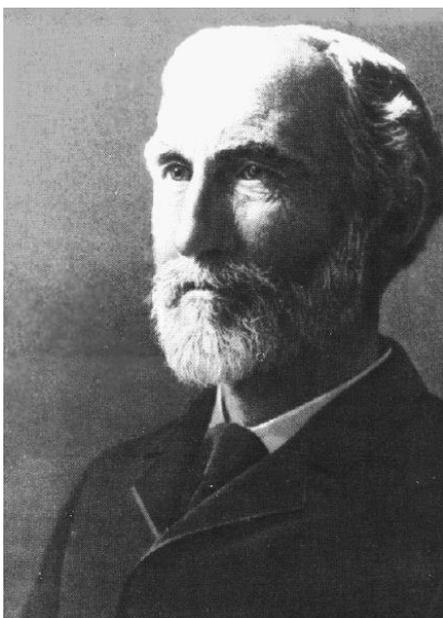


## 2.2 Il potenziale didattico del potenziale chimico: una introduzione

- 1 - Le differenze di potenziale chimico come “spinta” per le trasformazioni
- 2 - Le dipendenze del potenziale chimico da temperatura, pressione e concentrazione
- 3 - Alcuni esempi

Michele D'Anna, con la collaborazione di Paolo Lubini  
Alta Scuola Pedagogica, Locarno - [danna@liceolocarno.ch](mailto:danna@liceolocarno.ch) <sup>1</sup>



*Josiah Willard Gibbs  
(1839-1903)*

*One of the principal objects of practical research... is to find the point of view from which the subject appears in its greatest simplicity.*

## Il potenziale chimico

 $\mu$ 

# 1 Le differenze di potenziale chimico come "spinta" per le trasformazioni

3

## I. Il *potenziale chimico* quale grandezza 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  $\mu$ ,
- calcolare diagrammi di fase,
- predire reazioni chimiche ...,

l'apparato termodinamico non è necessario!

4

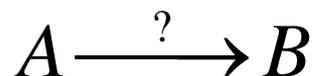
Slide di G. Job

## Alcune domande "tipicamente chimiche"

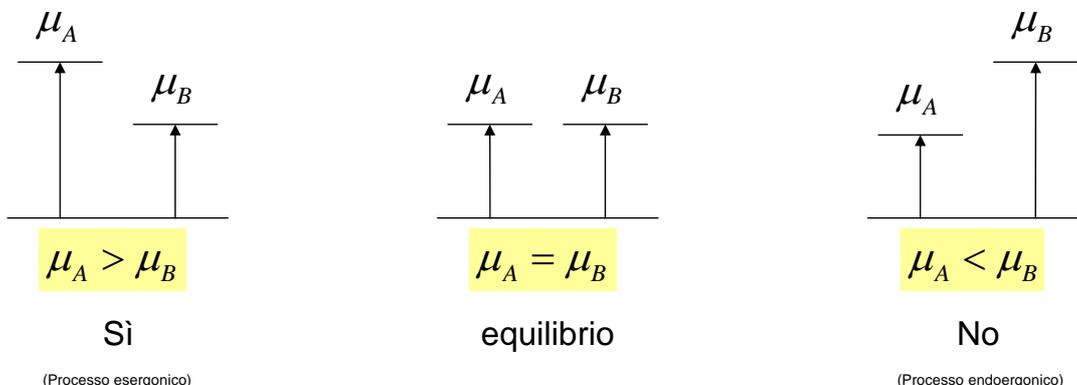
- In che direzione si svolge una reazione?
- Quanta energia si può ricavare dalla reazione?
- Quanto "calore" (entropia) viene assorbito o ceduto durante la reazione?
- Come si può influenzare la direzione di svolgimento di una reazione?

5

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



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



### Analogie

Corrente elettrica e **differenza** di potenziale elettrico

Corrente di entropia e **differenza** di potenziale termico (temperatura)

Corrente di volume d'acqua e **differenza** di potenziale idraulico (pressione) 6

## I valori del potenziale chimico per le **sostanze semplici**

Poiché durante le trasformazioni chimiche, che avvengono in condizioni abituali, il **numero degli atomi dei singoli elementi viene conservato**, per la determinazione dei potenziali chimici si dispone di **tanti gradi di libertà quanti sono gli elementi chimici**. Così, per convenzione, si è deciso di assegnare il valore di  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$  alla sostanza semplice del rispettivo elemento nella forma allotropica più stabile alla temperatura di  $298 \text{ K}$  e alla pressione di  $101 \text{ kPa}$ .

Elemento	Sostanza semplice	Formula chimica	$\mu^\circ$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]
Carbonio	Diamante	C	+3
	<b>Grafite</b>	<b>C</b>	<b>0</b>
Iodio	<b>Diiodio (solido)</b>	<b>I<sub>2</sub></b>	<b>0</b>
	Diiodio (liquido)	I <sub>2</sub>	+3
	Diiodio (gassoso)	I <sub>2</sub>	+19
Ossigeno	Ossigeno monoatomico	O	+232
	<b>Diossigeno</b>	<b>O<sub>2</sub></b>	<b>0</b>
	Ozono	O <sub>3</sub>	+163

7

## I valori del potenziale chimico per le **sostanze composte**

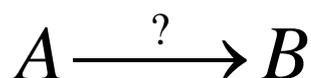
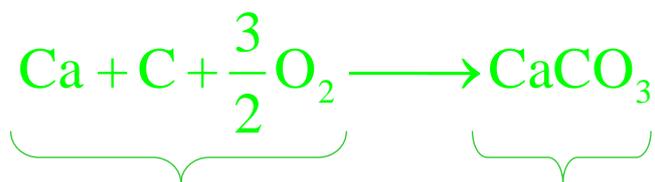
La stragrande maggioranza delle sostanze composte ha un potenziale chimico **negativo**. Ciò significa che queste sostanze composte, nelle condizioni di temperatura e pressione indicate, non mostrano alcuna tendenza a decomporsi nelle rispettive sostanze semplici degli elementi che le compongono: acqua, sale, carbonato di calcio e quarzo, come ben si sa, possono essere tranquillamente conservati in un barattolo chiuso.

Sostanza composta	Formula chimica	$\mu^\circ$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]
Carbonato di calcio	CaCO <sub>3</sub>	<b>-1128</b>
Quarzo	SiO <sub>2</sub>	<b>-805</b>
Sale	NaCl	<b>-384</b>
Saccarosio	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	<b>-1544</b>
Glucosio	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	<b>-2743</b>
Alcool	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	<b>-175</b>
Acqua	H <sub>2</sub> O	<b>-237</b>
Diossido di carbonio	CO <sub>2</sub>	<b>-394</b>
Acetilene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	<b>+209</b>
Azoturo di sodio	NaN <sub>3</sub>	<b>+91</b>

8

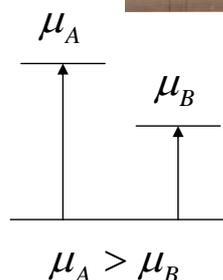
## Valori del potenziale chimico

Marmo  $\mu^\bullet = -1128 \text{ kJmol}^{-1}$



Conclusione:

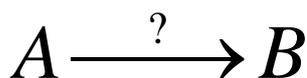
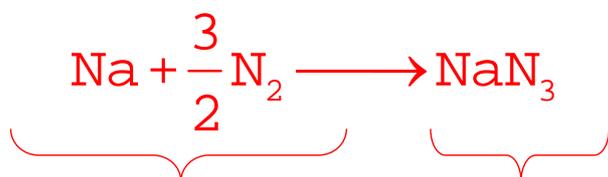
il marmo non è soggetto ad una spinta a decomporsi nelle sostanze semplici degli elementi che lo compongono.



9

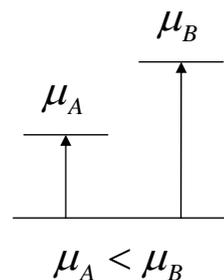
## Valori del potenziale chimico

Azoturo di Sodio  $\mu^\bullet = +91 \text{ kJ mol}^{-1}$



Conclusione:

l'azoturo di sodio è soggetto ad una spinta a decomporsi nelle sostanze semplici degli elementi che lo compongono.



10

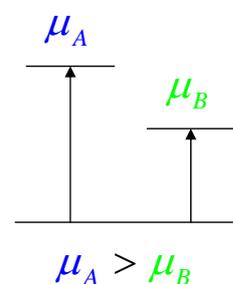
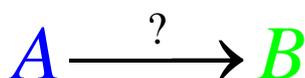
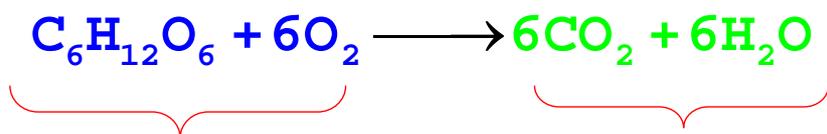
## Valori del potenziale chimico

### Sostanze comuni

Sostanza	Formula	$\mu^\bullet$ [kJ/mol]	
Ferro	Fe	0	$\mu^\bullet = 0$ per le <i>sostanze semplici</i> (forma più stabile)
Marmo	CaCO <sub>3</sub>	-1128	
Quarzo	SiO <sub>2</sub>	-805	$\mu^\bullet < 0$ significa che la sostanza può essere prodotta partendo dalle sostanze semplici
Sale	NaCl	-384	
Zucchero	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	-1544	
Acqua	H <sub>2</sub> O	-237	
Alcohol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	-175	$\mu^\bullet > 0$ significa che la sostanza tende a decomporsi nelle rispettive sostanze semplici <sup>11</sup>
Azoturo di Ag	AgN <sub>3</sub>	+376	
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	+125	
Acetilene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+209	

## Valori del potenziale chimico

Ossidazione del glucosio  $\Delta\mu^\bullet = -990 \text{ kJ mol}^{-1}$



$$1 \times \mu_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0 + 6 \times \mu_{\text{O}_2}^0 =$$

$$1 \times (-2743 \text{ kJ / mol}) + 6 \times (0 \text{ kJ / mol}) = -2743 \text{ kJ / mol}$$

$$6 \times \mu_{\text{CO}_2}^0 + 6 \times \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 =$$

$$6 \times (-394 \text{ kJ / mol}) + 6 \times (-229 \text{ kJ / mol}) = -3738 \text{ kJ / mol}$$

## Resistenza alla reazione

Parecchie sostanze sono più o meno stabili,  
anche se in base ai loro potenziali chimici,  
dovrebbero decomporsi.

acetilene  $\mu^\circ = +209 \text{ kJ/mol}$   
benzene  $\mu^\circ = +125 \text{ kJ/mol}$

Parecchie reazioni *non* avvengono,  
anche se in base alla differenza di potenziale chimico  
dovrebbero avvenire.

Cibo, lana, plastica ...  
dovrebbero reagire bene con il  
diossigeno dell'aria.

La rapidità alla quale una reazione avviene non è solo determinata  
dalla spinta (variazione del *potenziale chimico*), ma anche, e in  
modo decisivo, dalla “*resistenza alla reazione*” ( $R_{chimica}$ ).

13

## Resistenza alla reazione

Metodi per ridurre la resistenza alla reazione:

- aumentare la superficie di contatto tra i reagenti
- sciogliere i reagenti in un liquido appropriato
- aumentare la temperatura
- utilizzare un catalizzatore appropriato.

$$\text{Corrente} \longrightarrow I_n = \frac{|\Delta\mu|}{R_{chimica}}$$

← Spinta  
← Resistenza

Analogie

$$I_q = \frac{|\Delta\phi|}{R_{elettrica}}$$

$$I_s = \frac{|\Delta T|}{R_{termica}}$$

$$I_v = \frac{|\Delta P|}{R_{idraulica}}$$

14

## Esempio: solubilità di un gas nell'acqua



Introduzione  
dell'anidride  
carbonica nel  
recipiente



a)



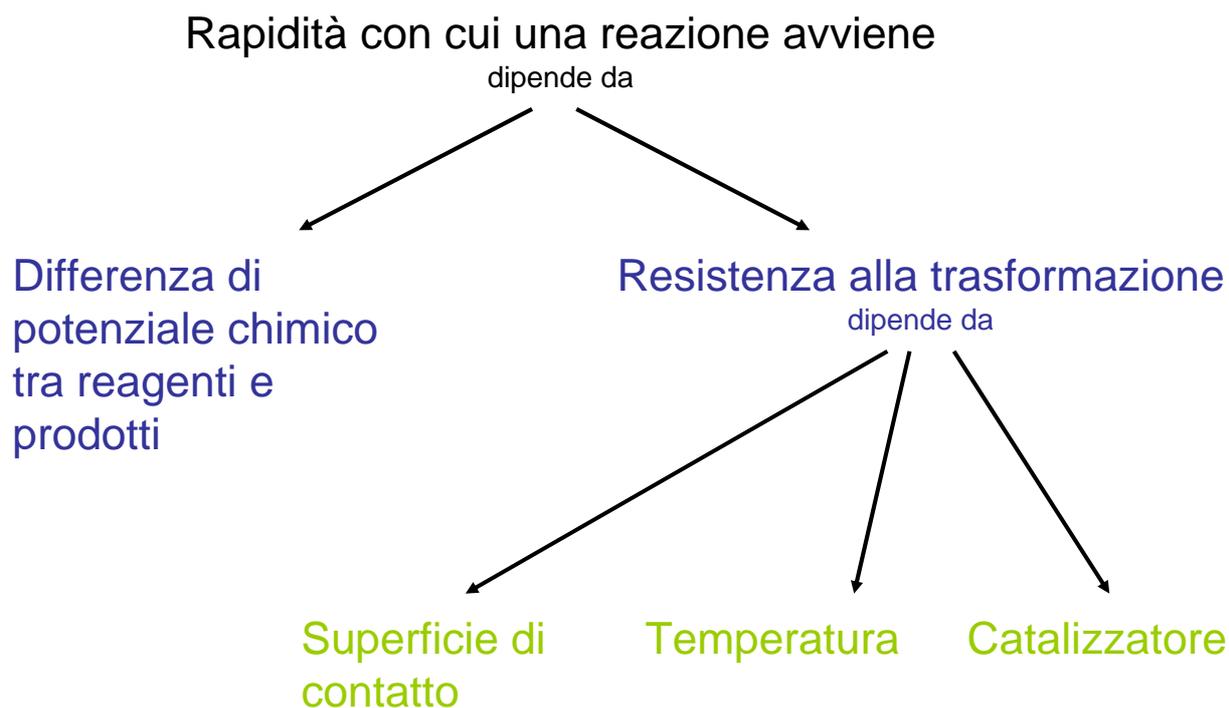
b)

a) Pur essendoci una spinta al passaggio del gas in soluzione, il manometro continua a indicare la stessa pressione!

b) Dopo una vigorosa agitazione, ca. il 30% del gas si è sciolto in acqua!

15

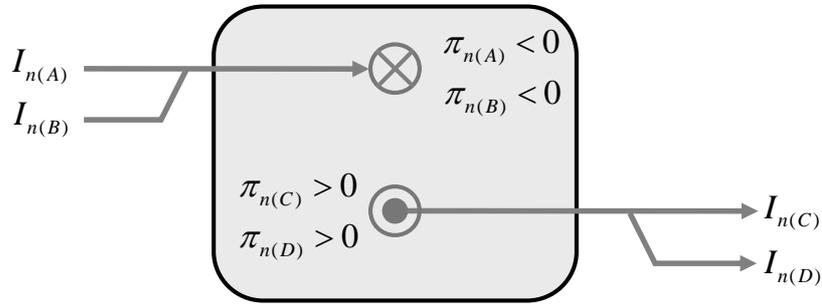
Riassumendo (analogia con fenomeni elettrici e termici!)



16

# La corrente chimica

$$I_{n(\text{Reazione})}$$

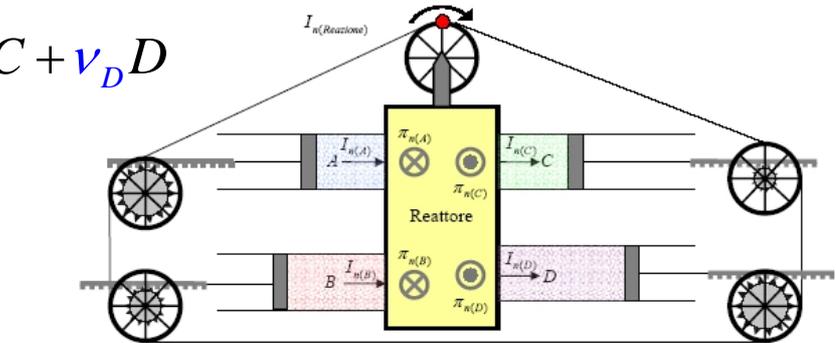
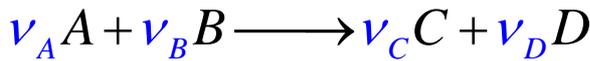
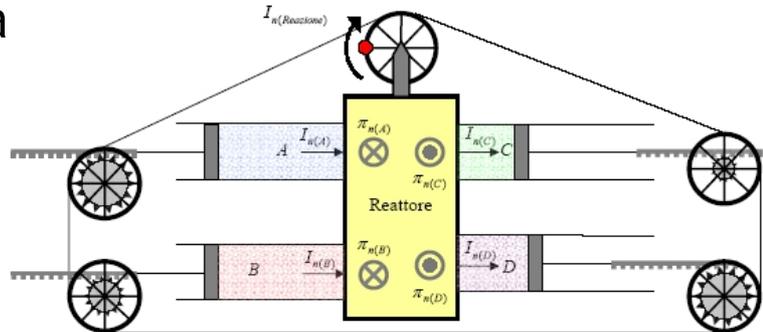


$$I_{n(i)} + \pi_{n(i)} = \dot{n} = 0$$

Schema di una reazione chimica a *regime stazionario*.  
I reagenti vengono continuamente introdotti nel reattore ove sono annichilati, mentre i prodotti della reazione vengono allontanati dal reattore.

# La corrente chimica

$$I_{n(\text{Reazione})}$$



$$I_{n(\text{Reazione})} = \frac{|I_{n(A)}|}{|\nu_A|} = \frac{|I_{n(B)}|}{|\nu_B|} = \frac{|I_{n(C)}|}{|\nu_C|} = \frac{|I_{n(D)}|}{|\nu_D|}$$

Il potenziale chimico

$\mu$



## 2 Le dipendenze del potenziale chimico da temperatura, pressione, e concentrazione

19

Quali fattori influenzano il valore del potenziale chimico di una specie chimica?

Dalla natura della specie chimica;

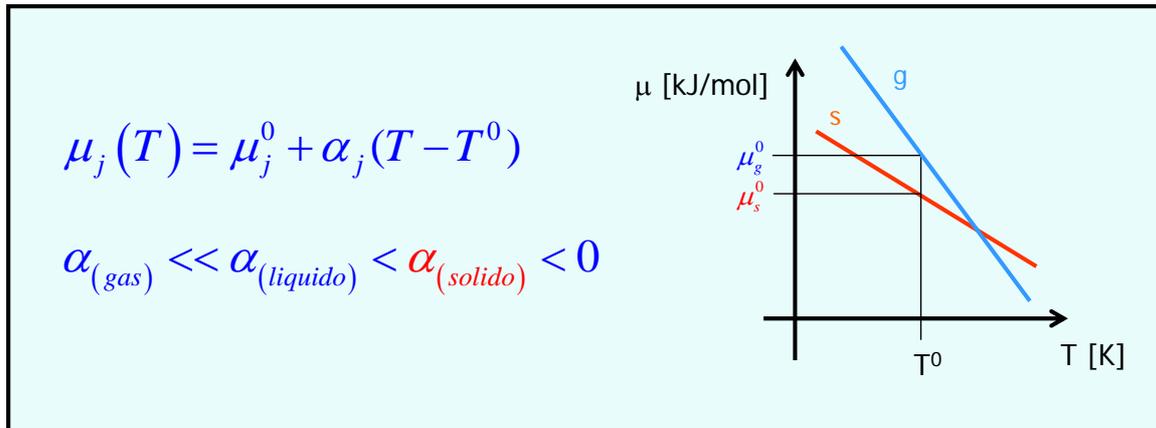
dall'ambiente in cui si trova (temperatura, pressione, concentrazione, stato di solvatazione, ...).

NON dipende però dalla natura degli altri prodotti o reagenti.

20

## Approssimazione "zero"

Dipendenza dalla temperatura  $T \uparrow \mu \downarrow$



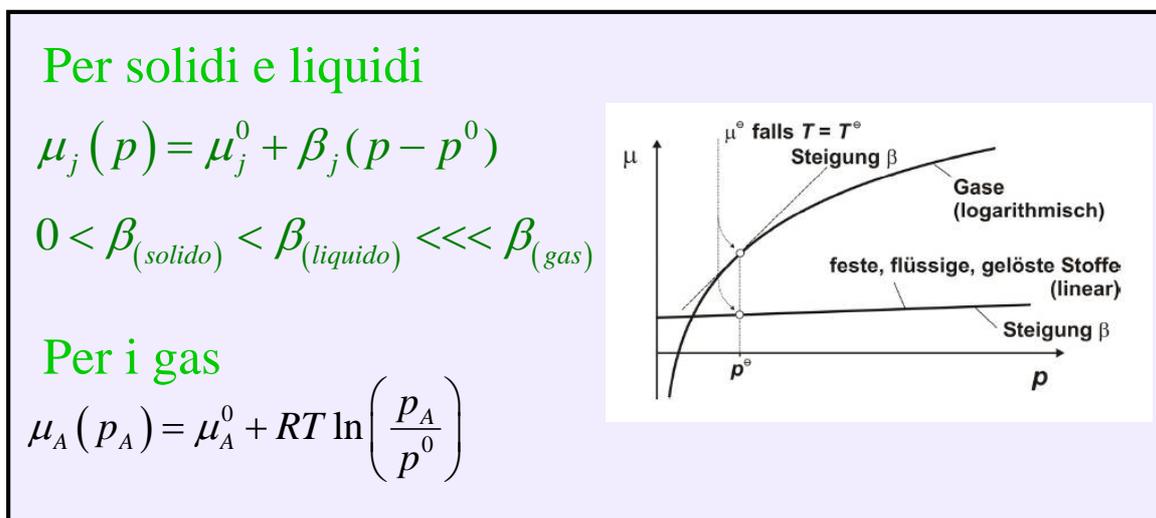
$$\alpha_j = -\bar{s}_j^0 \text{ (entropia molare)}$$

<sup>0</sup> = stato standard di riferimento ( $T^0 = 298 \text{ K}$  e  $p^0 = 101 \text{ kPa}$ )

21

## Approssimazione "zero"

Dipendenza dalla pressione  $p \uparrow \mu \uparrow$



$$\beta_j = \bar{V}_j^0 \text{ (volume molare)}$$

<sup>0</sup> = stato standard di riferimento ( $T^0 = 298 \text{ K}$  e  $p^0 = 101 \text{ kPa}$ )

22

## Intermezzo matematico

Per i gas l'approssimazione lineare si rivela poco adatta: la loro elevata comprimibilità ne riduce drasticamente l'intervallo di validità. Conviene piuttosto adottare un'approssimazione di tipo **logaritmico**. Quest'ultima, per piccole variazioni di pressione, si riduce a quella lineare, come si può facilmente verificare utilizzando lo sviluppo in serie di  $\ln(1+x)$ . Infatti:

$$\begin{aligned}\mu_A(p_A) &= \mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^0}\right) = \mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{p^0 + \Delta p}{p^0}\right) = \\ &= \mu_A^0 + RT \ln\left(1 + \frac{\Delta p}{p^0}\right) \cong \mu_A^0 + RT \left(\frac{\Delta p}{p^0}\right) = \mu_A^0 + \frac{RT}{p^0}(p_A - p^0) = \\ &= \mu_A^0 + \bar{V}_A^0(p_A - p^0)\end{aligned}$$

23

## Approssimazione "zero"

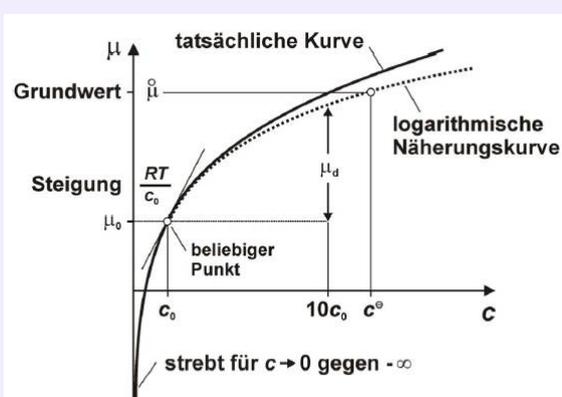
Dipendenza dalla concentrazione  $c \uparrow \mu \uparrow$

$$\mu_j(c) = \mu_j^0 + RT \ln\left(\frac{c_j}{c_j^0}\right)$$

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

dove:

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



$c_j^0 = 1M$  (concentrazione molare standard di riferimento)

$^0$  = stato standard di riferimento ( $T^0 = 298 \text{ K}$  e  $p^0 = 101 \text{ kPa}$ )

24

# Potenziale chimico e approssimazione "zero"



**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**

$c_B \uparrow \quad \mu_A \downarrow$

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

$$T^0 = 298K$$

$$c^0 = 1.0M$$

$$p^0 = 101kPa (1atm = 1bar)$$

$$\mu_d = RT \ln(10) = 5.7kJmol^{-1}$$

$\bar{s}_A^0$  : 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 <sup>25</sup>

# Il potenziale chimico

$\mu$

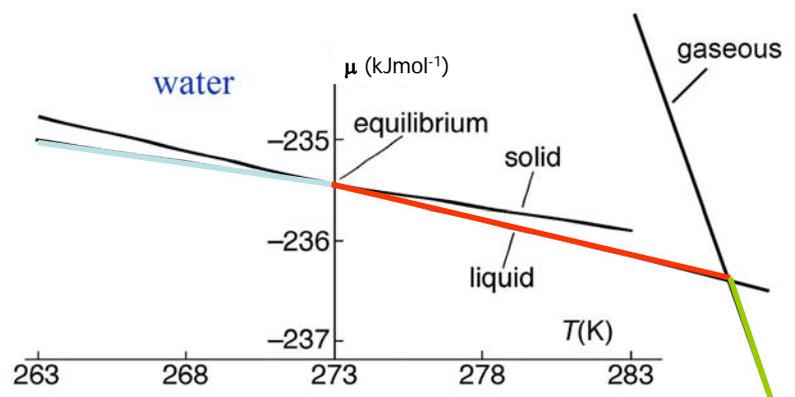


## 3 Esempi

27

Transizioni di fase a pressione costante dovuti a cambiamenti di temperatura

	$\mu^\bullet$ kJmol <sup>-1</sup>	$s^\bullet$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>	-236.6	44.8
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-237.2	69.9
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-228.6	188.7



$$\mu_{H_2O(s)} = \mu_{H_2O(l)}$$

$$\mu_{H_2O(s)}^0 - \bar{s}_{H_2O(s)}^0 (T - T^0) = \mu_{H_2O(l)}^0 - \bar{s}_{H_2O(l)}^0 (T - T^0)$$

$$T_{fusione} = \frac{\mu_{H_2O(s)}^0 - \mu_{H_2O(l)}^0}{\bar{s}_{H_2O(s)}^0 - \bar{s}_{H_2O(l)}^0} + T^0 = 274K \quad (\text{Valore sperimentale: } 273 \text{ K})$$

28

## Come spiegare il fatto che un panno umido posto all'aria asciuga?

Ci deve essere una spinta (differenza di potenziale chimico) che "spinge" l'acqua a passare dal panno all'aria circostante.

Potenziale chimico dell'acqua nel panno (assumiamo condizioni standard di pressione e temperatura):

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(l)} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0$$

Potenziale chimico dell'acqua nell'aria. In questo caso non abbiamo condizioni standard poiché la pressione parziale dell'acqua non è 1 bar e dobbiamo quindi considerare la dipendenza del potenziale chimico dalla pressione. Assumendo un'umidità relativa del 60 % abbiamo:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(g)} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 + RT \ln \left( \frac{0.6 p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} \right) \quad p_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 0.03169 \text{ bar (T = 298K)}$$

Abbiamo quindi la seguente "spinta":

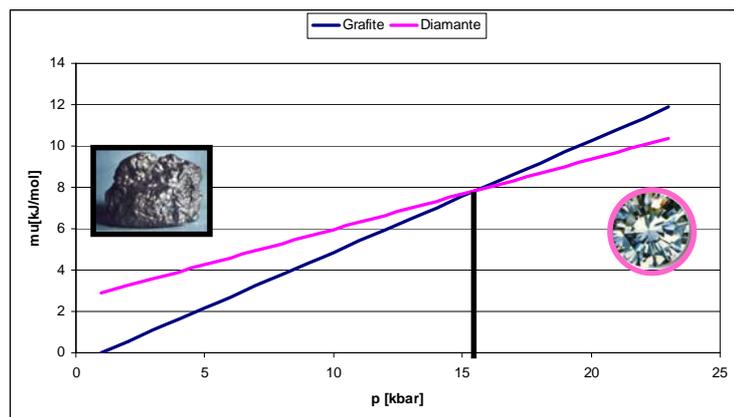
$$\Delta \mu_{(\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g))} = \mu_{(\text{H}_2\text{O}(g))} - \mu_{(\text{H}_2\text{O}(l))} \approx -1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

29



## Transizioni di fase a temperatura costante dovuti a cambiamenti di pressione

	$\mu^\bullet$ kJ mol <sup>-1</sup>	$V_m^\bullet$ J mol <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup>
C <sub>(grafite)</sub>	0	0.54
C <sub>(diamante)</sub>	+ 2.9	0.34



$$\mu_{C(\text{grafite})} = \mu_{C(\text{diamante})}$$

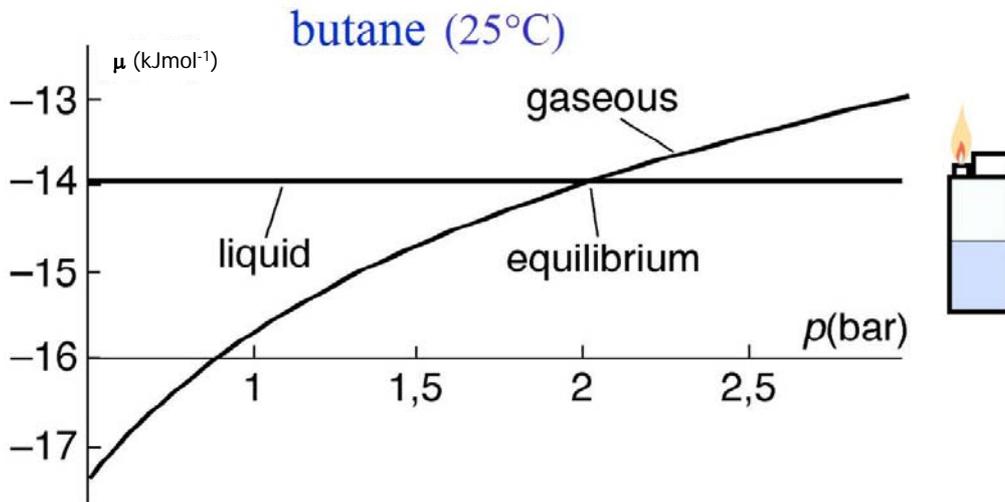
$$\mu_{C(\text{grafite})}^0 + \bar{V}_{C(\text{grafite})}^0 (p - p^0) = \mu_{C(\text{diamante})}^0 + \bar{V}_{C(\text{diamante})}^0 (p - p^0)$$

$$p = \frac{\mu_{C(\text{grafite})}^0 - \mu_{C(\text{diamante})}^0}{\bar{V}_{C(\text{diamante})}^0 - \bar{V}_{C(\text{grafite})}^0} + p^0 \approx 15 \text{ kbar}$$

30

Il potenziale chimico AUMENTA con l'aumentare della pressione

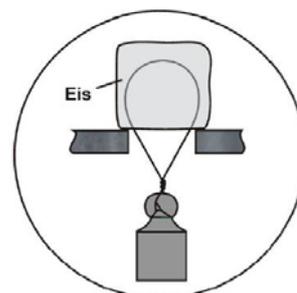
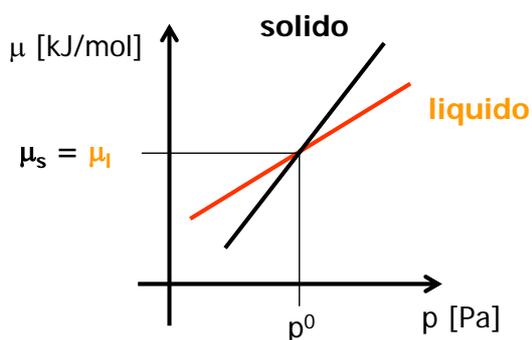
$$0 < \bar{V}_{A,solido}^0 < \bar{V}_{A,liquido}^0 \lll \bar{V}_{A,gassoso}^0 \quad (\text{tutti valori POSITIVI !!!})$$



“Tutte” le sostanze tendono a condensare e a solidificare aumentando la pressione

Transizioni di fase a temperatura costante dovuti a cambiamenti di pressione: **l'acqua, un caso particolare**

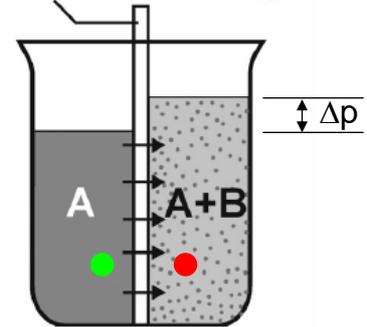
	H <sub>2</sub> O s	H <sub>2</sub> O l	H <sub>2</sub> O g
$\mu$ [kJ / mol]	-236,5	-237,4	-228,7
$\bar{V}_A^0$ [ $10^{-5}$ kJmol <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	1,96	1,80	2420



## Come spiegare il fenomeno dell'osmosi?

Perché l'acqua passi da sinistra a destra deve esserci una spinta. Per quantificare questa spinta confrontiamo il potenziale chimico dell'acqua in due punti differenti nel comparto di destra e di sinistra. Consideriamo condizioni standard di pressione e temperatura.

nur für A durchlässig



- Nel comparto di **sinistra** abbiamo acqua pura allo stato liquido:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(l)} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0$$

- Nel comparto di **destra** abbiamo acqua e zucchero. Nel punto rosso la pressione risulta essere diversa rispetto al punto blu di sinistra. Dobbiamo quindi considerare anche la dipendenza di  $\mu$  dalla pressione:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(l)} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 - RT\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 c_{\text{Zucchero}} + \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 (p - p^0)$$

Abbiamo quindi la seguente "spinta":

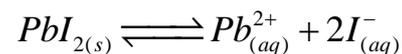
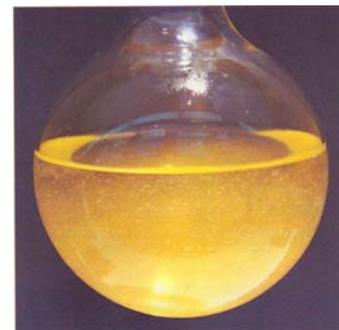
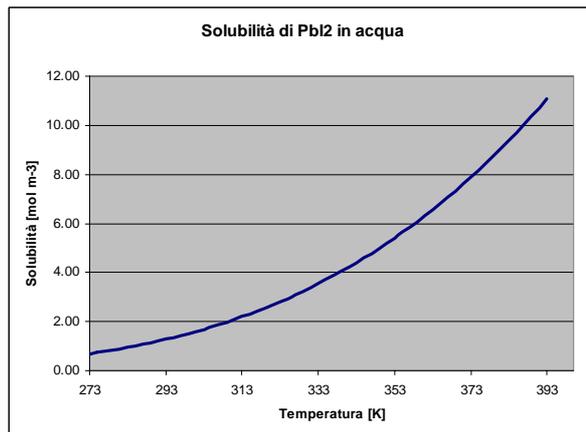
$$\Delta\mu = -RT\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 c_{\text{Zucchero}} + \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 (p - p^0)$$

Questa spinta si esaurisce quando

$$(p - p^0) = \Delta p = RTc_{\text{Zucchero}}$$

33

## Potenziale chimico ed equilibrio chimico: curve di solubilità

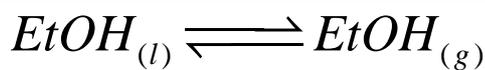
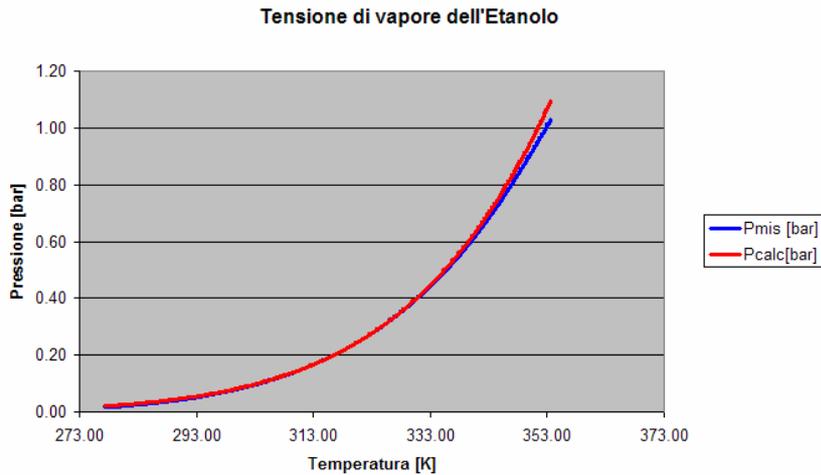


$$\mu_{(\text{PbI}_2)}^{\circ} - \bar{s}_{(\text{PbI}_2)}^0 (T - T^{\circ}) = \left[ \left( \mu_{(\text{Pb}^{2+})}^{\circ} + RT \ln [\text{Pb}^{2+}] - \bar{s}_{(\text{Pb}^{2+})}^0 (T - T^{\circ}) \right) + 2 \left( \mu_{(\text{I}^-)}^{\circ} + RT \ln [\text{I}^-] - \bar{s}_{(\text{I}^-)}^0 (T - T^{\circ}) \right) \right]$$

$$[\text{Pb}_{(aq)}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{I}_{(aq)}^{-}] = \sqrt[3]{\frac{1}{4} \exp \left( \frac{\left[ \mu_{(\text{PbI}_2)}^{\circ} - \left( \mu_{(\text{Pb}^{2+})}^{\circ} + 2\mu_{(\text{I}^-)}^{\circ} \right) \right] - (T - T^{\circ}) \left[ \bar{s}_{(\text{PbI}_2)}^0 - \left( \bar{s}_{(\text{Pb}^{2+})}^0 + 2\bar{s}_{(\text{I}^-)}^0 \right) \right]}{RT}} \right)}$$

34

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



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

35

Infatti, considerando che

$$\bar{V}_{(EtOH_{(l)})}^0 (p - p^0) \ll RT \ln \left( \frac{P_{EtOH_{(g)}}}{p^0} \right)$$

abbiamo

$$\mu_{(EtOH_{(l)})}^0 - \bar{s}_{(EtOH_{(l)})}^0 (T - T^0) = \mu_{(EtOH_{(g)})}^0 + RT \ln \left( \frac{P_{EtOH_{(g)}}}{p^0} \right) - \bar{s}_{(EtOH_{(g)})}^0 (T - T^0)$$

e quindi

$$P_{EtOH_{(g)}} = p^0 \exp \left\{ \frac{\left( \mu_{(EtOH_{(l)})}^0 - \mu_{(EtOH_{(g)})}^0 \right) + (T - T^0) \left( \bar{s}_{(EtOH_{(g)})}^0 - \bar{s}_{(EtOH_{(l)})}^0 \right)}{RT} \right\}$$

Questa espressione può essere ulteriormente semplificata tenendo conto che

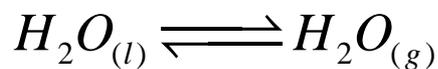
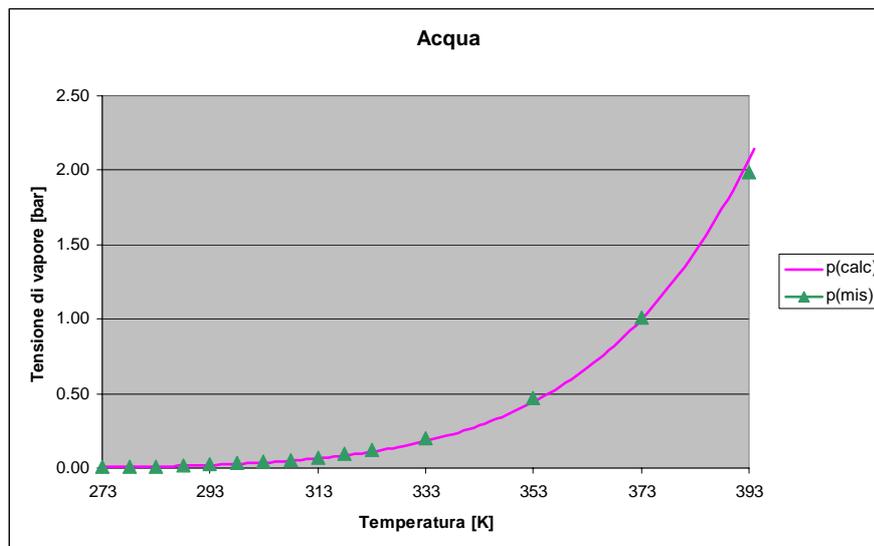
$$\Delta \mu_{eb}^0 = (T_{eb} - T^0) \Delta \bar{s}_{eb}^0$$

$$\Delta \mu_{eb}(T) = \Delta \mu_{eb}^0 - (T - T^0) \Delta \bar{s}_{eb}^0 = (T_{eb} - T^0) \Delta \bar{s}_{eb}^0 - (T - T^0) \Delta \bar{s}_{eb}^0 = (T_{eb} - T) \Delta \bar{s}_{eb}^0$$

$$P_{EtOH_{(g)}} = p^0 \exp \left\{ -\frac{\Delta \mu_{eb}(T)}{RT} \right\} = p^0 \exp \left\{ -\frac{(T_{eb} - T) \Delta \bar{s}_{eb}^0}{RT} \right\}$$

36

## Potenziale chimico ed equilibrio chimico: Tensione di vapore dell'acqua



$$\mu_{(H_2O_{(l)})}^0 + \bar{V}_{(H_2O_{(l)})}^0 (p - p^0) - \bar{s}_{(H_2O_{(l)})}^0 (T - T^0) = \mu_{(H_2O_{(g)})}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{H_2O_{(g)}}}{p^0} \right) - \bar{s}_{(H_2O_{(g)})}^0 (T - T^0)$$

37

## Potenziale chimico e pH...

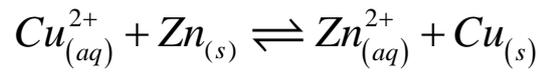
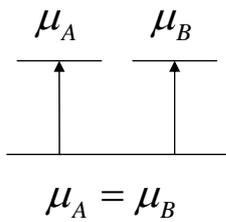
$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^0 + RT \ln [H^+] = \mu_d \log [H^+] = -\mu_d pH$$

↑  
= 0 (per convenzione)

pH ~ potenziale chimico dello ione H<sup>+</sup>

$$\mu_d = RT \ln 10 = 8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 10 = 5,708 \text{ kJmol}^{-1}$$

## L'equilibrio chimico



$$\mu_{\text{Cu}_{(aq)}^{2+}} + \mu_{\text{Zn}_{(s)}} = \mu_{\text{Zn}_{(aq)}^{2+}} + \mu_{\text{Cu}_{(s)}}$$

$$\mu_{\text{Cu}_{(aq)}^{2+}}^{\circ} + \mu_d \log [\text{Cu}_{(aq, \text{equilibrio})}^{2+}] + \mu_{\text{Zn}_{(s)}}^{\circ} = \mu_{\text{Zn}_{(aq)}^{2+}}^{\circ} + \mu_d \log [\text{Zn}_{(aq, \text{equilibrio})}^{2+}] + \mu_{\text{Cu}_{(s)}}^{\circ}$$

$$-\frac{\mu_{\text{Zn}_{(aq)}^{2+}}^{\circ} - \mu_{\text{Cu}_{(aq)}^{2+}}^{\circ}}{\mu_d} = \log \left[ \frac{\text{Zn}_{(aq, \text{equilibrio})}^{2+}}{\text{Cu}_{(aq, \text{equilibrio})}^{2+}} \right] \quad \left[ \frac{\text{Zn}_{(aq, \text{equilibrio})}^{2+}}{\text{Cu}_{(aq, \text{equilibrio})}^{2+}} \right] = K_{\text{equilibrio}} = 10 = \frac{\mu_{\text{Zn}_{(aq)}^{2+}}^{\circ} - \mu_{\text{Cu}_{(aq)}^{2+}}^{\circ}}{\mu_d}$$

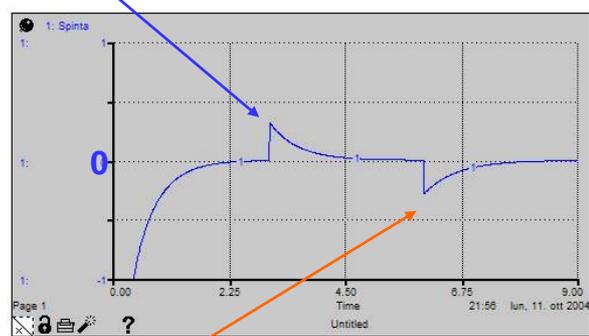
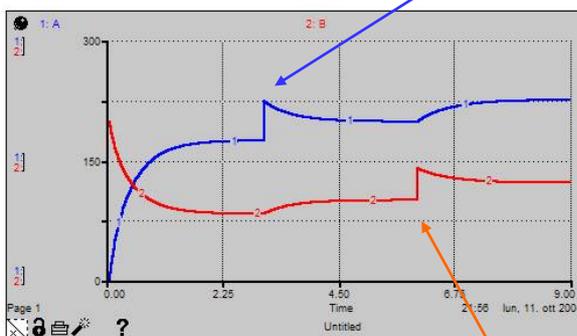
Numero di equilibrio

39

## Perturbazione dell'equilibrio chimico



$$3 \times (\mu_A^{\circ} + \mu_d \log [A]) = 2 \times (\mu_B^{\circ} + \mu_d \log [B])$$



Aggiungo B

40

Come un sistema all'equilibrio reagisce ad una perturbazione (Le Châtelier)



$$3 \times (\mu_A^o - \bar{s}_A^o(T - T^0) + \mu_d \log[A]) = 2 \times (\mu_B^o - \bar{s}_B^o(T - T^0) + \mu_d \log[B])$$

$$\Delta\mu = \Delta\mu^o - \Delta\bar{s}^o(T - T^0) + RT \ln \frac{[B]^2}{[A]^3} = 0$$

↑  
All'equilibrio

Per  $T = T^o$

$$\frac{[B]^2}{[A]^3} = K(T^o) = \exp\left\{-\frac{\Delta\mu^o}{RT^o}\right\}$$

41

Effetto della temperatura



$$\Delta\mu = \Delta\mu^o - \Delta\bar{s}^o(T - T^0) + RT \ln \frac{[B]^2}{[A]^3}$$

$$\frac{[B]^2}{[A]^3} = K(T) = \exp\left\{-\frac{\Delta\mu^o - \Delta\bar{s}^o(T - T^0)}{RT}\right\}$$

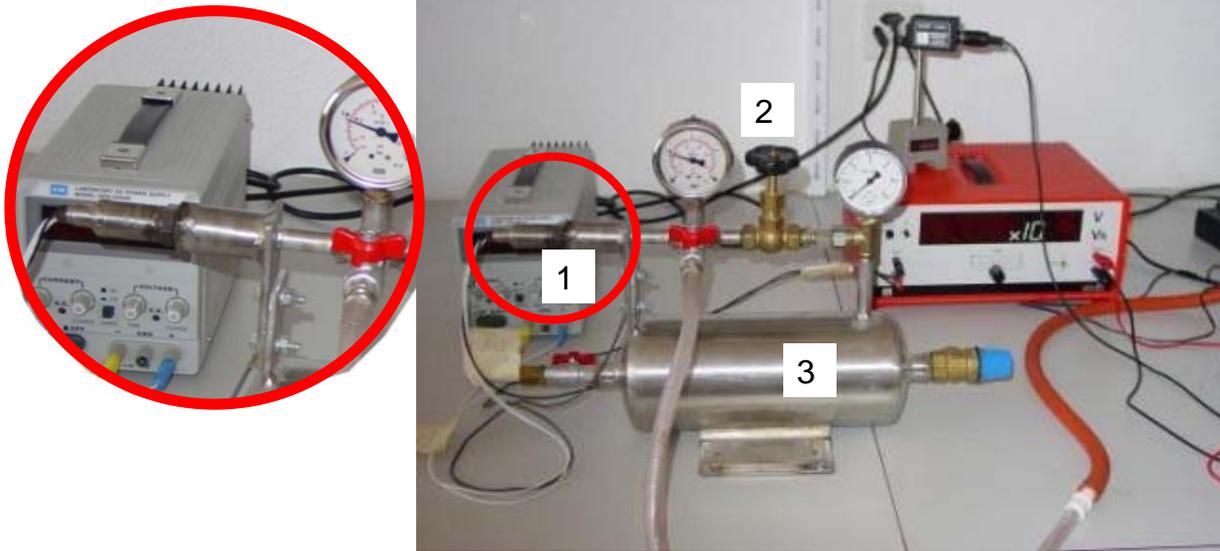
Confrontando le due situazioni:

$$\frac{K(T)}{K(T^o)} = \exp\left\{\frac{(T - T^0)}{RTT^o} (\Delta\mu^o + T^o \Delta\bar{s}^o)\right\}$$

↑  
Calore di reazione ( $\Delta H^o$ )

42

## Potenziale chimico di un gas: verifica sperimentale della dipendenza dalla pressione

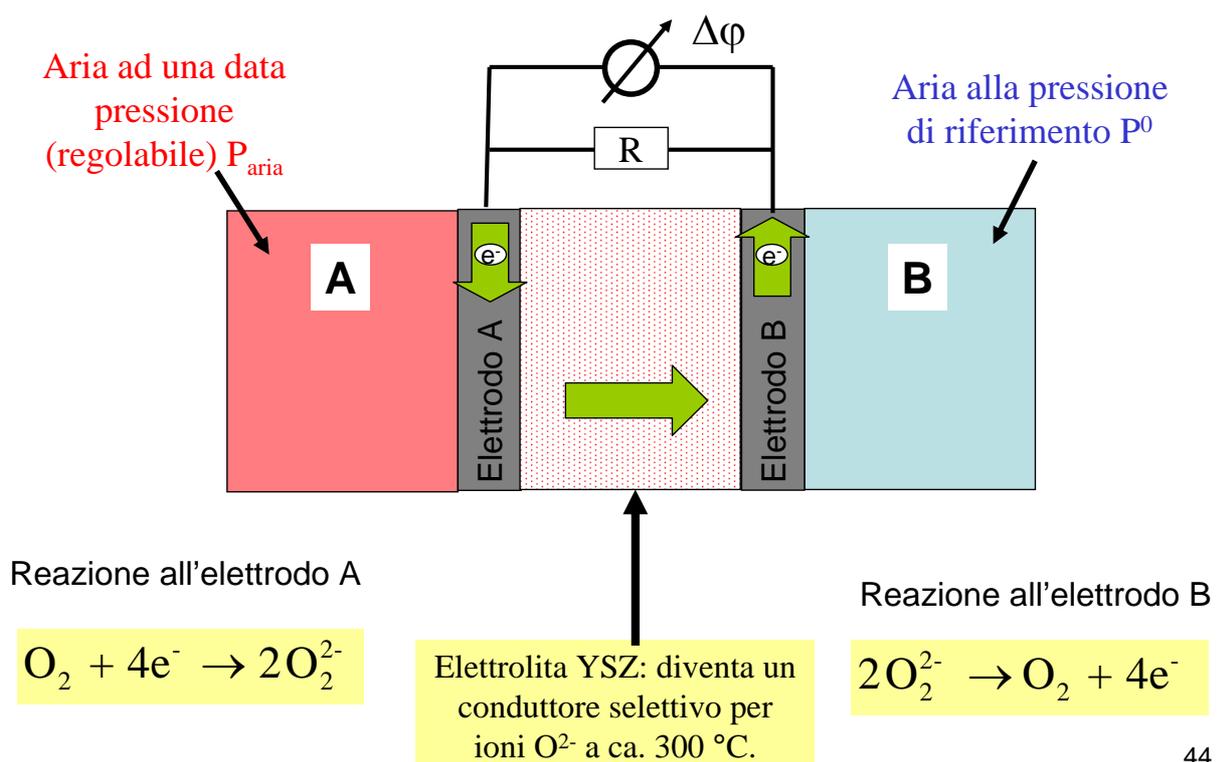


Apparecchiatura per lo studio della dipendenza del potenziale chimico del diossigeno dalla pressione: 1) camera di misura con sonda lambda; 2) valvola di regolazione; 3) riserva di diossigeno (aria compressa).

43

## Funzionamento della sonda lambda e schema di principio

(adattato da A. Stauss: *Direkte Messung des chemischen Potentials*)



44

Dato che le relazioni stechiometriche garantiscono che  $I_n = 4\mathcal{F} I_Q$

all'equilibrio abbiamo:

$$A / \text{YSZ} \quad \mu_{O_2}(A) - 4\mathcal{F}\varphi(A) = 2\eta_{O^{2-}}(\text{YSZ})$$

$$\text{YSZ} / B \quad 2\eta_{O^{2-}}(\text{YSZ}) = \mu_{O_2}(B) - 4\mathcal{F}\varphi(B)$$

e quindi

$$\mu_{O_2}(A) - 4\mathcal{F}\varphi(A) = \mu_{O_2}(B) - 4\mathcal{F}\varphi(B)$$

$$\mu_{O_2}(A) - \mu_{O_2}(B) = 4\mathcal{F}\varphi(A) - 4\mathcal{F}\varphi(B)$$

$$|\Delta\mu_{O_2}| = 4\mathcal{F}|\Delta\varphi|$$

45

La differenza di potenziale tra le due regioni contenenti diossigeno può essere generata da:

- una differenza di temperatura
- una differenza di pressione /concentrazione.

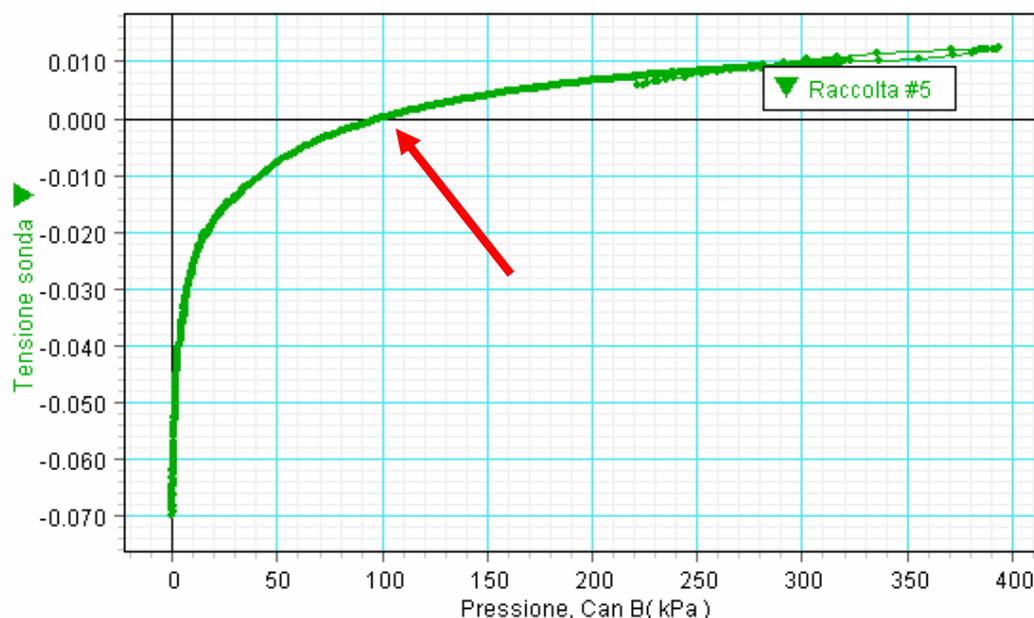
In questa esperienza vogliamo indagare la dipendenza del potenziale chimico dalla pressione:

manteniamo quindi le temperature delle regioni A e B costanti durante lo svolgimento dell'esperienza (sonda riscaldata a ca. 300 °C). In questo modo la differenza di potenziale elettrico che si osserva è da ricondurre interamente alla variazione del potenziale chimico a seguito della variazione della pressione:

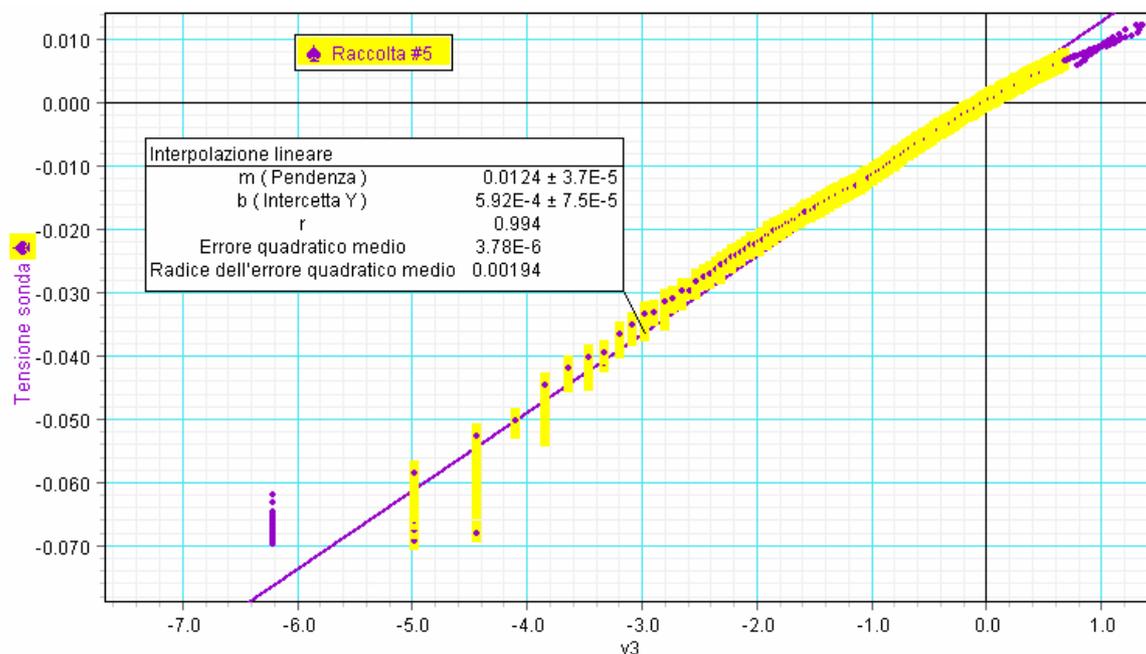
$$|\Delta\varphi| = \frac{|\Delta\mu_{O_2}(p)|}{4\mathcal{F}}$$

46

## Esempio di misura



La misurazione è effettuata utilizzando come gas *aria compressa*; per studiare la dipendenza dalla pressione, lo “zero” della curva è posto in modo da corrispondere alla situazione in cui la pressione del gas e la pressione esterna hanno il medesimo valore. 47



Una rappresentazione  $\Delta\varphi$  in funzione di  $\ln(p(O_2)/p^0)$  suggerisce un andamento logaritmico:

$$\Delta\varphi = m \cdot \ln\left(\frac{0.21p_{O_2}}{0.21p^0}\right) = m \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^0}\right)$$

dove la pendenza della retta  $m$  è determinata sperimentalmente  $m = 0,0124$  V48

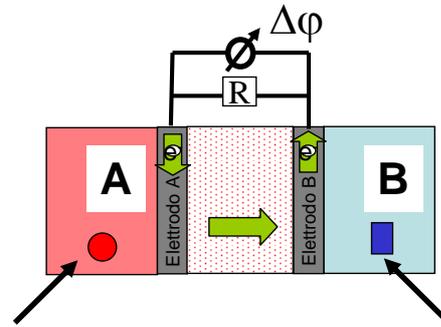
Previsione teorica

●  $\mu_{O_2}(A) = \mu_{O_2}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{O_2}(A)}{p^0} \right)$

■  $\mu_{O_2}(B) = \mu_{O_2}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{O_2}(B)}{p^0} \right)$

$$\Delta\mu_{O_2} = RT \ln \left( \frac{p_{O_2}(A)}{p^0} \right) - RT \ln \left( \frac{p_{O_2}(B)}{p^0} \right) = RT \ln \left( \frac{p_{O_2}(A)}{p_{O_2}(B)} \right) = RT \ln \left( \frac{0,21 p_{aria}}{0,21 p^0} \right)$$

$$\Delta\mu_{O_2} = RT \ln \left( \frac{p_{aria}}{p^0} \right)$$



Aria ad una data  
pressione  
(regolabile)  $P_{aria}$

Aria, alla pressione di  
riferimento  $P^0$

49

Siamo ora in grado di fare un confronto quantitativo la relazione ottenuta sperimentalmente e la previsione teorica:

$$\begin{cases} \Delta\mu_{O_2} = 4\mathcal{F} \Delta\varphi = 4\mathcal{F} m \cdot \ln \left( \frac{p_{O_2}}{p^0} \right) \\ \Delta\mu_{O_2} = RT \ln \left( \frac{p_{O_2}}{p^0} \right) \end{cases}$$

L'uguaglianza tra le due espressioni richiede che

$$m = \frac{RT}{4\mathcal{F}} = \frac{8,31 J / (K \cdot mol) \cdot 580 K}{4 \cdot 9,65 \cdot 10^4 C / mol} = 0,0125 V$$

**Conclusione:** i risultati sperimentalmente per il diossigeno sono compatibili con la relazione

$$\mu_{O_2}(p) = \mu_{O_2}(p^0) + RT \ln \left( \frac{p_{O_2}}{p^0} \right)$$

50