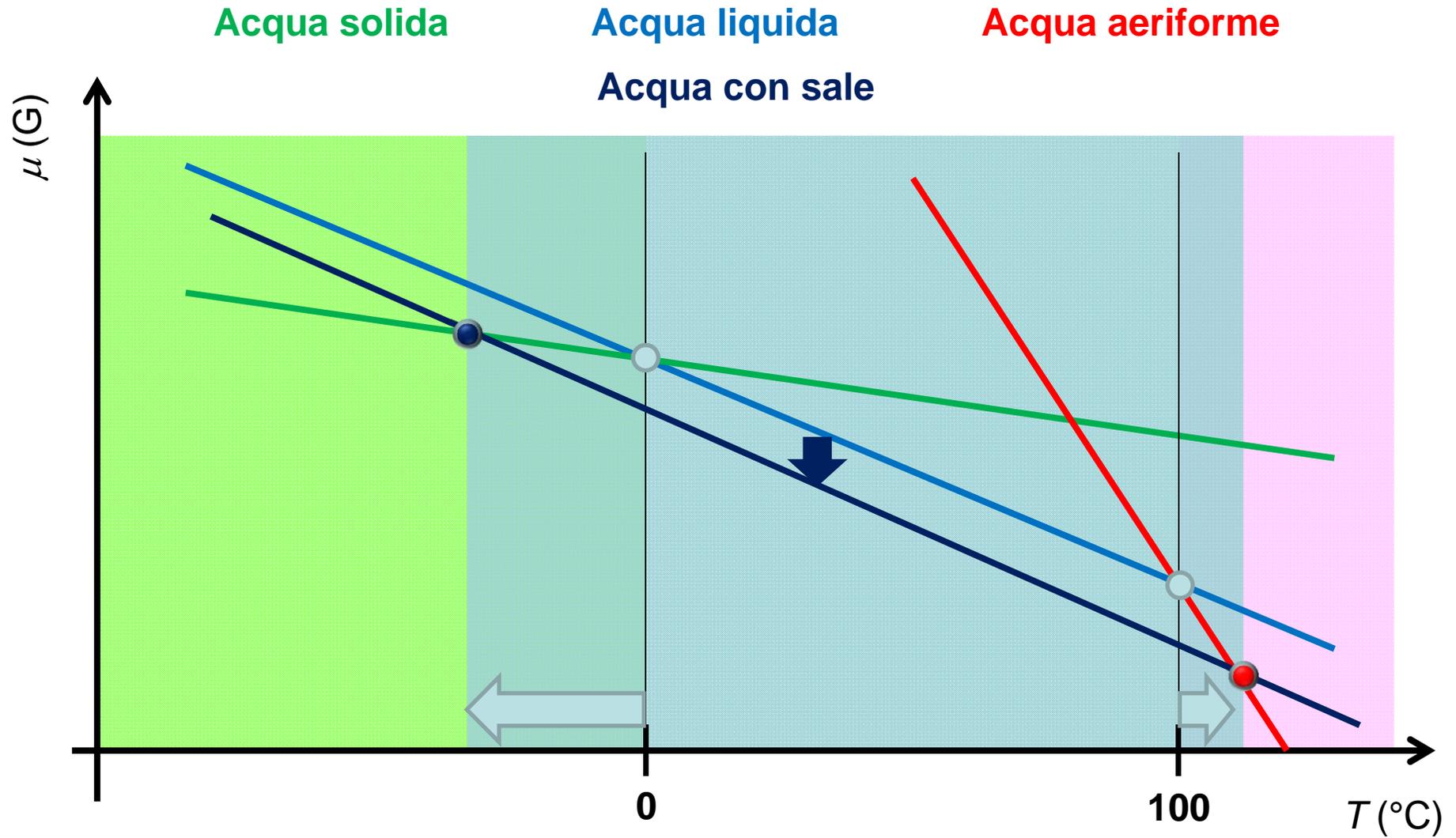
$$\mu_{\text{H}_2\text{O}_{(s)}}^0 - \bar{s}_{\text{H}_2\text{O}_{(s)}}^0 (T - T^0) = \mu_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^0 - \bar{s}_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^0 (T - T^0)$$

$$T_{\text{fusione}} = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}_{(s)}}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^0}{\bar{s}_{\text{H}_2\text{O}_{(s)}}^0 - \bar{s}_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^0} + T^0 = 274 \text{ K} \quad (\text{Valore sperimentale: } 273 \text{ K})$$

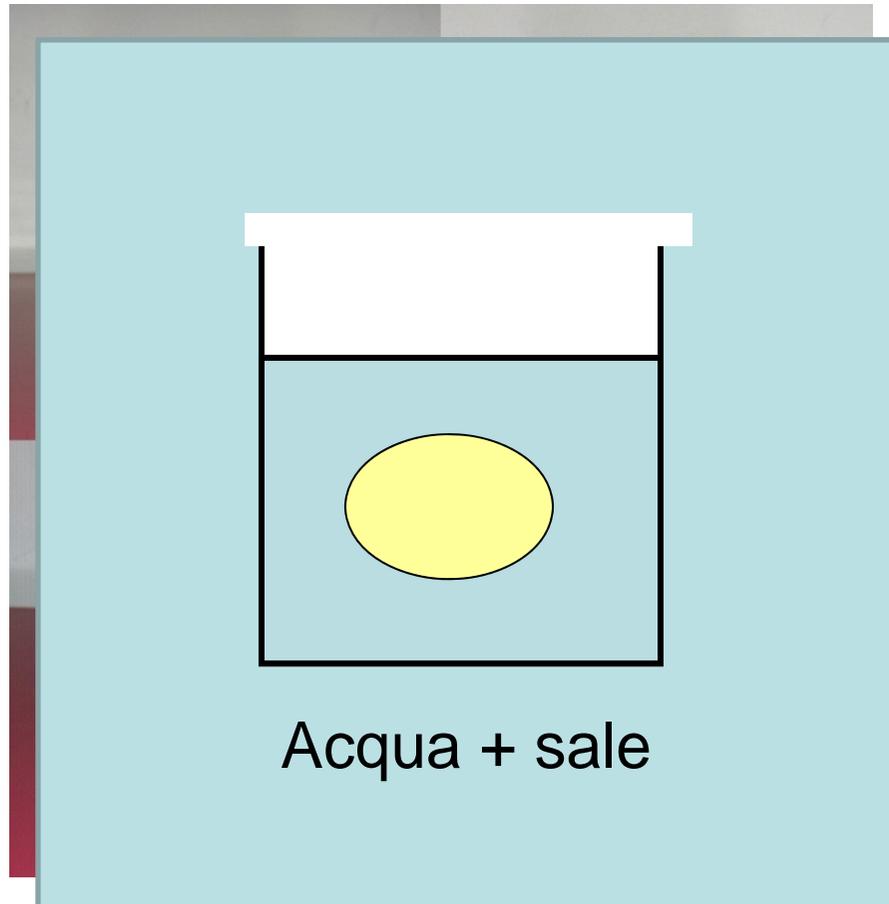
Altri fatti noti sull'acqua ...



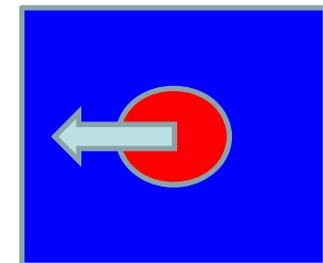
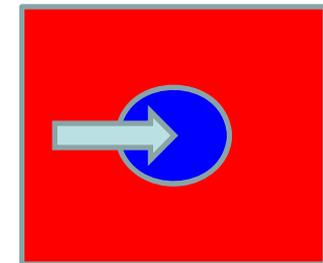
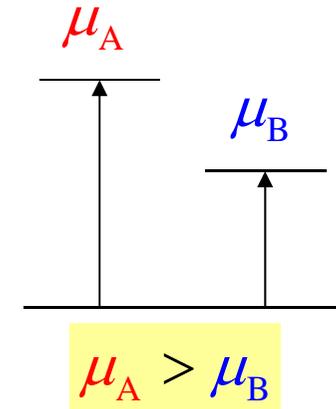
Una possibile spiegazione:
il sale abbassa il potenziale dell'acqua liquida



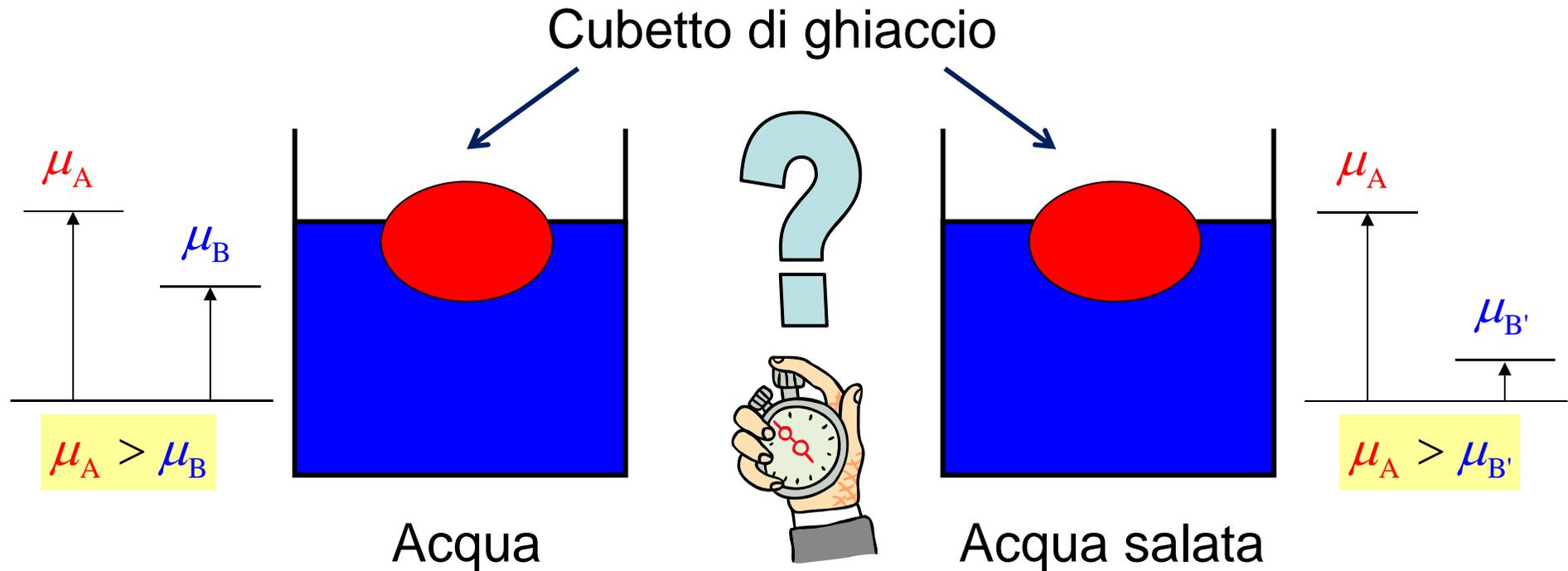
Se è vero che il sale abbassa il potenziale chimico dell'acqua liquida, allora ...



Acqua dentro
↑ ↓
Acqua fuori



Se è vero che il sale abbassa il potenziale chimico dell'acqua liquida, allora ...



Per descrivere la dinamica del processo
bisogna considerare anche la «**resistenza**»

...



Riassumendo (analogia con fenomeni elettrici e termici!)

Rapidità con cui una reazione avviene

dipende da

Differenza di
potenziale chimico
tra reagenti e
prodotti

Resistenza alla trasformazione

dipende da

Superficie di
contatto

Temperatura

Catalizzatore

Attenzione: tra differenza di potenziale chimico e resistenza di reazione non esiste relazione diretta. Una grande differenza di potenziale chimico non permette di trarre alcuna conclusione circa il valore della resistenza di reazione e viceversa.

Potenziale chimico e approssimazione di primo ordine

Pressione $p \uparrow \quad \mu \uparrow$

solidi e liquidi

$$\mu_A(p) = \mu_A^0 + \bar{V}_A^0 (p - p^0)$$

gas

$$\mu_A(p) = \mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^0}\right)$$

Concentrazione $c \uparrow \quad \mu \uparrow$

$$\mu_A(c_A) = \mu_A^0 + RT \ln[A]$$

Temperatura $T \uparrow \quad \mu \downarrow$

$$\mu_A(T) = \mu_A^0 - \bar{s}_A^0 (T - T^0)$$



Solvente A di una soluzione molto diluita

$c_B \uparrow \quad \mu_A \downarrow$

$$\mu_A(c_B) = \mu_A^0 - RT \bar{V}_A^0 c_B = \mu_A^0 - RT x_B$$

$$T^0 = 298 \text{ K}$$

$$c^0 = 1.0 \text{ M}$$

$$p^0 = 101 \text{ kPa (1 atm = 1 bar)}$$

$$\mu_d = RT \ln(10) = 5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

\bar{s}_A^0 : entropia molare standard

\bar{V}_A^0 : volume molare standard

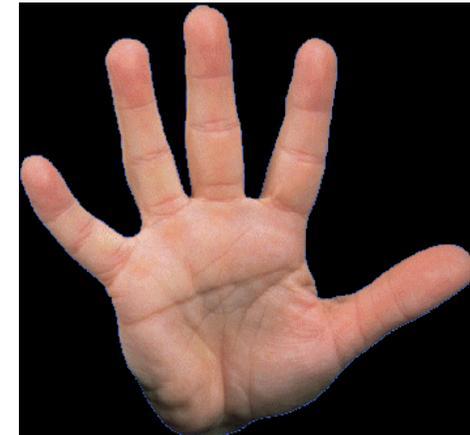
x_B : frazione molare di B (soluto)

$[A] := \frac{c_A}{c_A^0}$ concentrazione molare 21

Altri andamenti ... logaritmici ...



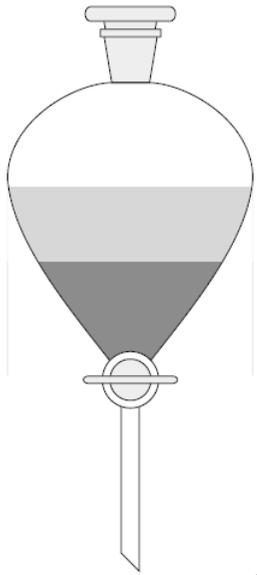
I nostri sensi





altri esempi ...

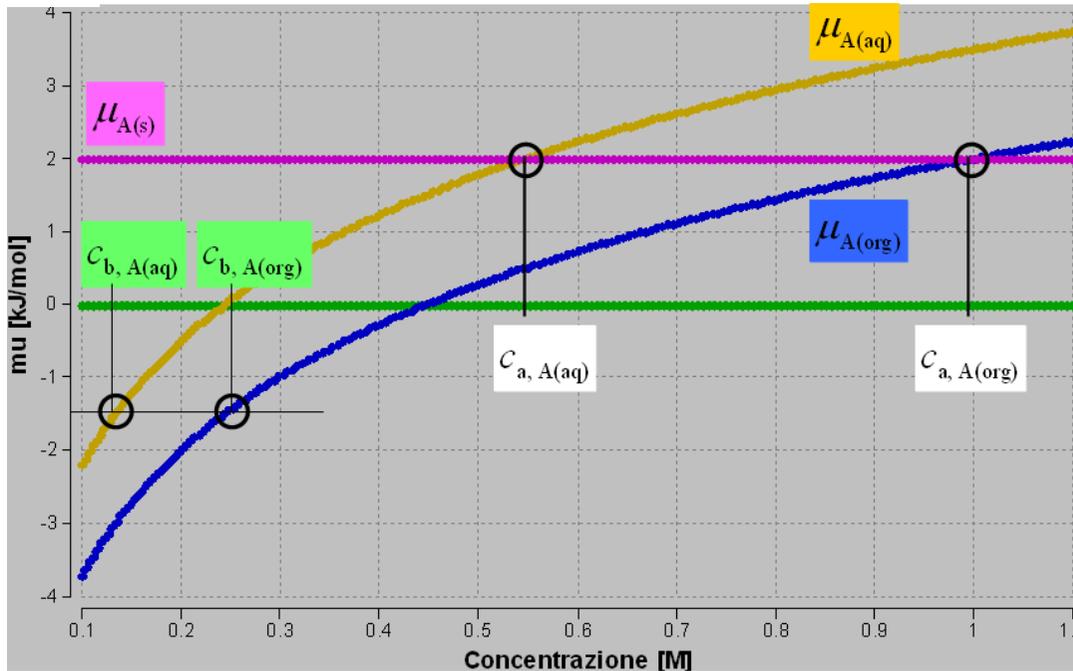
Legge di ripartizione di Nernst



$$\mu_{A_{sol1}} = \mu_{A_{sol2}}$$

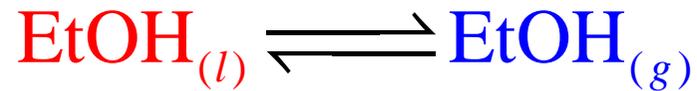
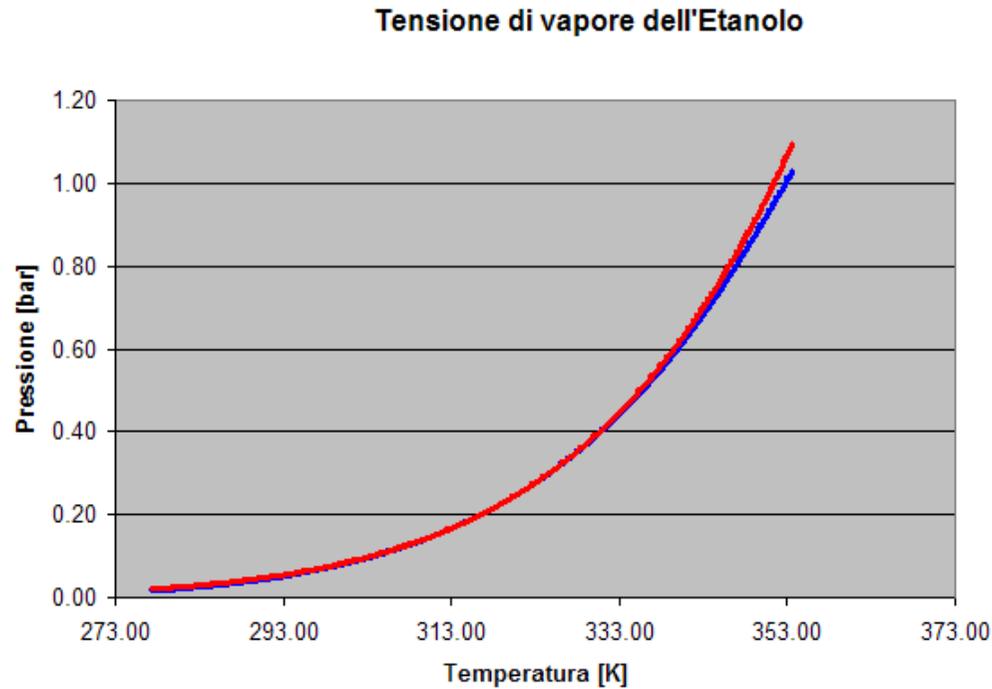
$$\mu_{A_{(sol1)}}^0 + RT \ln \frac{c_{A_{sol1}}}{c_A^0} = \mu_{A_{(sol2)}}^0 + RT \ln \frac{c_{A_{sol2}}}{c_A^0}$$

$$\frac{c_{A_{sol2}}}{c_{A_{sol1}}} = \exp \left\{ \frac{-\Delta\mu^0}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{-(\mu_{A_{(sol2)}}^0 - \mu_{A_{(sol1)}}^0)}{RT} \right\}$$



$$\frac{c_{A_{sol2}}}{c_{A_{sol1}}} = K$$

Potenziale chimico ed equilibrio chimico: Tensione di vapore dell'etanolo

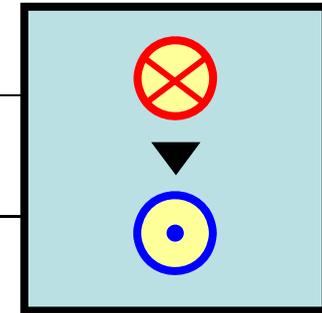


$$\underbrace{\mu_{(\text{EtOH}_{(l)})}^0 + \bar{V}_{(\text{EtOH}_{(l)})}^0 (p - p^0)}_{\text{Dipendenza da } p} - \underbrace{\bar{s}_{(\text{EtOH}_{(l)})}^0 (T - T^0)}_{\text{Dipendenza da } T} = \underbrace{\mu_{(\text{EtOH}_{(g)})}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{\text{EtOH}_{(g)}}}{p^0} \right)}_{\text{Dipendenza da } p} - \underbrace{\bar{s}_{(\text{EtOH}_{(g)})}^0 (T - T^0)}_{\text{Dipendenza da } T}$$

Quando le cose vanno in discesa ...



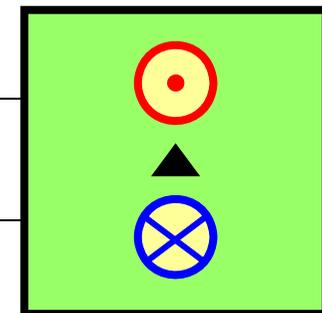
Zucchero e diossigeno μ_A
Diossido di carbonio e acqua μ_B



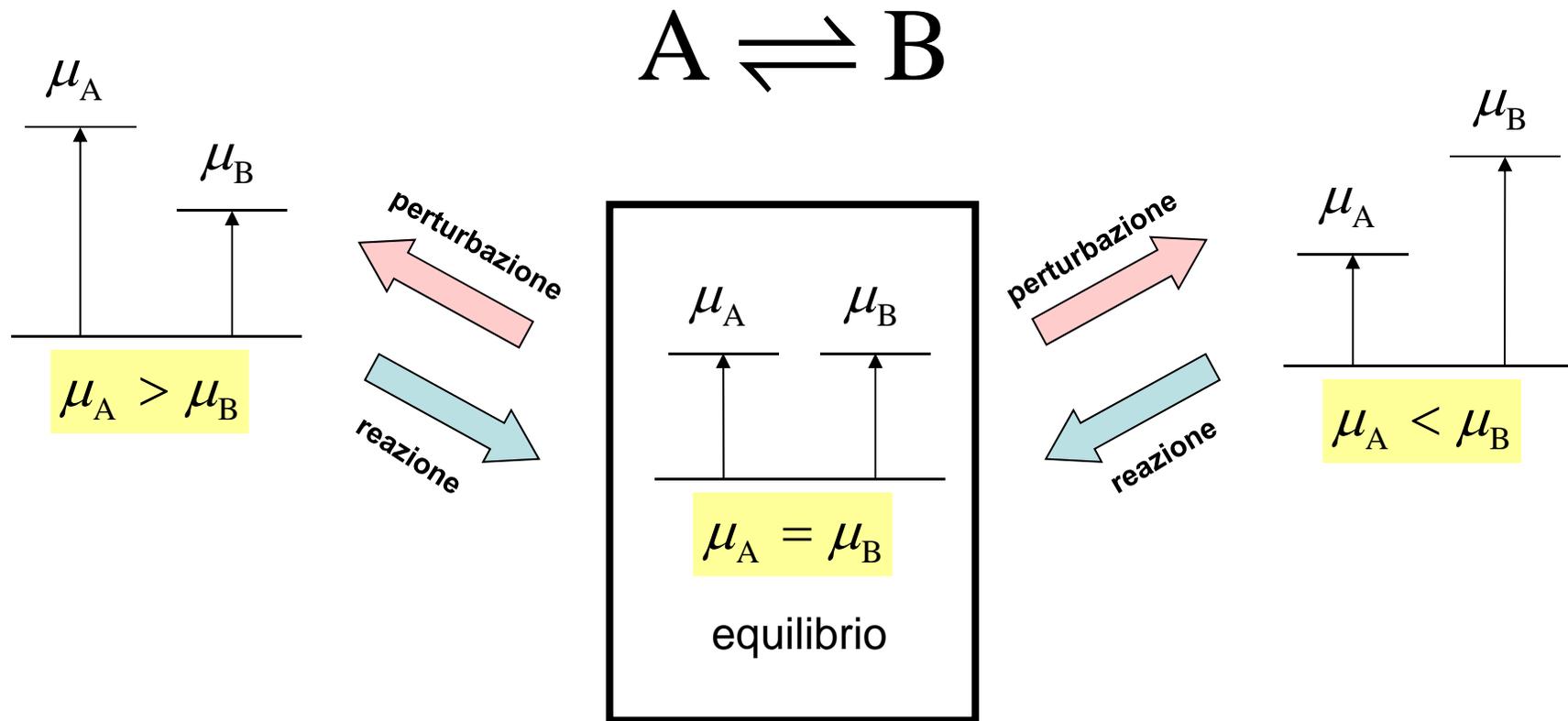
e in salita ...la «pompa chimica»



Zucchero e diossigeno μ_A
Diossido di carbonio e acqua μ_B

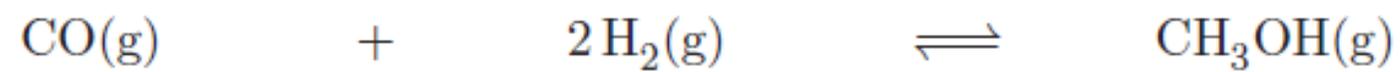


Perturbazione dell'equilibrio = Perturbazione di $\Delta\mu$



Resistenza permettendo, il sistema tende sempre ad una situazione in cui $\Delta\mu = 0$
Attenzione a NON confondere $\Delta\mu$ con $\Delta\mu^\circ$

Equilibrio chimico e sua perturbazione – Le Châtelier





Il potenziale chimico

Il bilancio entropico delle
reazioni chimiche

Entropia & Temperatura



Rame

Acqua

Etanolo

Entropia specifica \bar{s}

[J K⁻¹ kg⁻¹] a 293 K

520

3900

3500

Capacità entropica specifica k

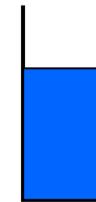
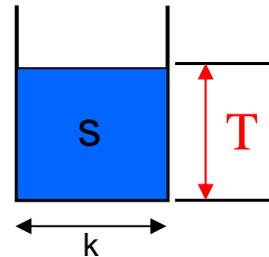
[J K⁻² kg⁻¹] a 293 K

1,3

14,3

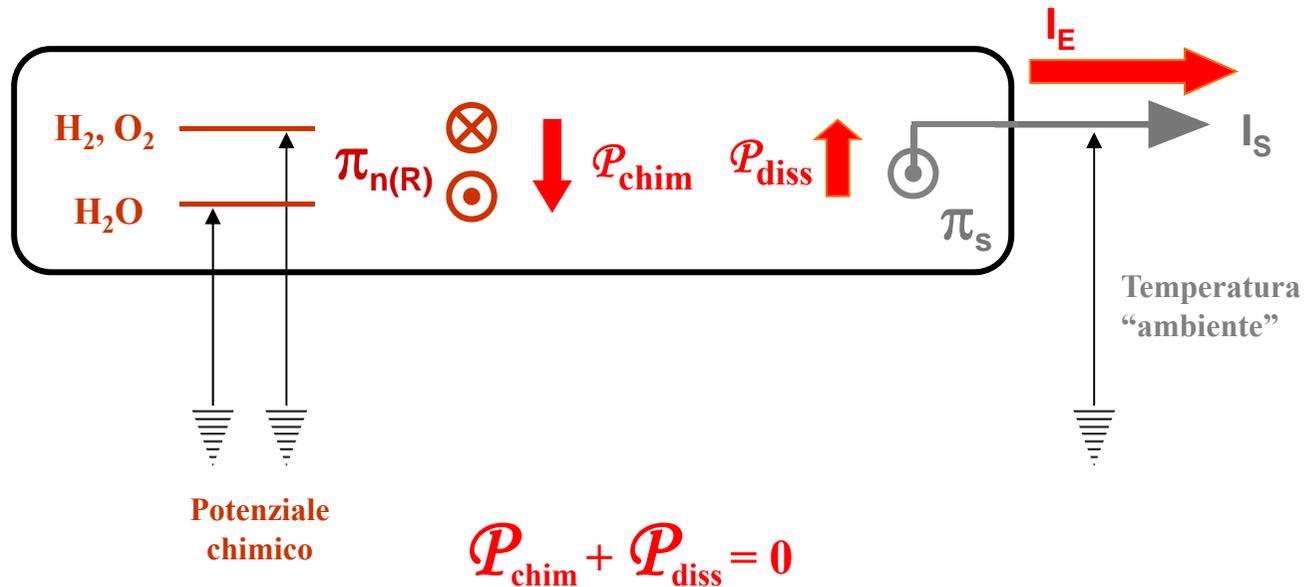
8,2

$$k = \frac{d\bar{s}}{dT}$$



(nei disegni: $k = \text{cost}$)

Reazione chimica disaccoppiata



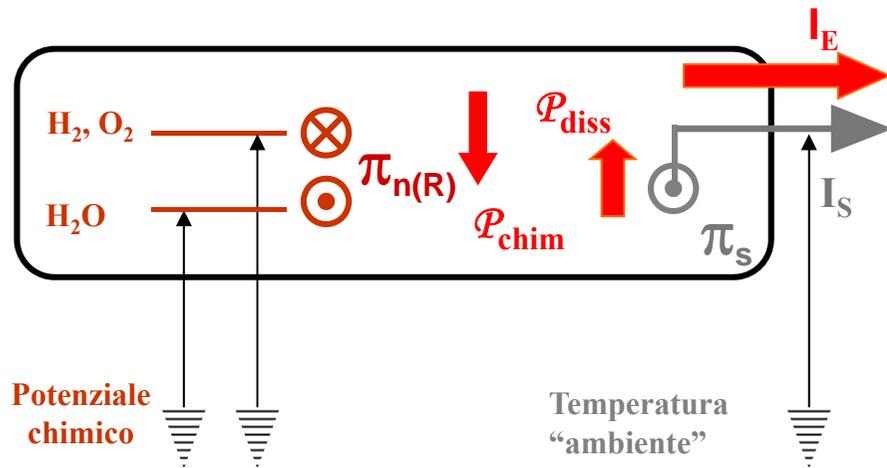
$$\pi_S = \frac{-\Delta\mu_{(R)}}{T} \cdot \pi_{n(R)}$$

Una differenza scompare senza crearne un'altra!

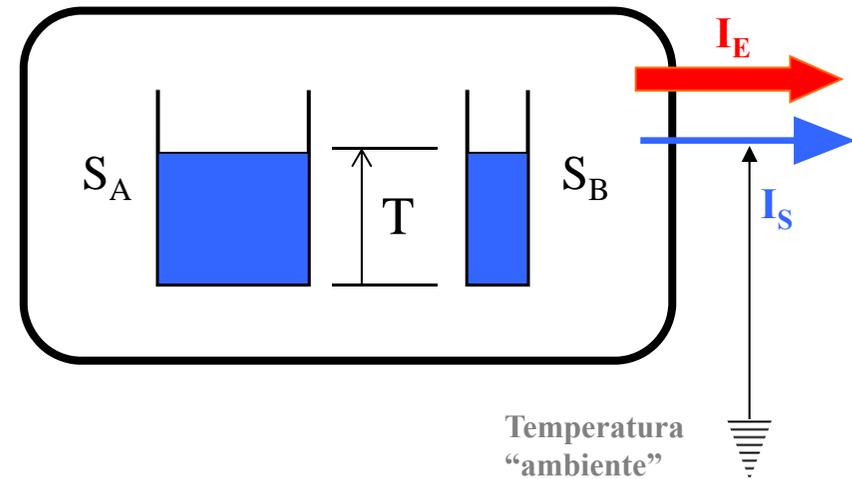
Bilancio entropico delle reazioni chimiche

Due effetti “indistinguibili”

Produzione di entropia



Riallocazione di entropia



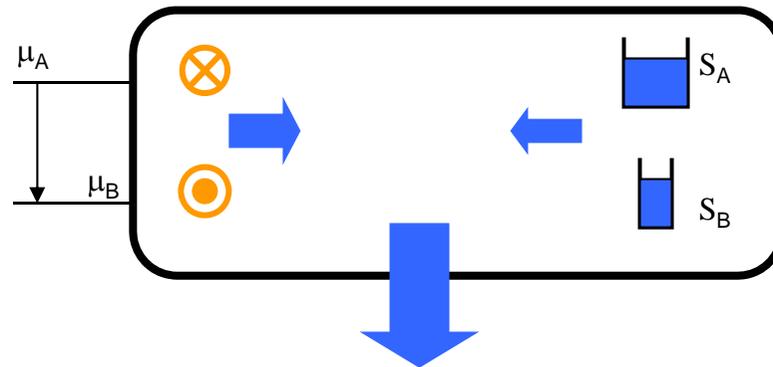
$$\frac{\Delta\mu_{(R)}}{T} n_{(R)} + \Delta\bar{s}_{(R)} n_{(R)} = S_{sc} = -\Delta S_{amb}$$

Negli esempi che seguono si suppone $n_{(R)} = 1 \text{ mol}$

Primo caso: reazione esotermica (I tipo)

	A			→	B		
	CH ₄	+	2O ₂	→	CO ₂	+	2H ₂ O
$\bar{s} [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$	186		2 × 205		213		2 × 69
			596				353
$\mu [\text{kJ mol}^{-1}]$	-50		2 × 0		-394		2 × (-237)
			-50				-868

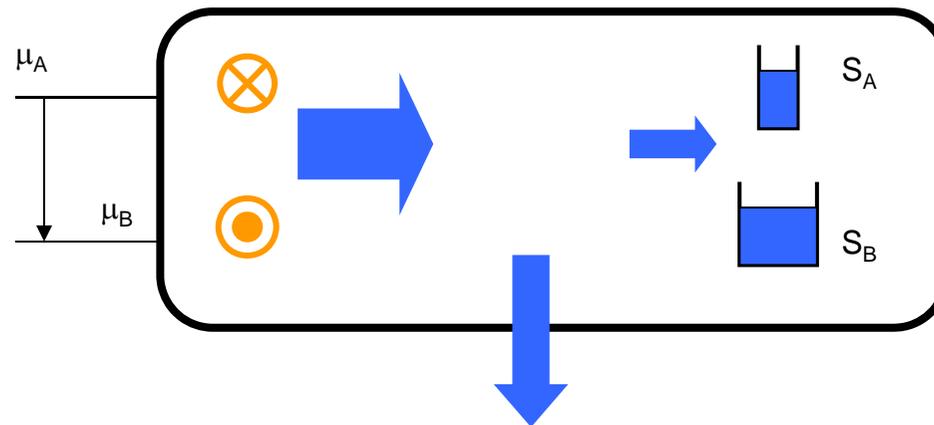
$$\frac{\Delta S_{(tot)}}{\Delta n_{(R)}} = \frac{\Delta \mu_{(R)}}{T} + \Delta \bar{S}_{(R)} = \frac{-818.10^3 \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}} + (-243 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -2987 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



Primo caso: reazione esotermica (II tipo)

		A		→	B
	C	+	O ₂	→	CO ₂
$\bar{s} [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$	5.7	210.7	205		213
$\mu [\text{kJ mol}^{-1}]$	0	0	0		-394

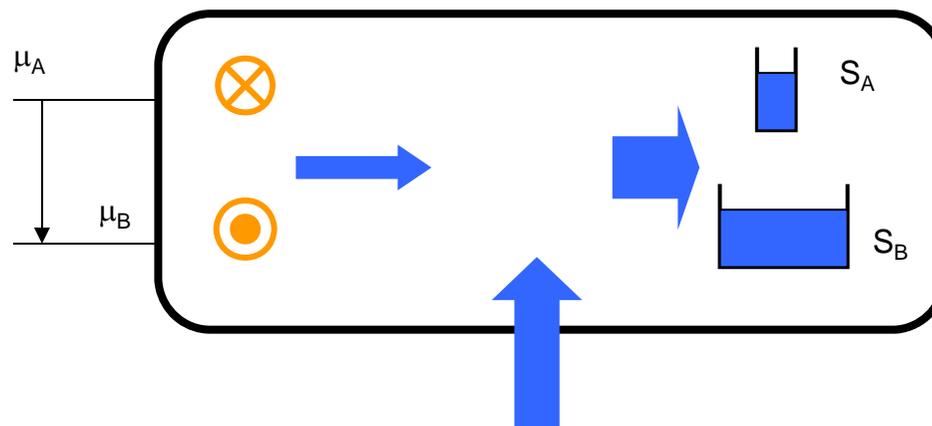
$$\frac{\Delta S_{(tot)}}{\Delta n_{(R)}} = \frac{\Delta \mu_{(R)}}{T} + \Delta \bar{s}_{(R)} = \frac{-394.10^3 \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}} + 2.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -1320 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



Terzo caso: reazione endotermica

	A			→	B		
	$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$			→	$2\text{NH}_3 + 10\text{H}_2\text{O} + \text{Ba(NO}_3)_2$		
$\bar{s} [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$	426.77	2×151.08	728.93		2×192	10×70	213.8
$\mu [\text{kJ mol}^{-1}]$	-2793	$2 \times (-184)$	-3161		$2 \times (-16)$	$10 \times (-237)$	-795
					$2 \times (-16)$	$10 \times (-237)$	
					-3197		

$$\frac{\Delta S_{(tot)}}{\Delta n_{(R)}} = \frac{\Delta \mu_{(R)}}{T} + \Delta \bar{s}_{(R)} = \frac{-36.10^3 \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}} + 568.65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 448 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



Collegamento con il formalismo abituale

Per una qualsiasi reazione chimica il bilancio entropico può essere rappresentato come segue:

$$\frac{\Delta\mu_{(R)}}{T} n_{(R)} + \Delta\bar{s}_{(R)} n_{(R)} = S_{sc}$$

ossia:

$$\underbrace{\Delta\mu_{(R)} n_{(R)}}_{\Delta G_{(R)}} + T \underbrace{\Delta\bar{s}_{(R)} n_{(R)}}_{\Delta S_{(R)}} = T \underbrace{S_{sc}}_{\Delta H_{(R)}}$$

Vale solo per
 T e p costanti

Variazione di
energia libera di
Gibbs

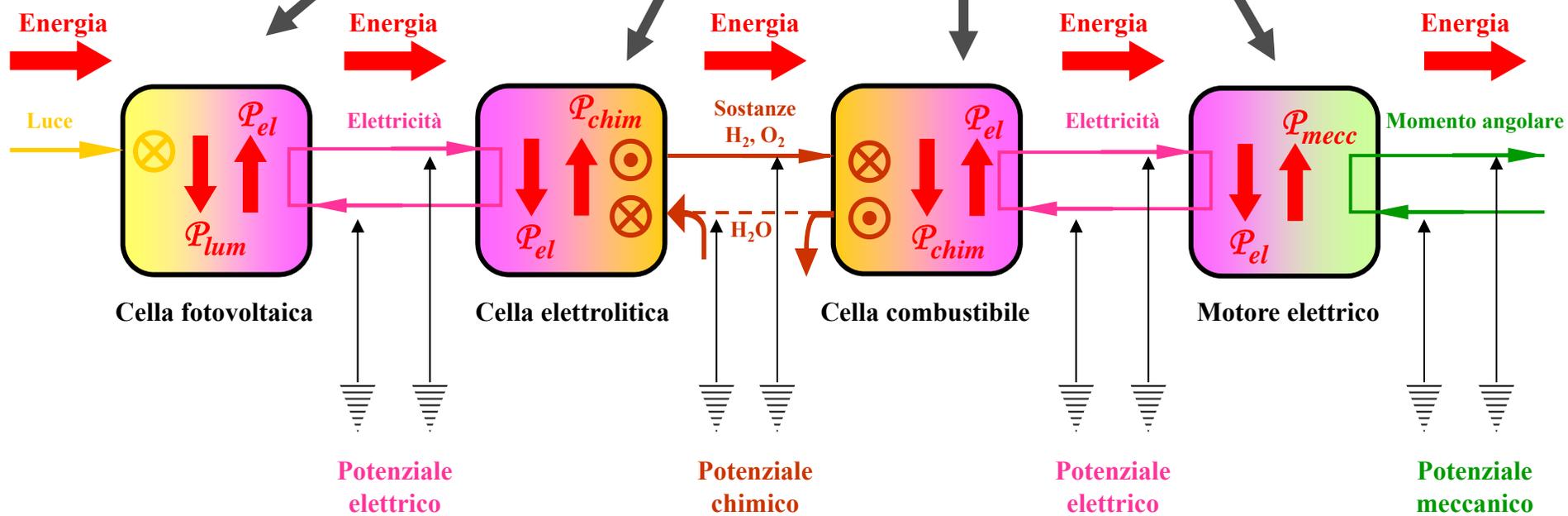
Variazione di
Entalpia

$$\Delta H_{(R)} = \Delta G_{(R)} + T \Delta S_{(R)} \left\{ \begin{array}{l} < 0 & \text{Reazione esotermica} \\ > 0 & \text{Reazione endotermica} \end{array} \right.$$



Rendimento del 100 %

Processi reversibili: $\pi_s = 0 \text{ JK}^{-1}\text{s}^{-1}$



Campo di studio	Grandezza estensiva	Grandezza intensiva	Corrente associata	Trasporto di energia	Scambi di energia
Idraulica	Volume d'acqua V	Pressione P	Corrente d'acqua I_V	$I_E = I_V \cdot P$	$\mathcal{P} = I_V \cdot \Delta P$
Elettricit�	Carica elettrica Q	Potenziale elettrico φ	Corrente elettrica I_Q	$I_E = I_Q \cdot \varphi$	$\mathcal{P} = I_Q \cdot \Delta \varphi$
Meccanica (traslazioni)	Quantit� di moto p_x	Velocit� v_x	Corrente meccanica (traslazioni) I_{px} (o forza F)	$I_E = I_{px} \cdot v_x$	$\mathcal{P} = I_{px} \cdot \Delta v_x$
Meccanica (rotazioni)	Quantit� di moto angolare L_x	Velocit� angolare ω_x	Corrente meccanica (rotazioni) I_{Lx} (o momento della forza M_{mecc})	$I_E = I_{Lx} \cdot \omega_x$	$\mathcal{P} = I_{Lx} \cdot \Delta \omega_x$
Termologia	Entropia S	Temperatura assoluta T	Corrente d'entropia I_S	$I_E = I_S \cdot T$	$\mathcal{P} = I_S \cdot \Delta T$
Chimica	Quantit� chimica n	Potenziale chimico μ	Corrente chimica I_n rispettivamente tasso di trasformazione π_n	$I_E = I_n \cdot \mu$	$\mathcal{P} = I_n \cdot \Delta \mu$ $\mathcal{P} = \pi_{n(R)} \cdot \Delta \mu$





Grazie per l'attenzione!