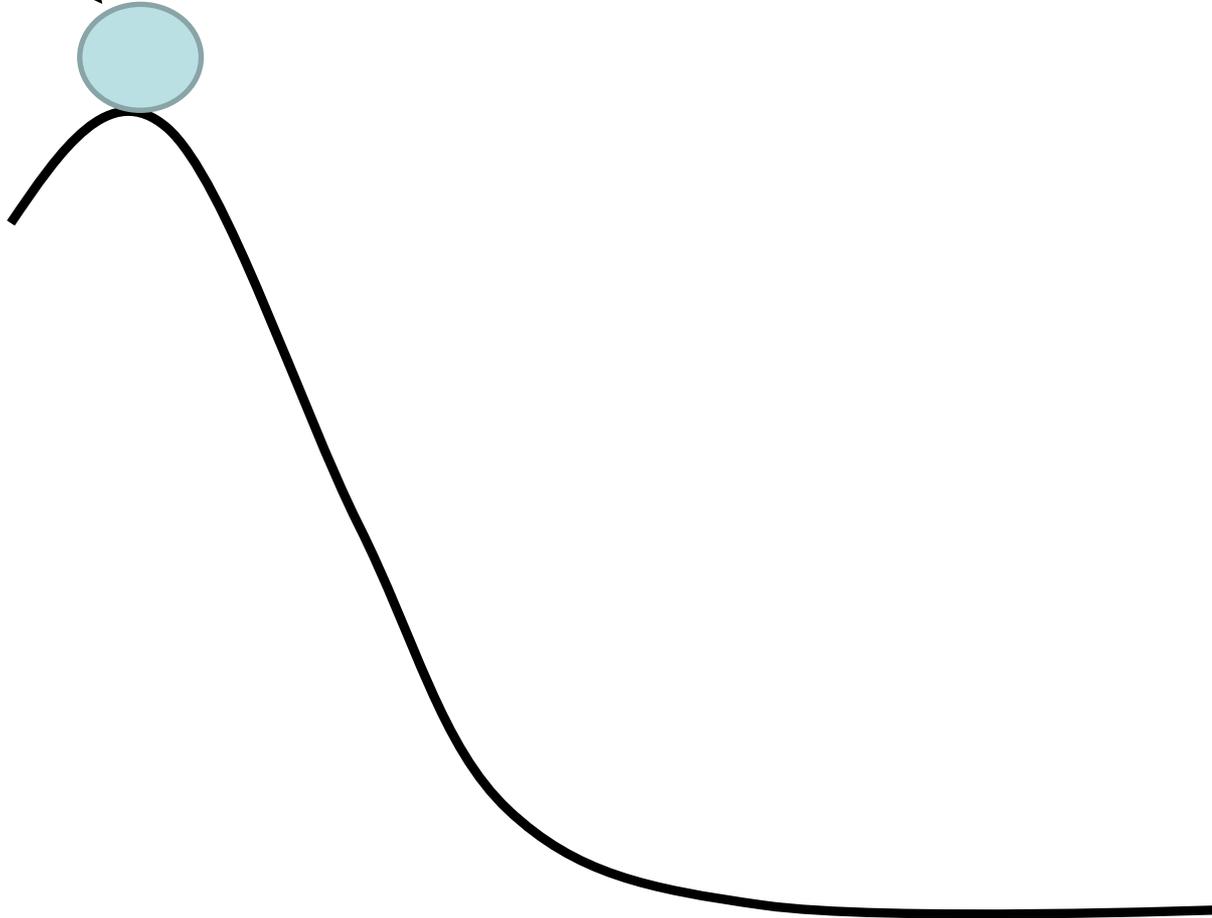
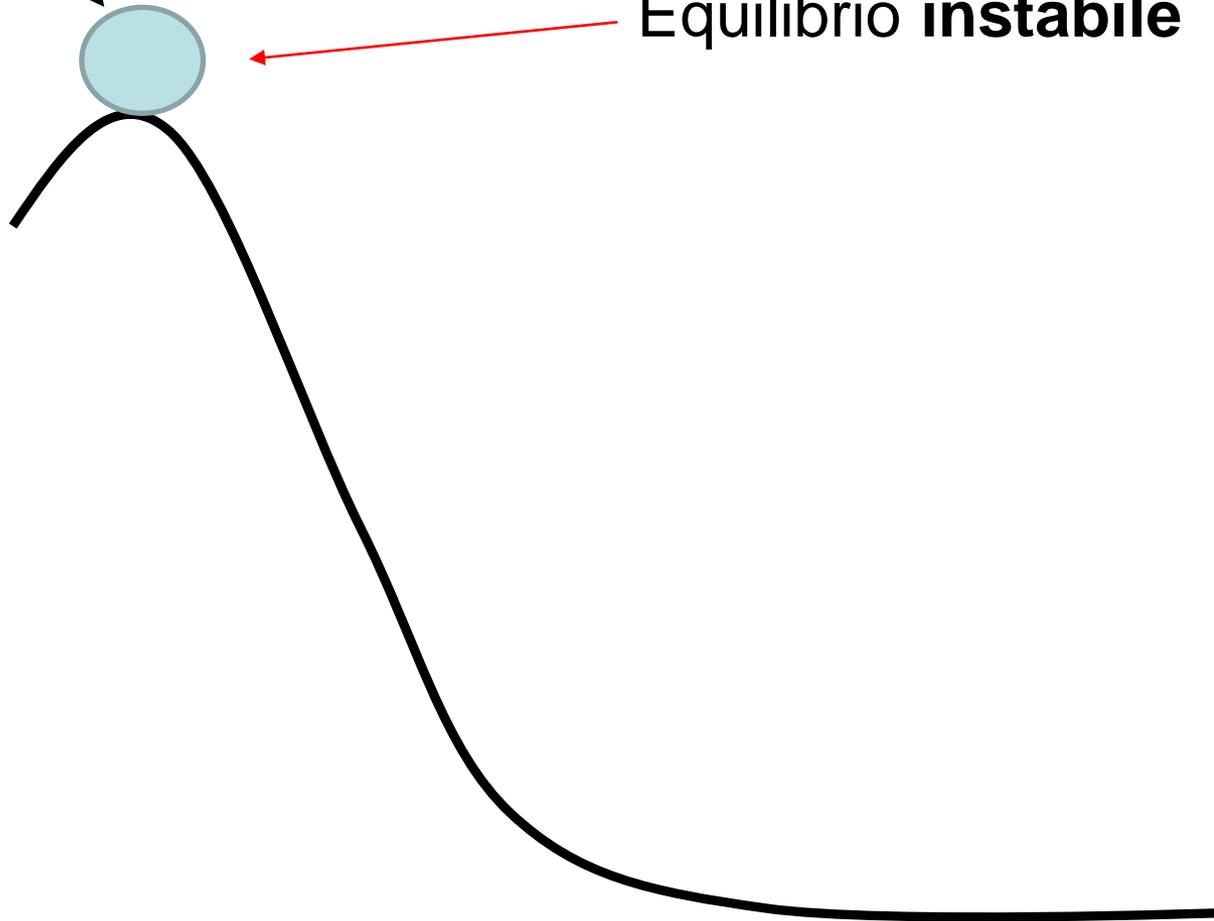


Sistema



Sistema

Equilibrio instabile

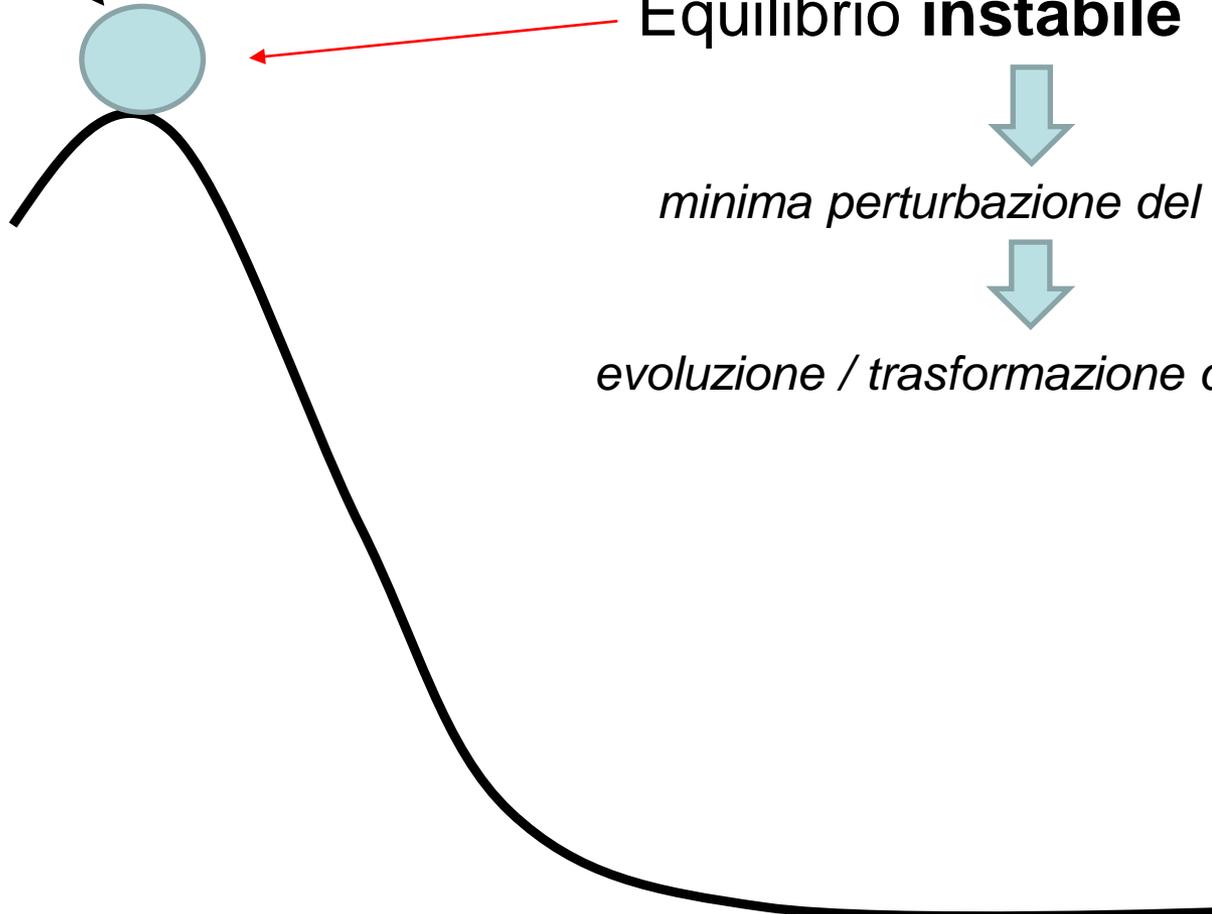


Sistema

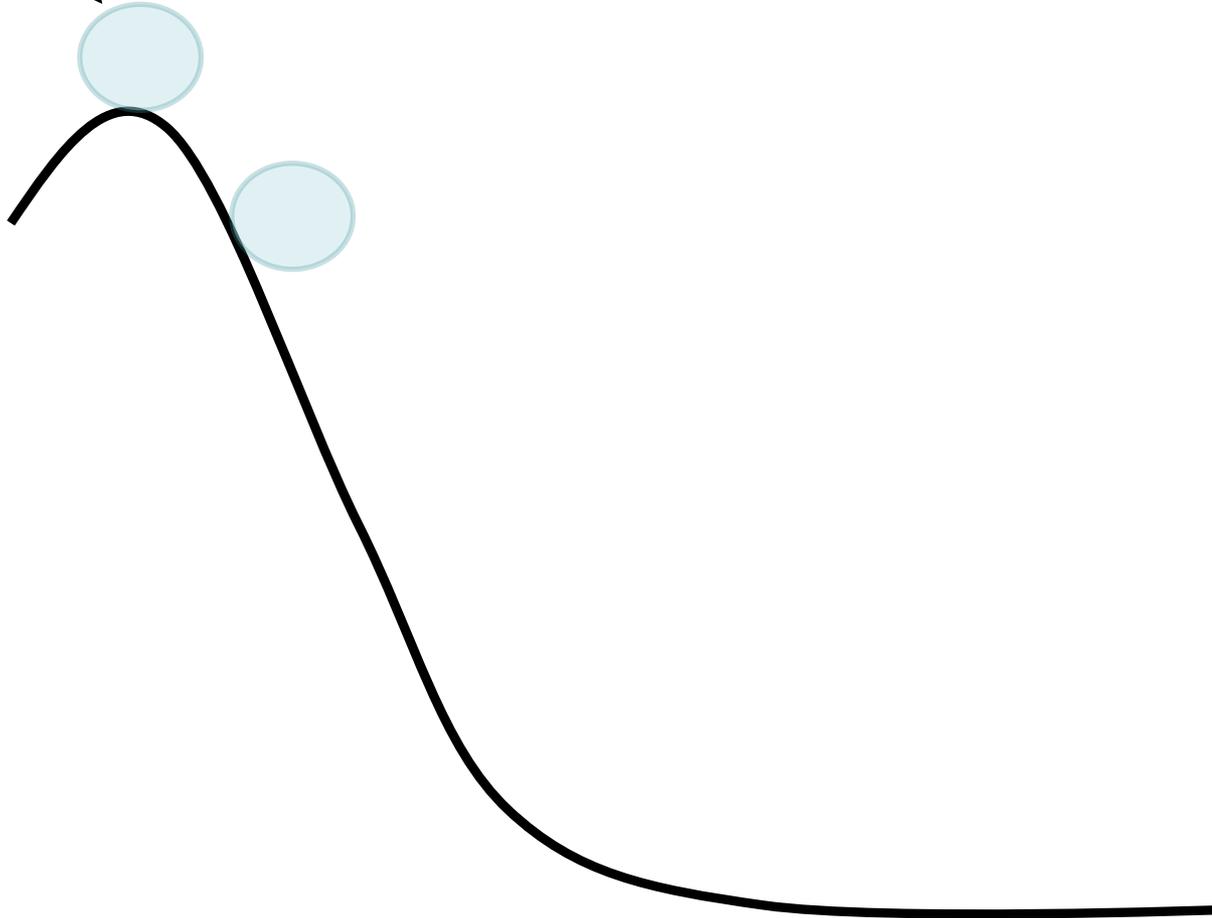
Equilibrio instabile

minima perturbazione del sistema

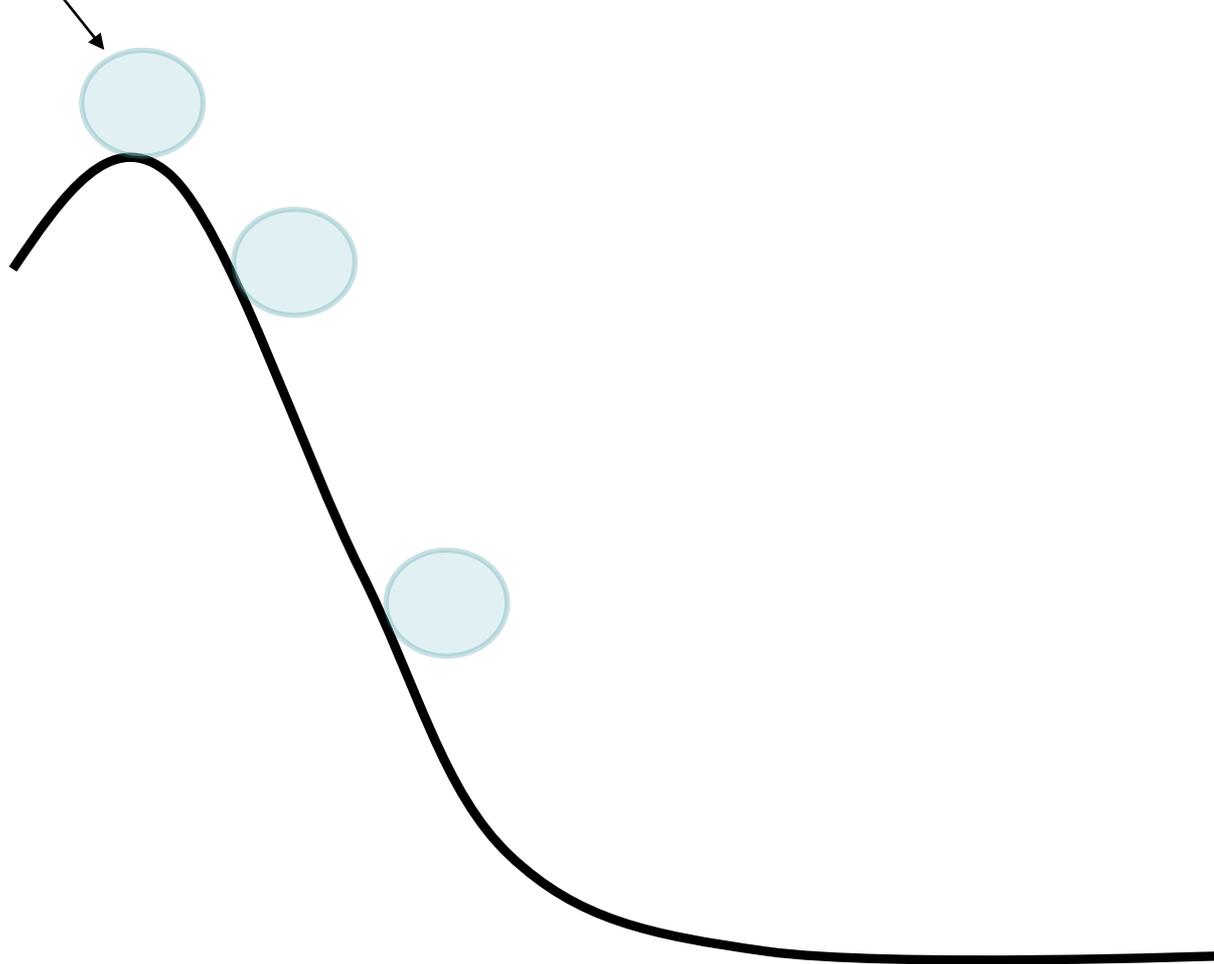
evoluzione / trasformazione del sistema



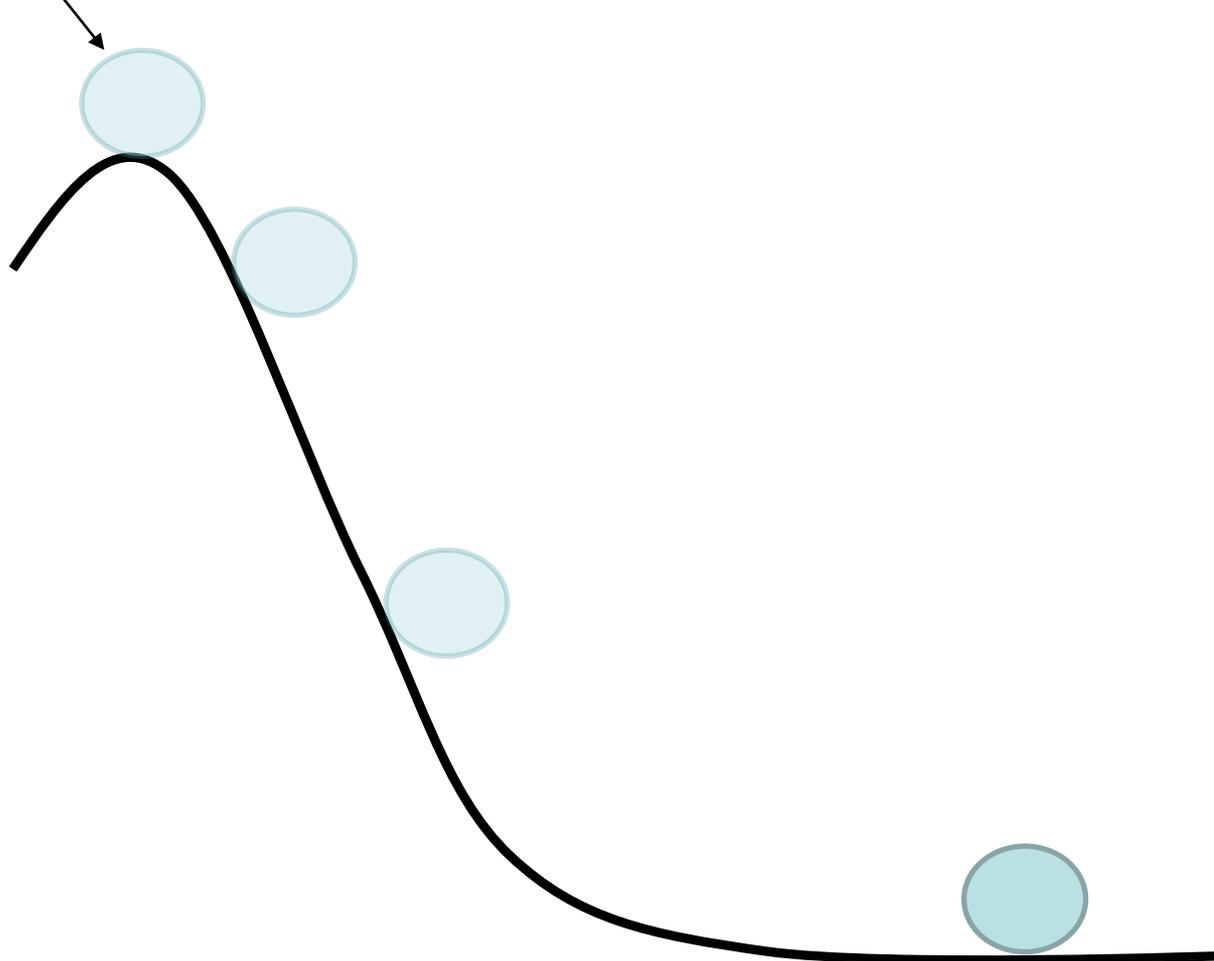
Sistema



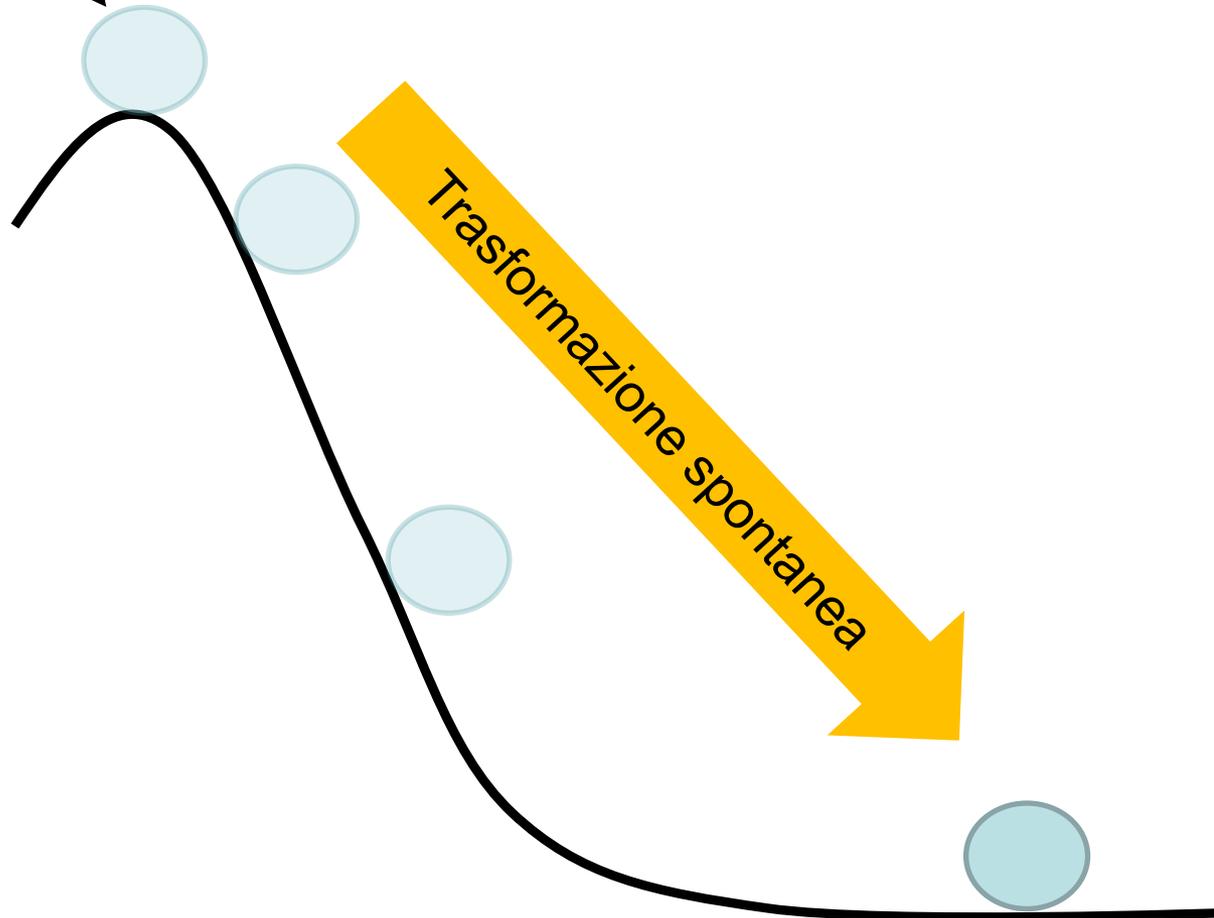
Sistema

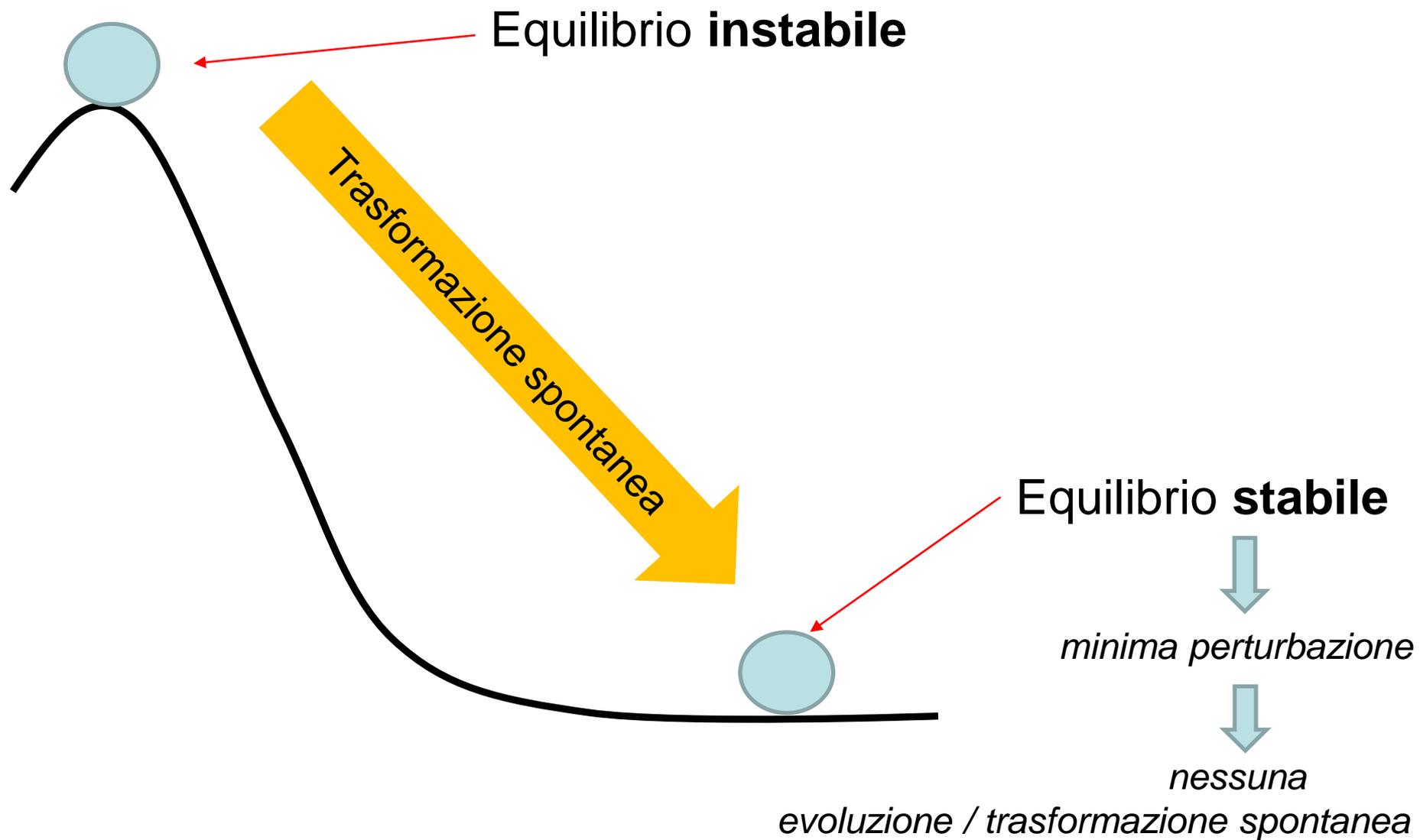


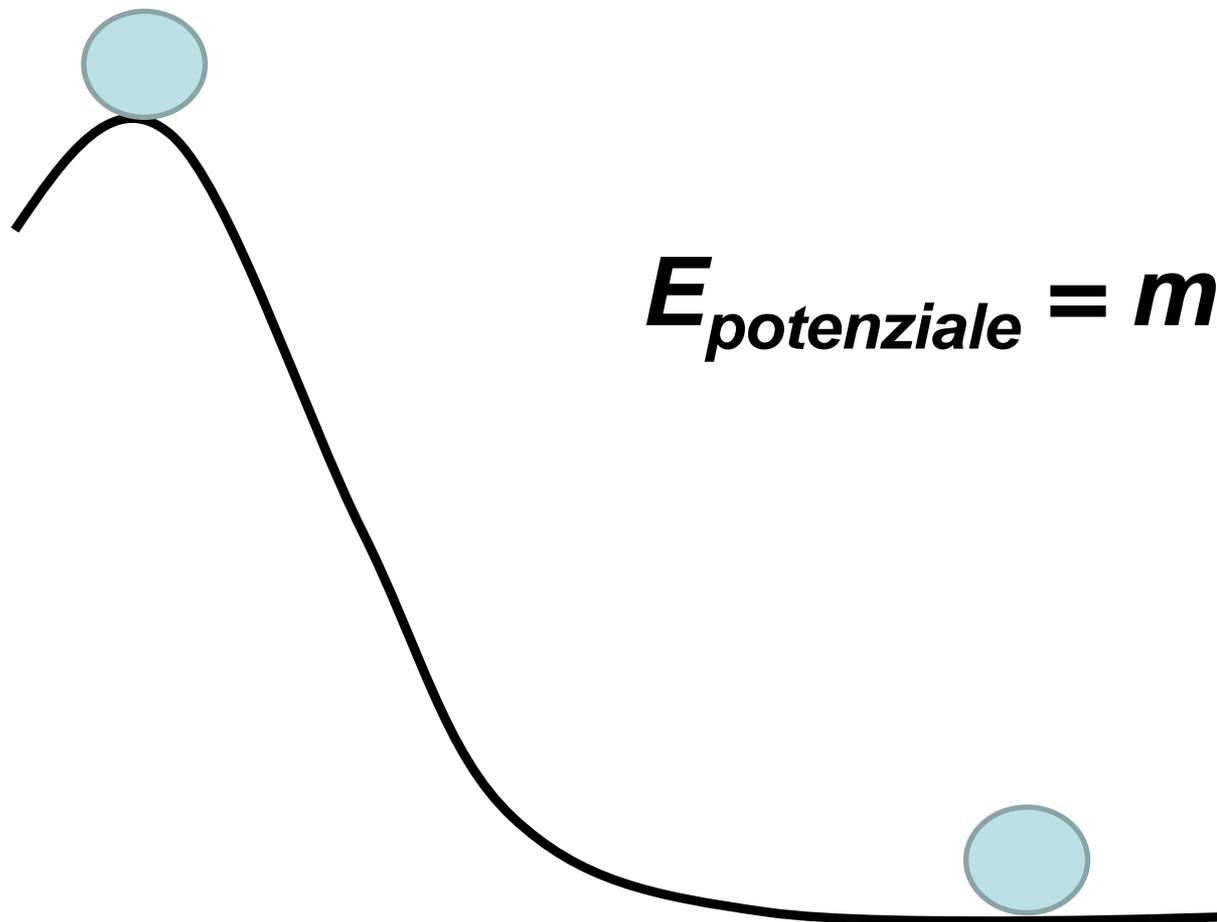
Sistema



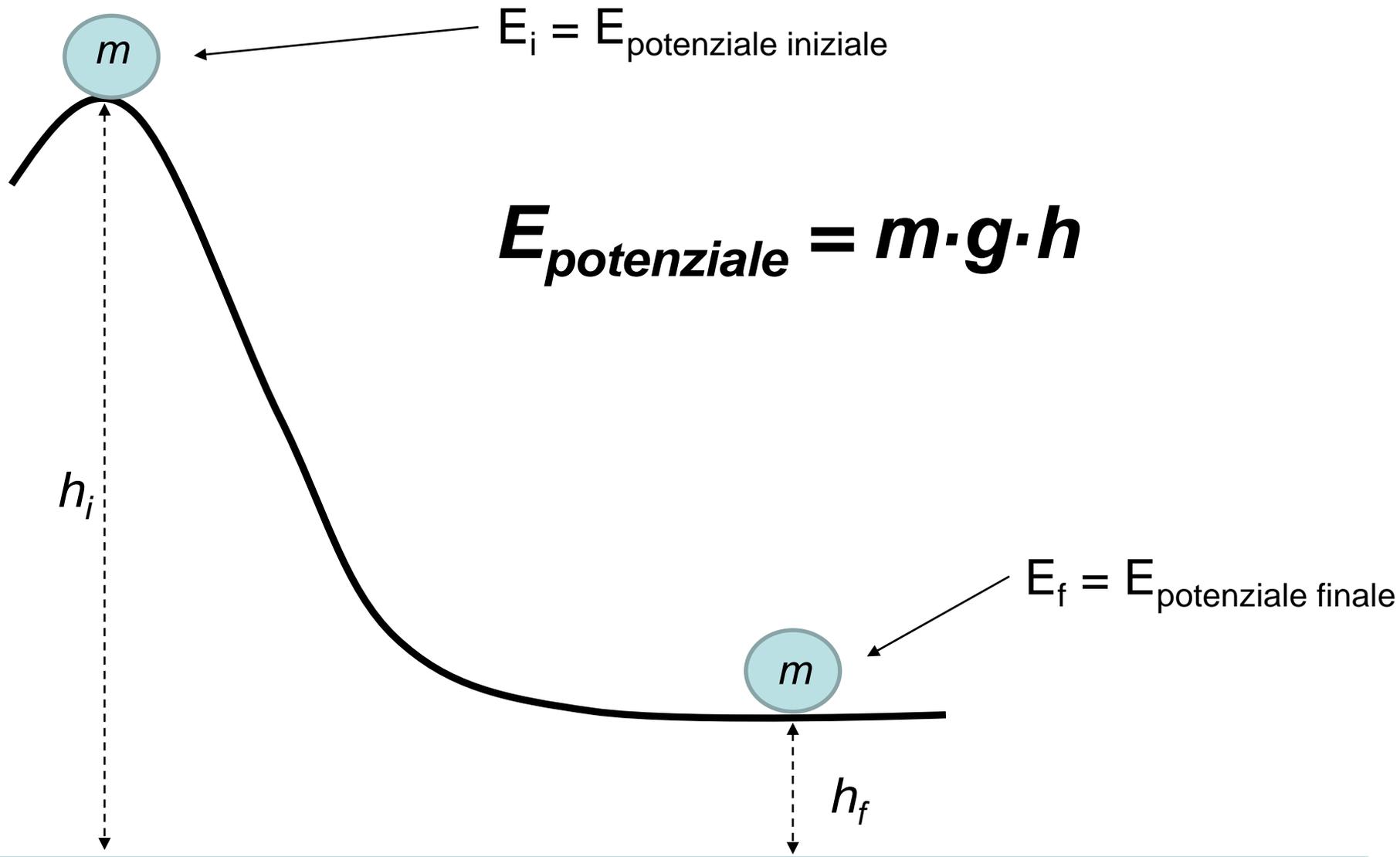
Sistema

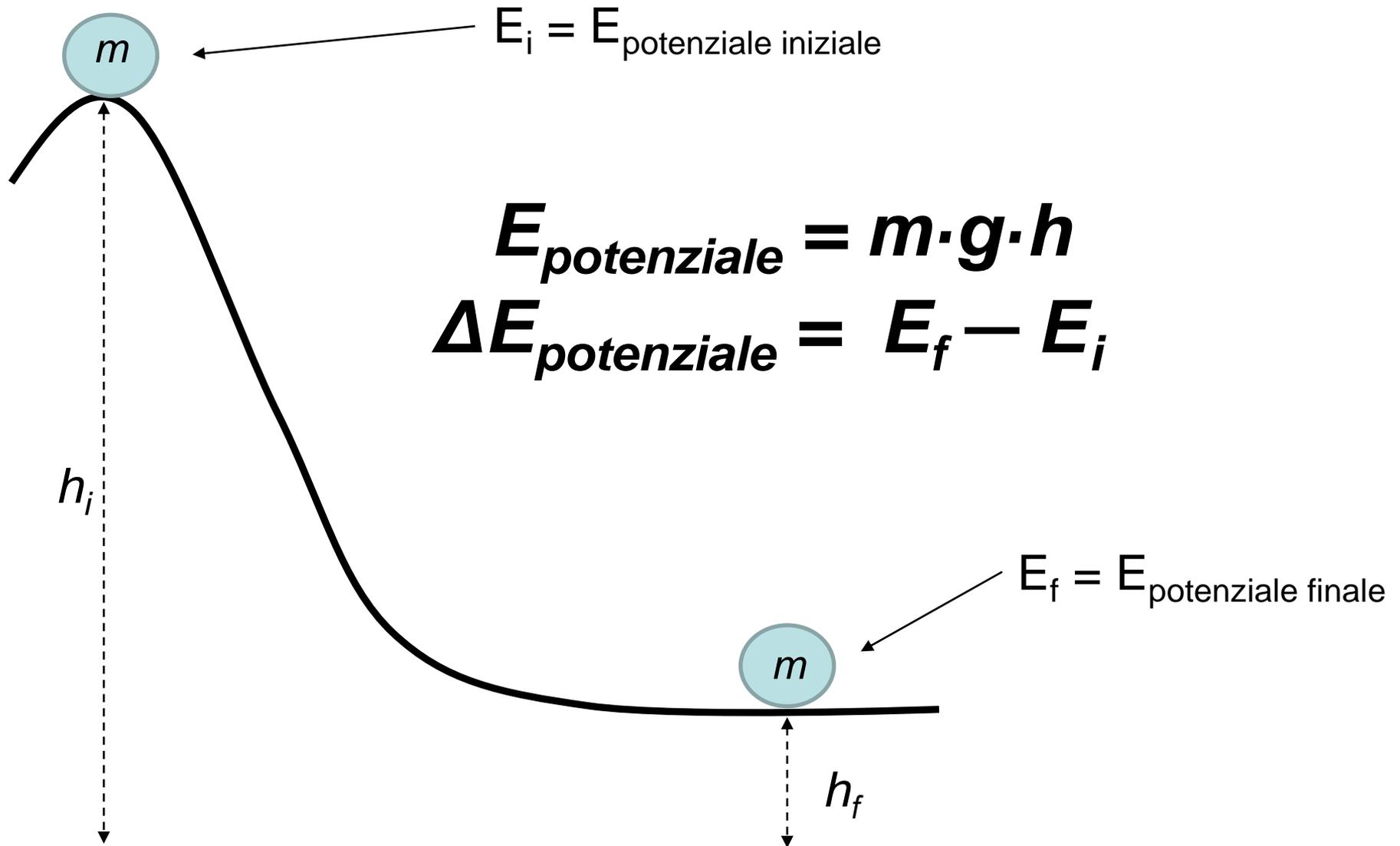


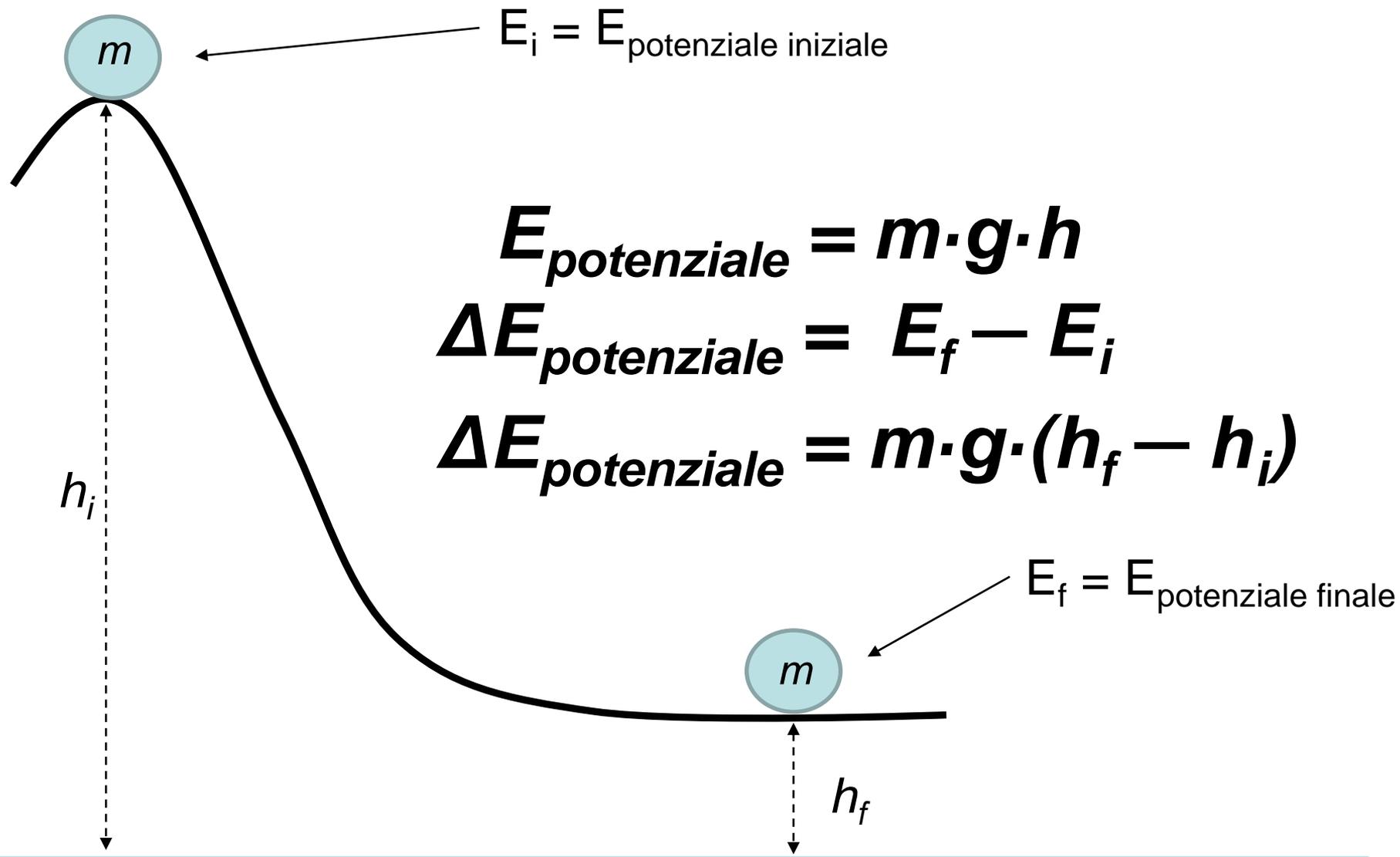


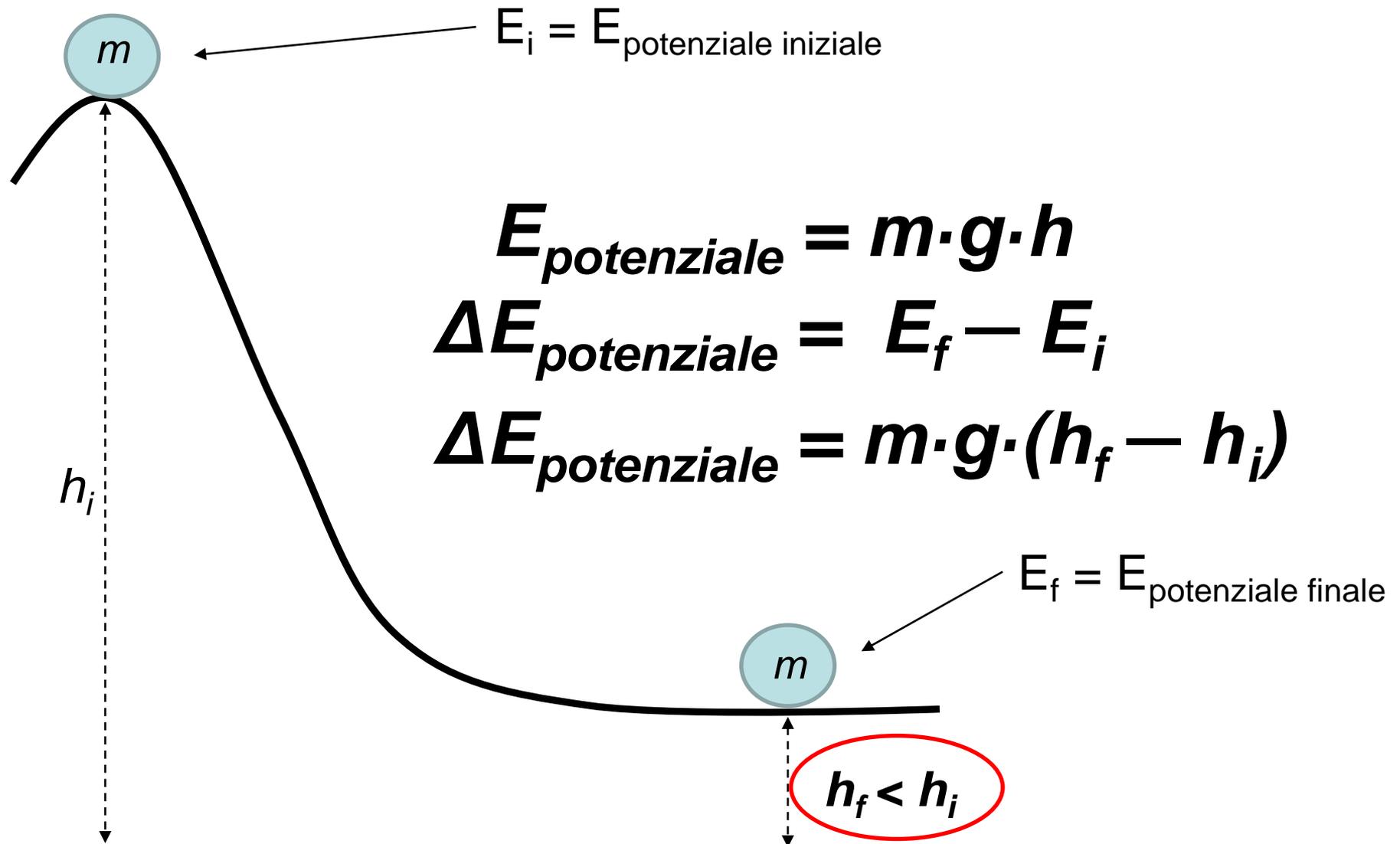


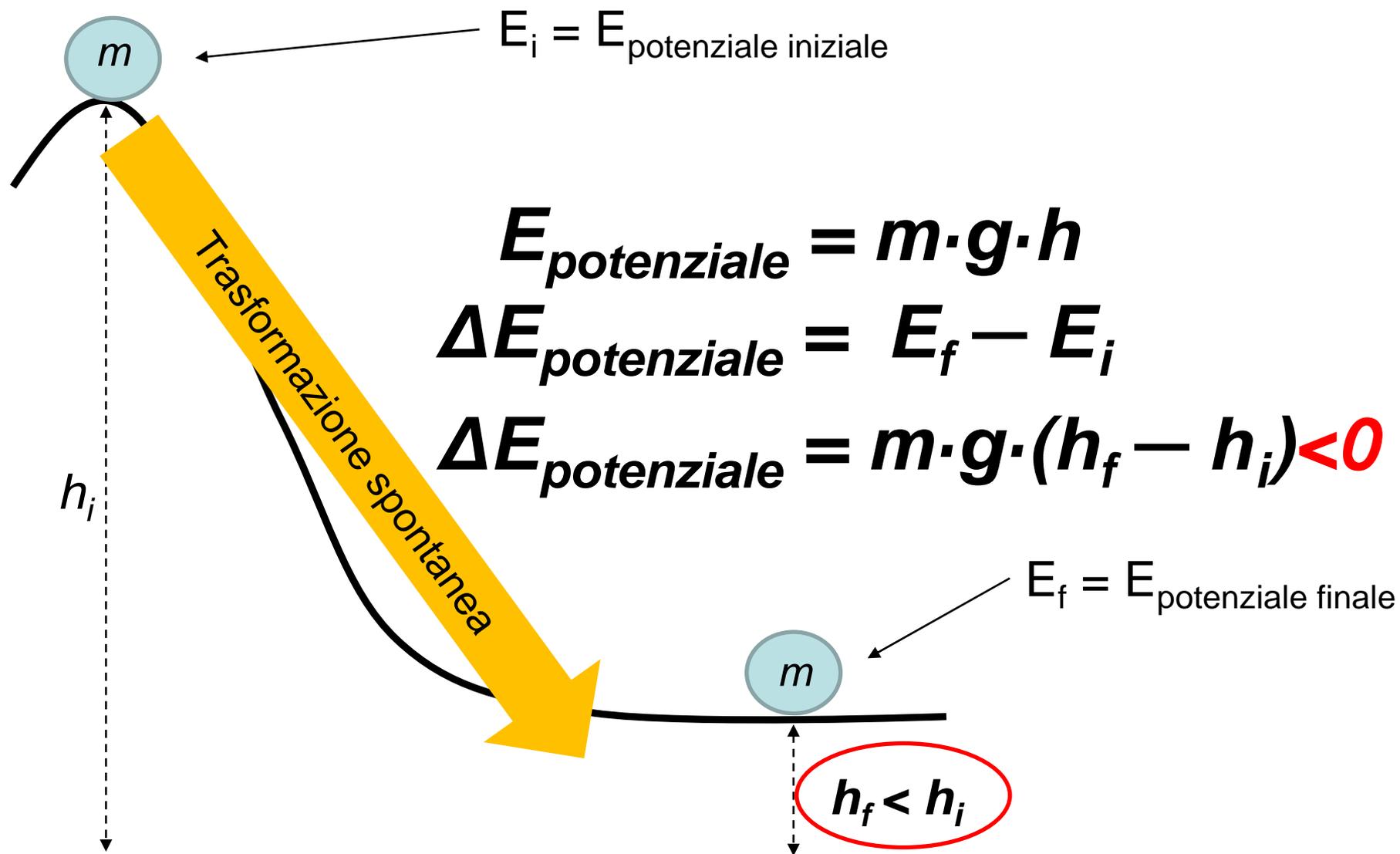
$$E_{\text{potenziale}} = m \cdot g \cdot h$$











Caso 1

Caso 2

Stato
iniziale

$$\Delta E_{\text{potenziale}} = m \cdot g \cdot (h_f - h_i)$$

$\Delta E_{\text{potenziale}}$ è indipendente dalla pendenza
(per entrambi i 2 casi si ha la
stessa variazione di E potenziale)

Stato finale

Stato finale

Caso 1

Caso 2

Stato
iniziale

$$\Delta E_{\text{potenziale}} = m \cdot g \cdot (h_f - h_i)$$

$\Delta E_{\text{potenziale}}$ è indipendente dalla pendenza
(per entrambi i 2 casi si ha la
stessa variazione di E potenziale)

$\Delta E_{\text{potenziale}}$ è una **funzione di stato**,
cioè le variazioni dell' E potenziale dipendono
solo dallo **stato iniziale** e **finale**.

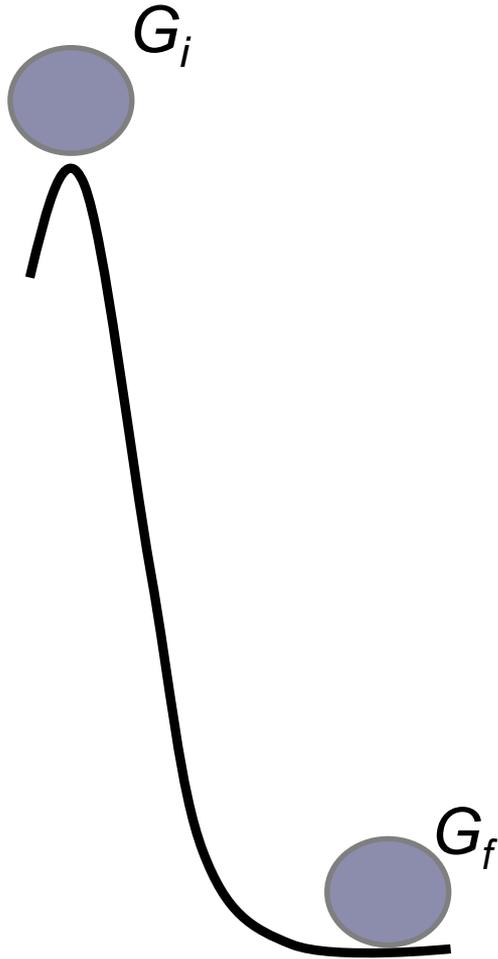
Stato finale

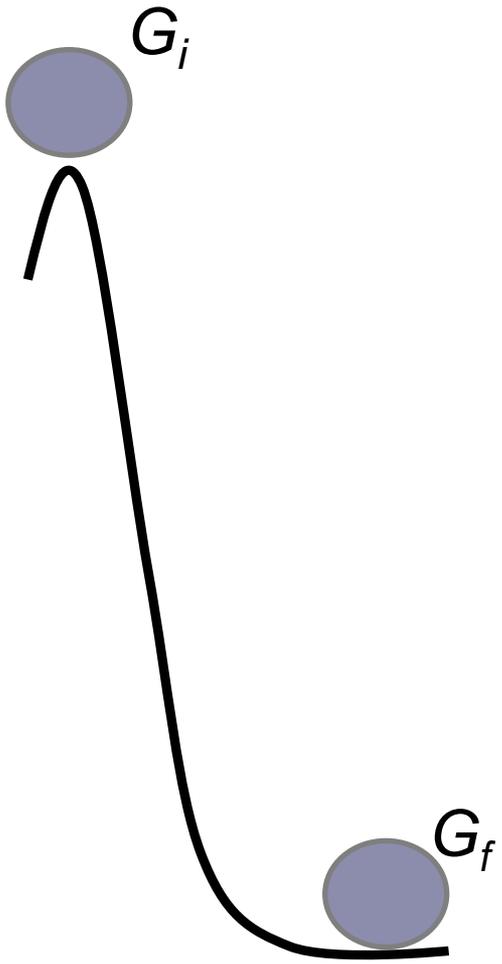
Stato finale

$G = \textit{Energia libera (di Gibbs)}$

a Pressione e Temperatura costante

$$G_{\text{ sistema }} = H_{\text{ sistema }} - T \cdot S_{\text{ sistema }}$$





a Pressione e Temperatura costante

$$G_{\text{ sistema }} = H_{\text{ sistema }} - T \cdot S_{\text{ sistema }}$$

Entalpia [J]

Temperatura [K]
(→ sempre positiva)

Entropia [J/K]



a Pressione e Temperatura costante

$$G_{\text{ sistema }} = H_{\text{ sistema }} - T \cdot S_{\text{ sistema }}$$

Entalpia [J]

Temperatura [K]
(→ sempre positiva)

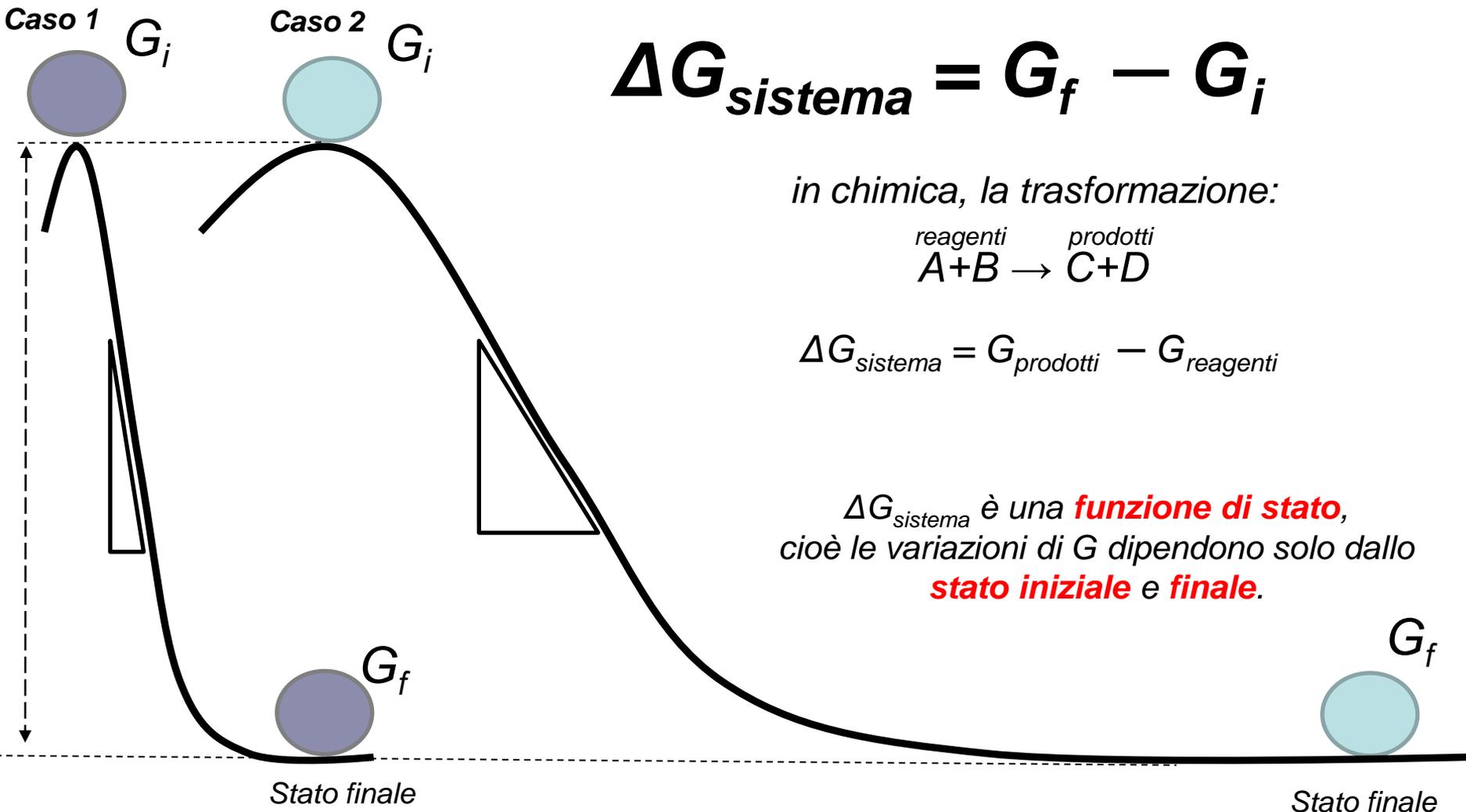
Entropia [J/K]

Lavoro termodinamico + Energia interna

P · Volume

Energia traslazionale, rotaz., e vibraz. delle molecole
 +
 Energia posseduta dagli elettroni
 +
 Energia termica
 +
 Energia di «punto zero»

Grado di disordine presente in un sistema qualsiasi



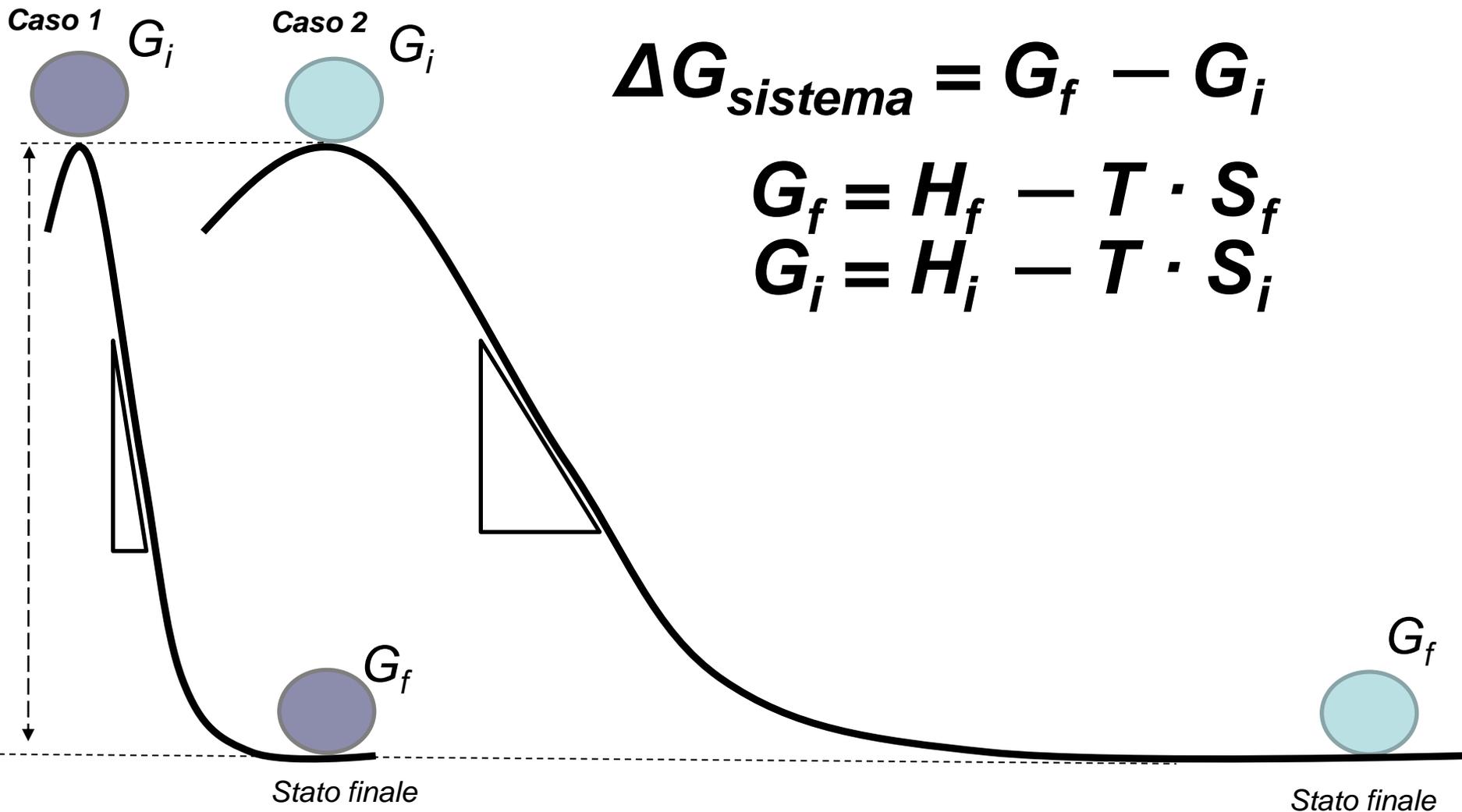
$$\Delta G_{\text{ sistema }} = G_f - G_i$$

in chimica, la trasformazione:



$$\Delta G_{\text{ sistema }} = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}}$$

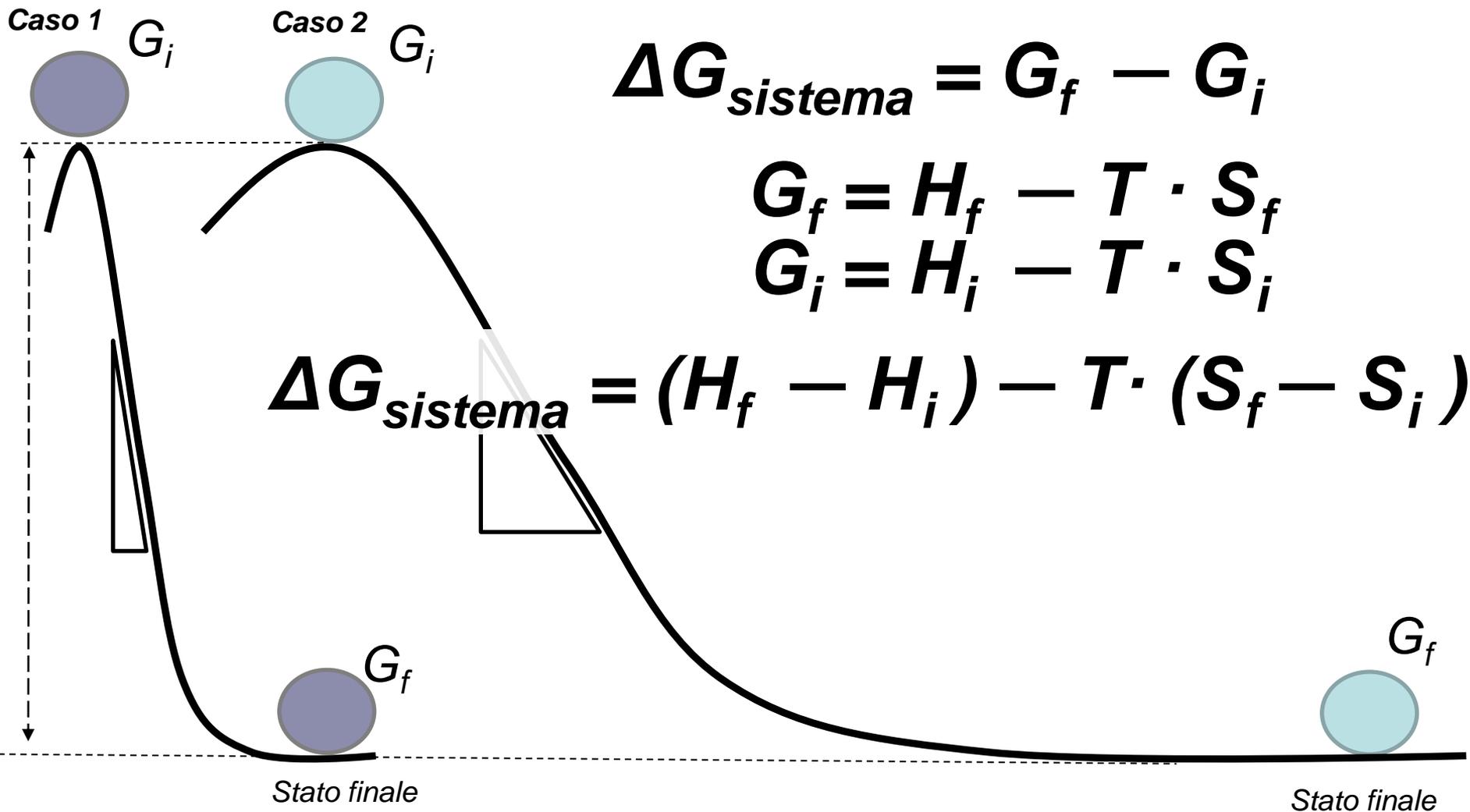
$\Delta G_{\text{ sistema }}$ è una **funzione di stato**,
cioè le variazioni di G dipendono solo dallo
stato iniziale e **finale**.

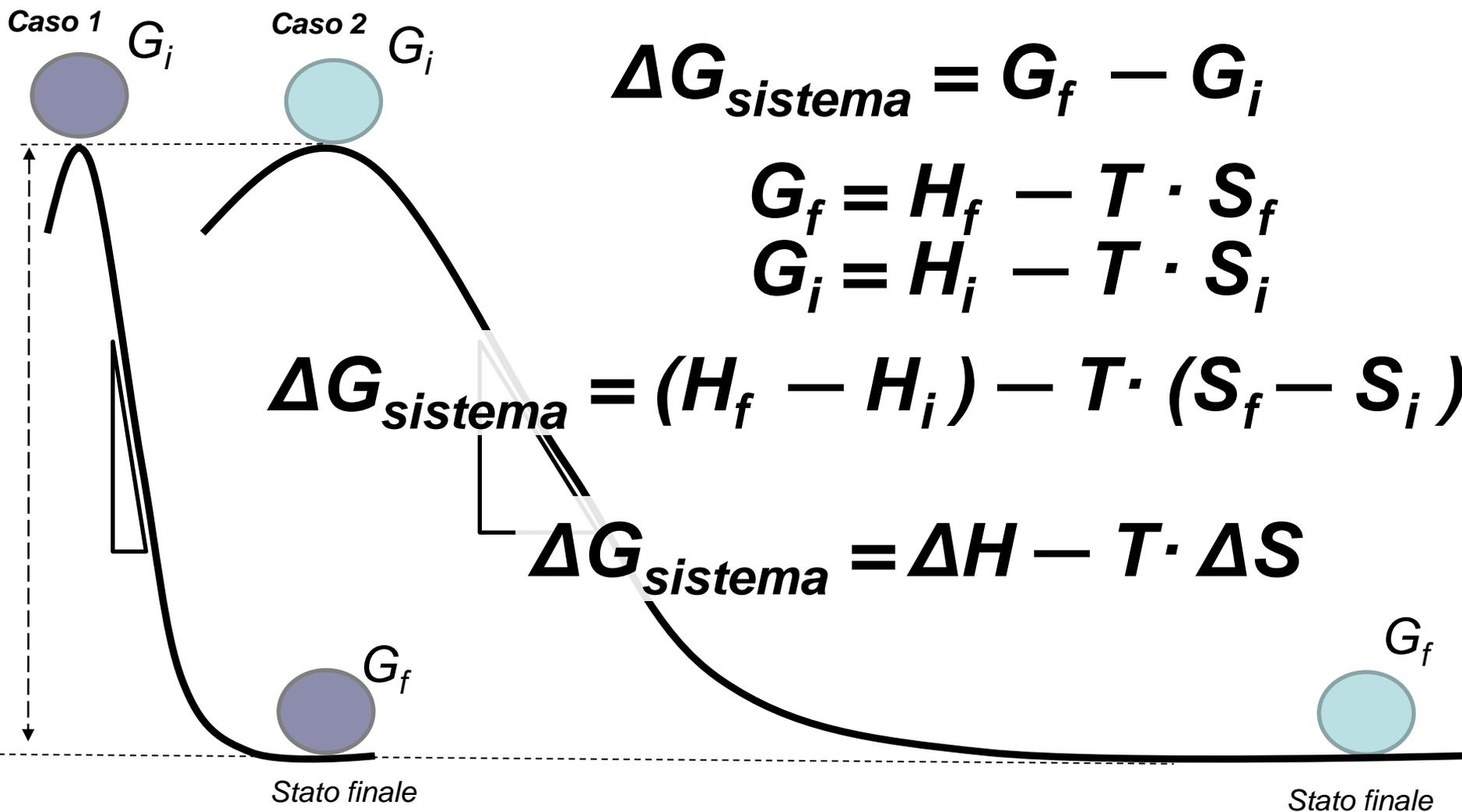


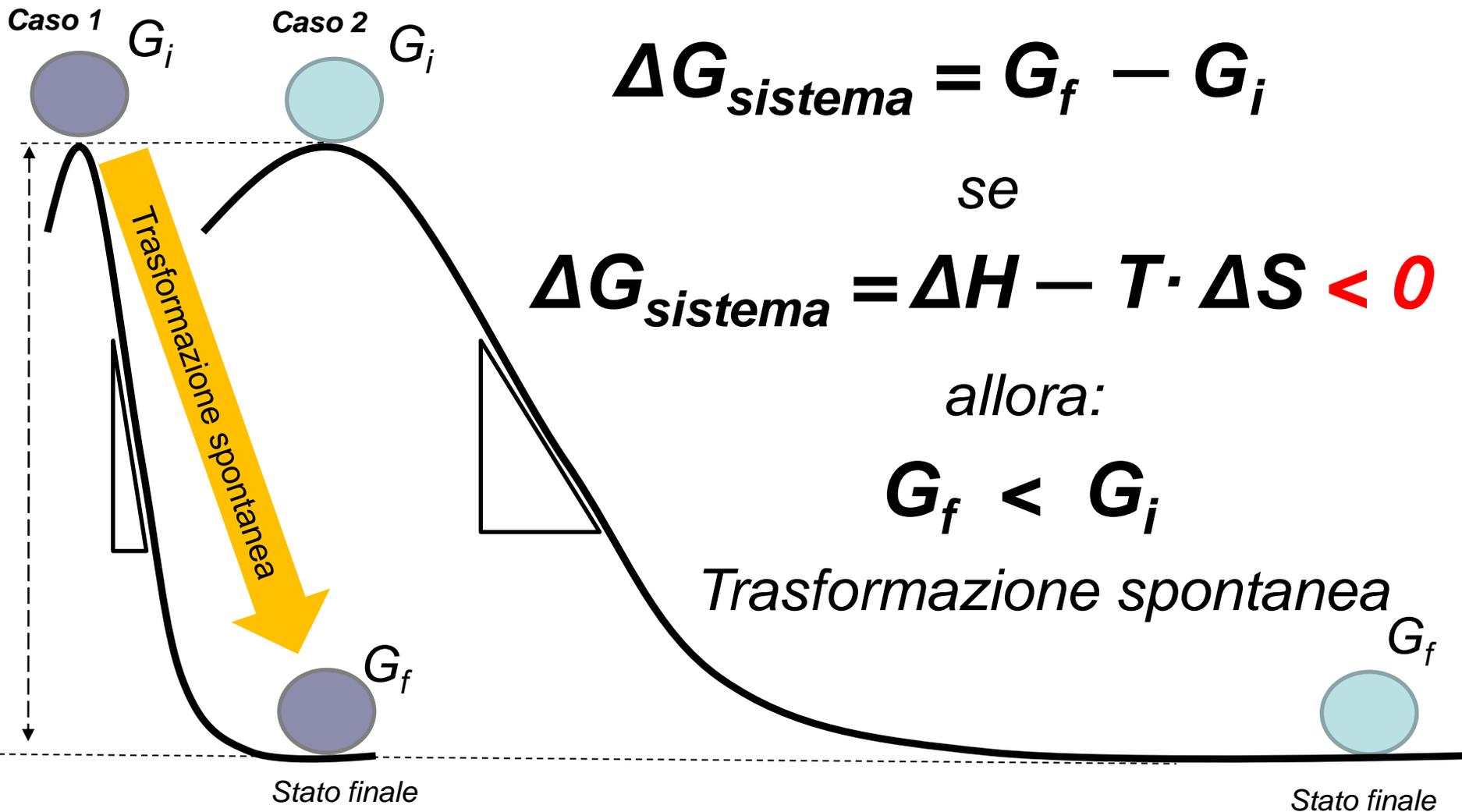
$$\Delta G_{\text{система}} = G_f - G_i$$

$$G_f = H_f - T \cdot S_f$$

$$G_i = H_i - T \cdot S_i$$







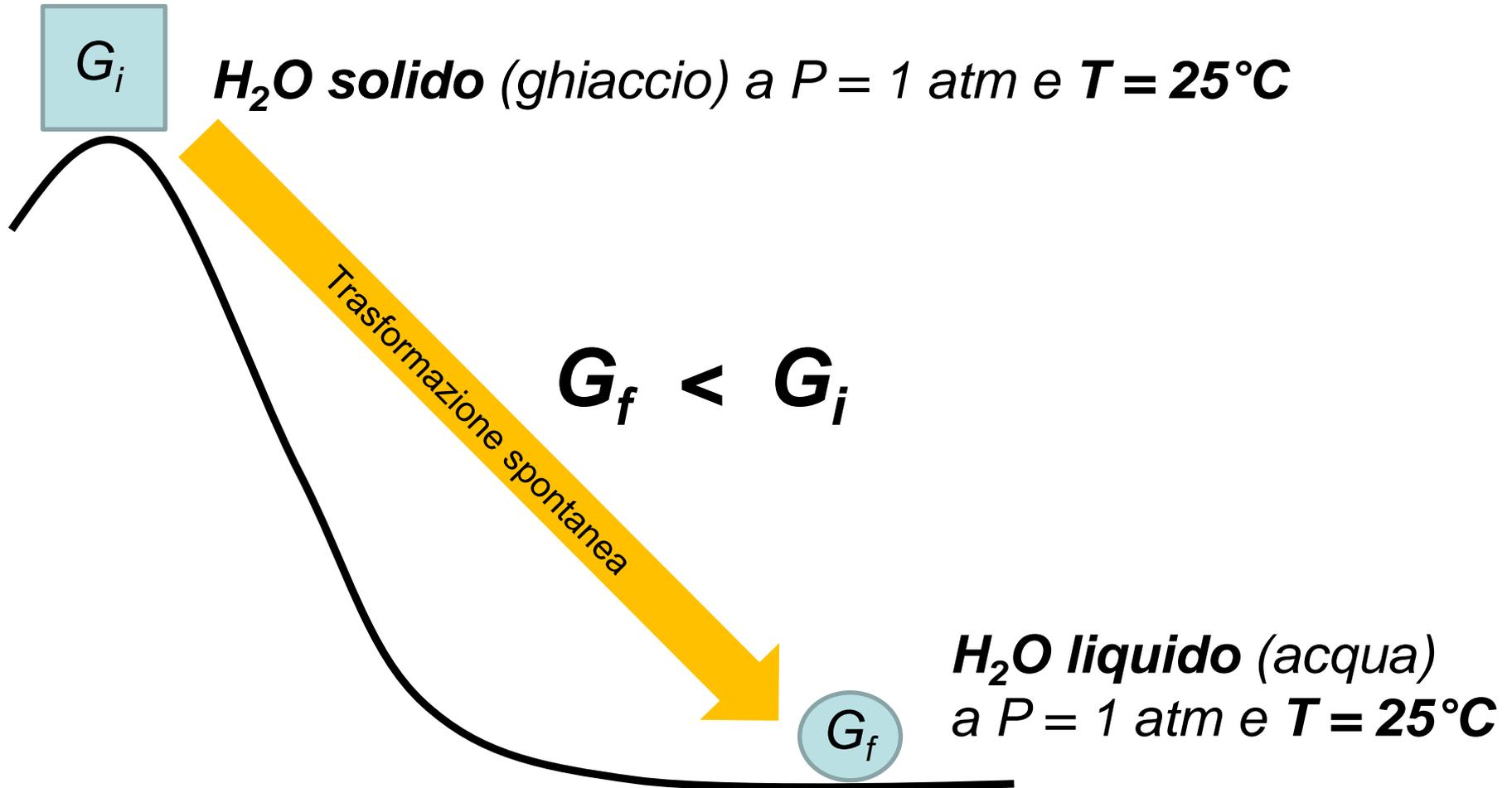
In un qualunque sistema che si trovi in definite condizioni di P e T, ogni trasformazione spontanea è accompagnata da un diminuzione della sua energia libera G

Caso 1

G_i

H₂O solido (ghiaccio) a $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$

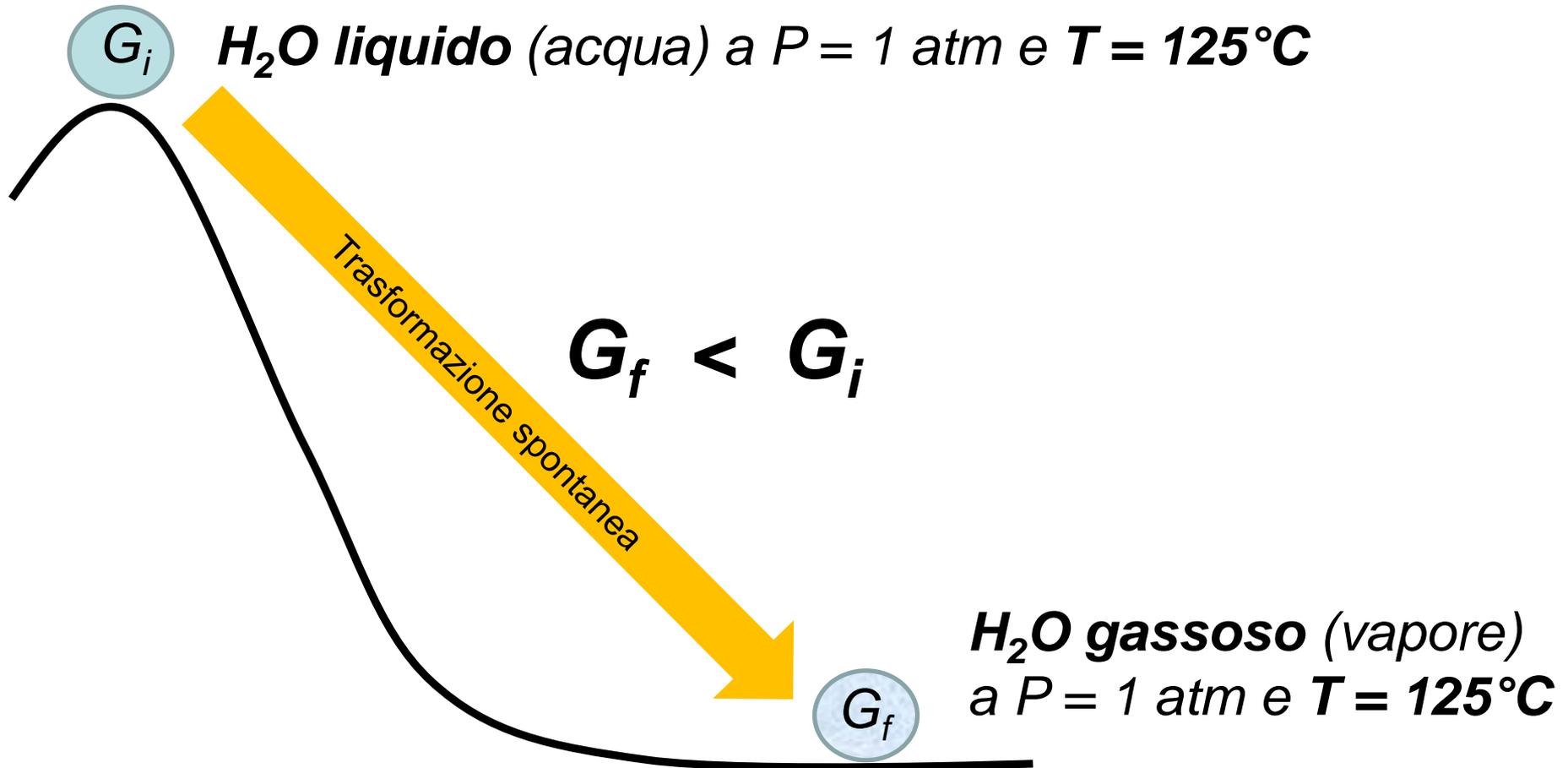
Caso 1



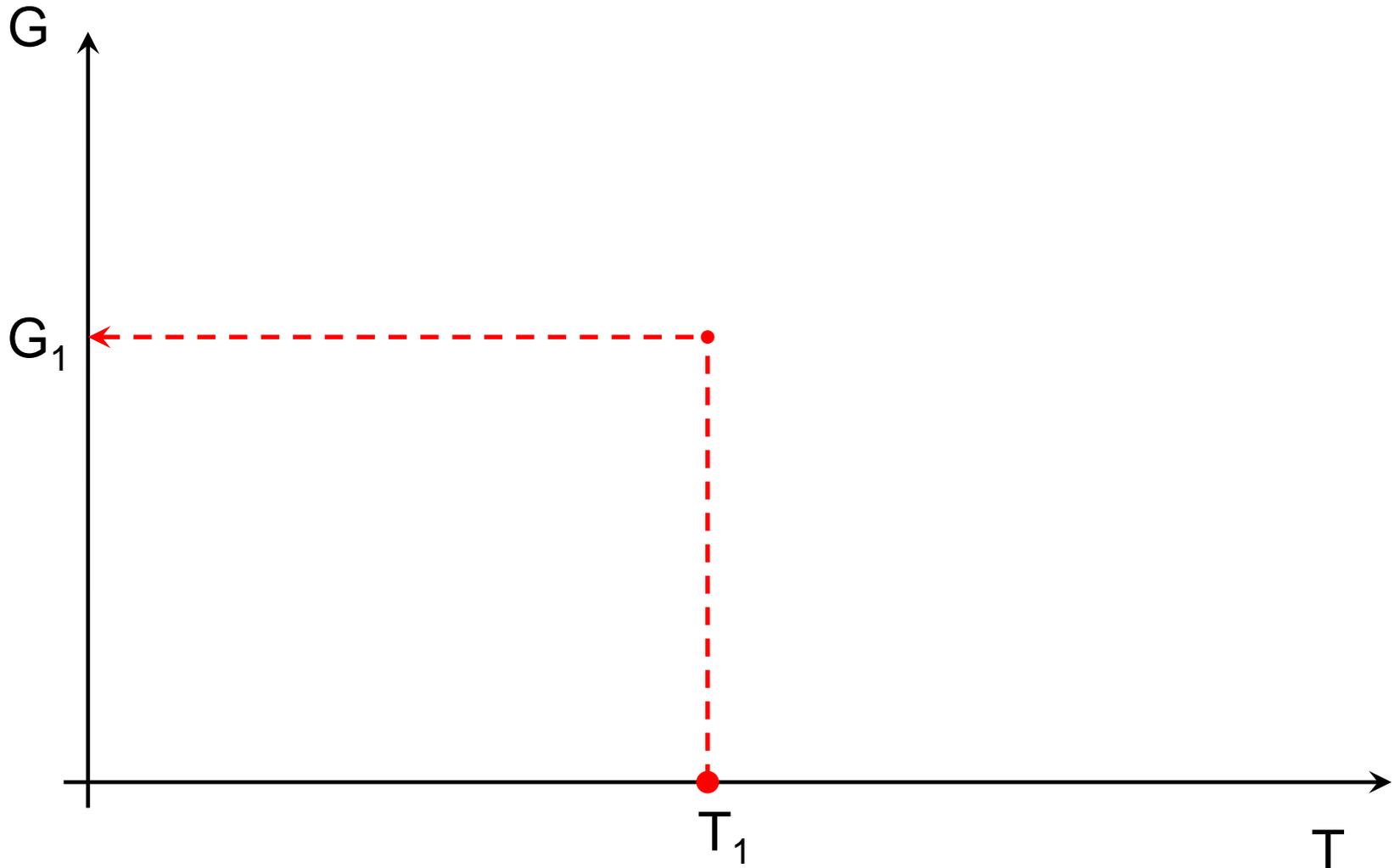
Caso 2

G_i ***H₂O liquido (acqua) a $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 125^\circ\text{C}$***

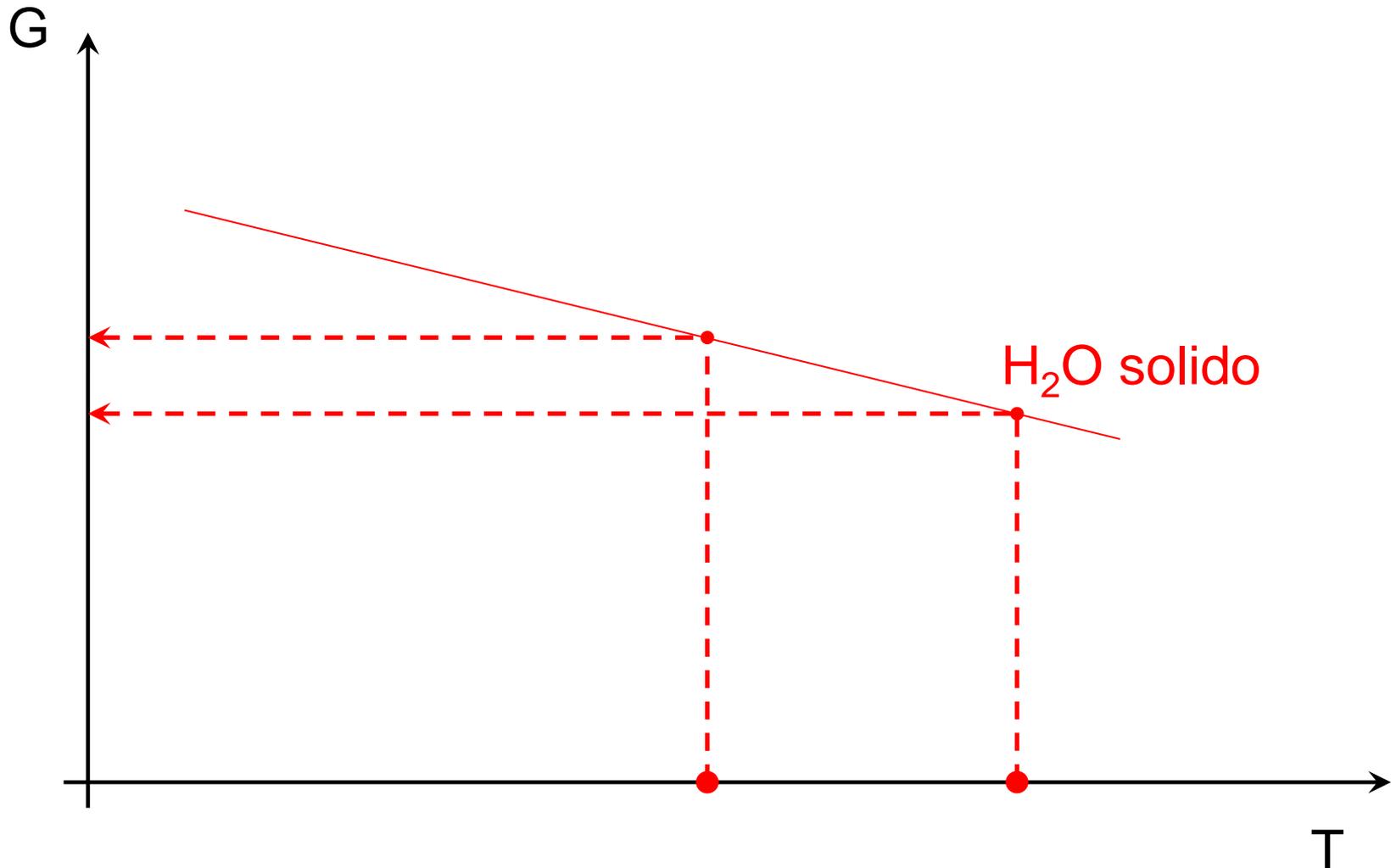
Caso 2



$$G_{\text{система}} = G(\text{chimica, struttura, \dots, } T)$$

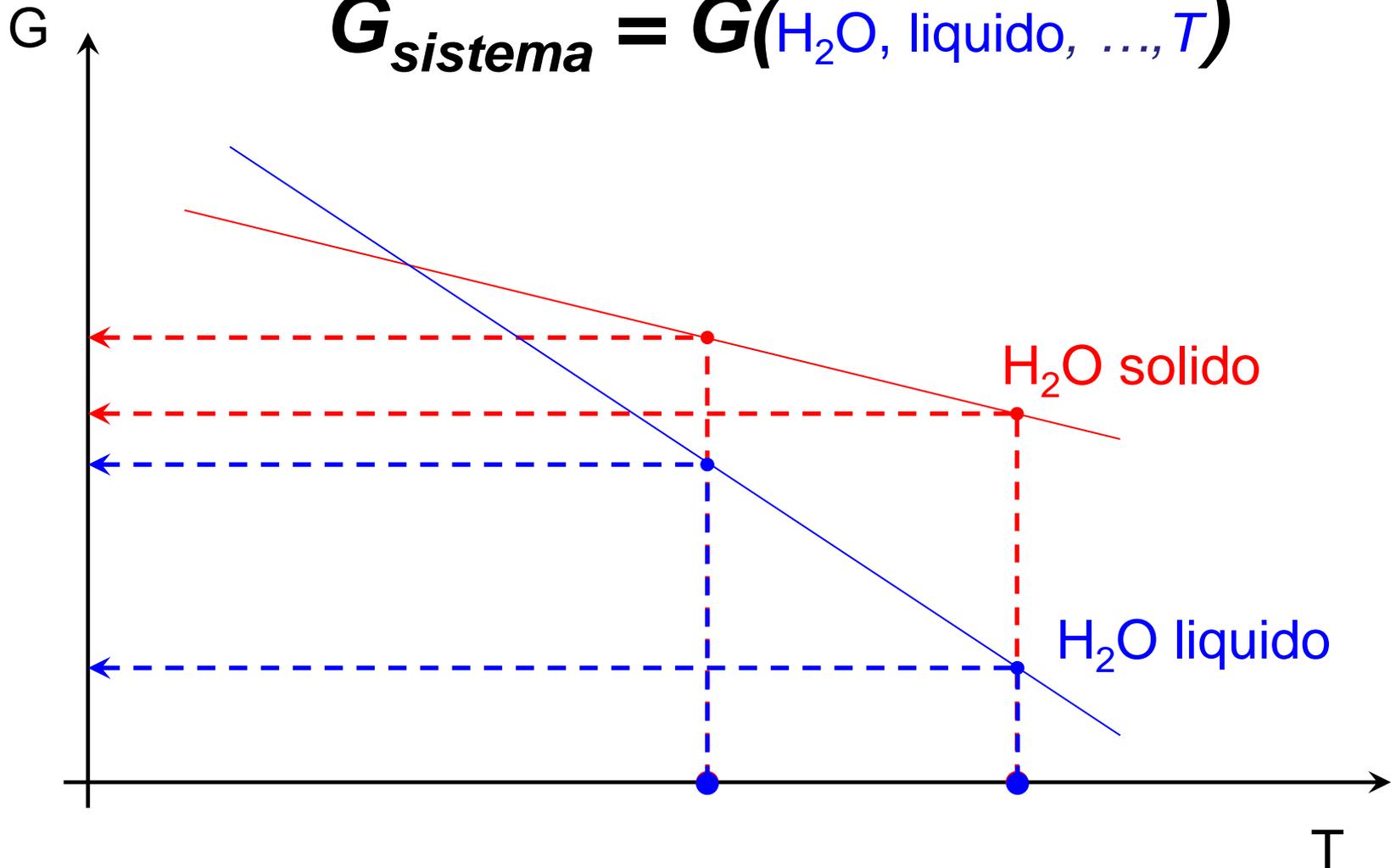


$$G_{\text{система}} = G(\text{H}_2\text{O, solido, } \dots, T)$$



$$G_{\text{система}} = G(\text{H}_2\text{O, solido, } \dots, T)$$

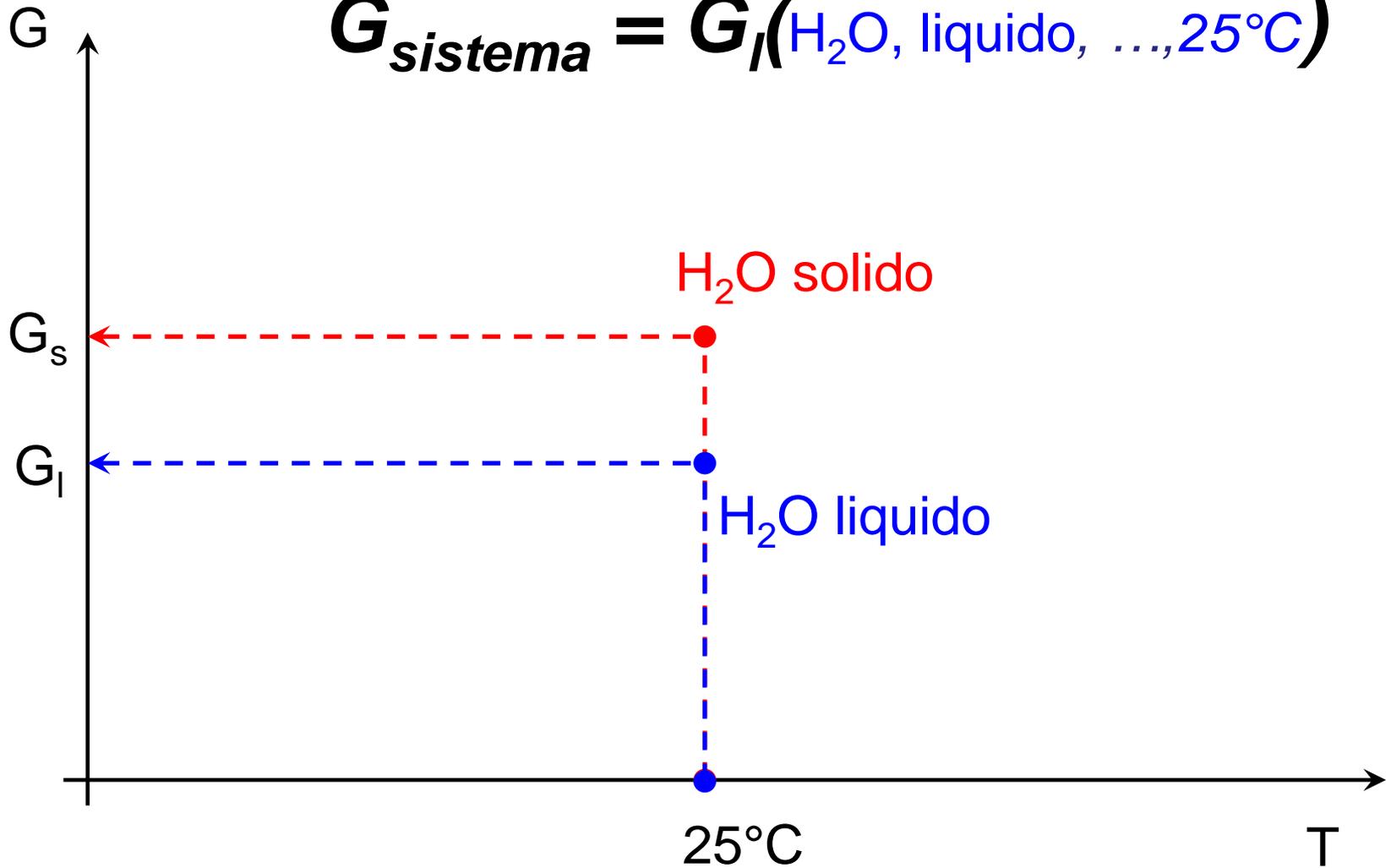
$$G_{\text{система}} = G(\text{H}_2\text{O, liquido, } \dots, T)$$



Caso 1

$$G_{sistema} = G_s(\text{H}_2\text{O, solido, } \dots, 25^\circ\text{C})$$

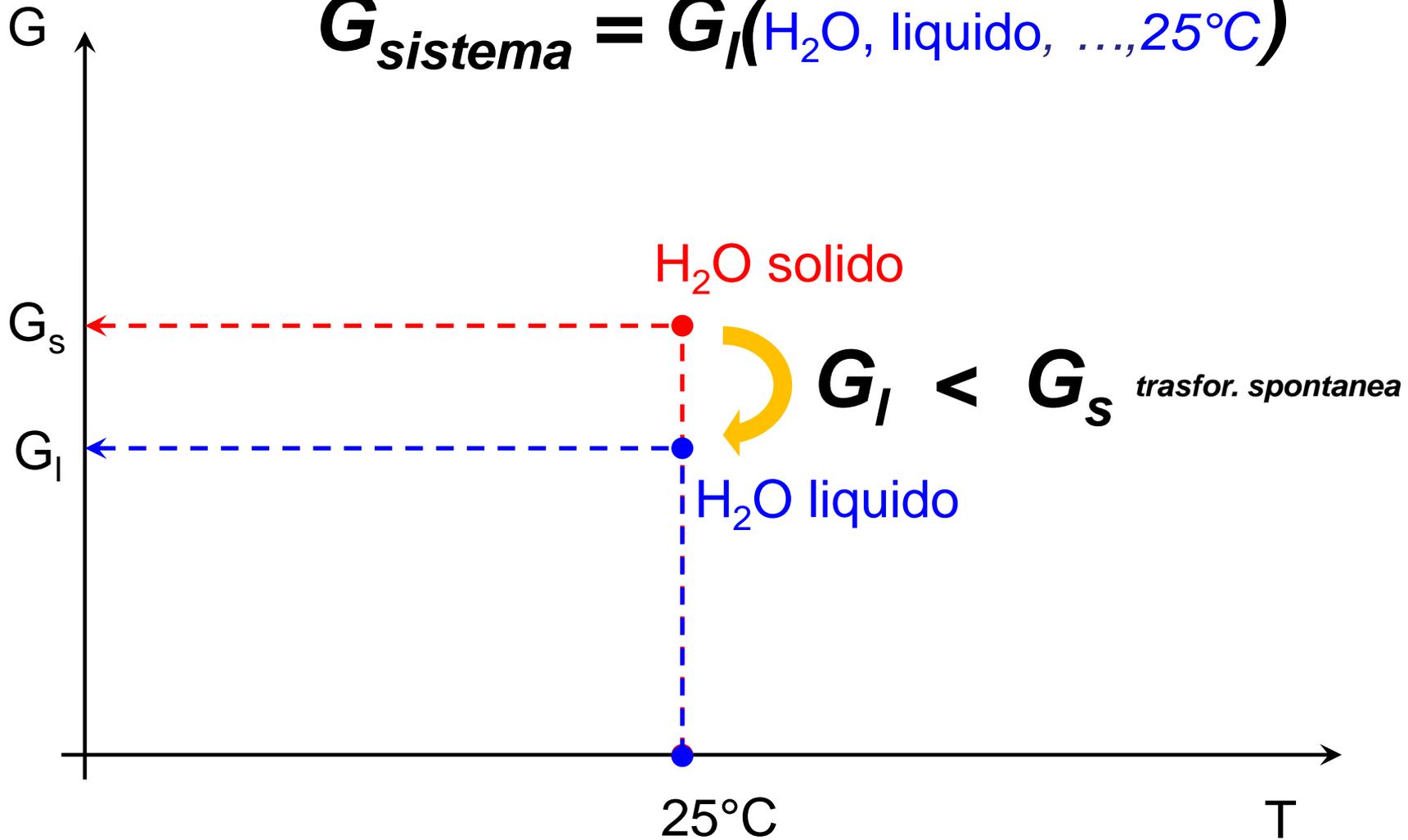
$$G_{sistema} = G_l(\text{H}_2\text{O, liquido, } \dots, 25^\circ\text{C})$$



Caso 1

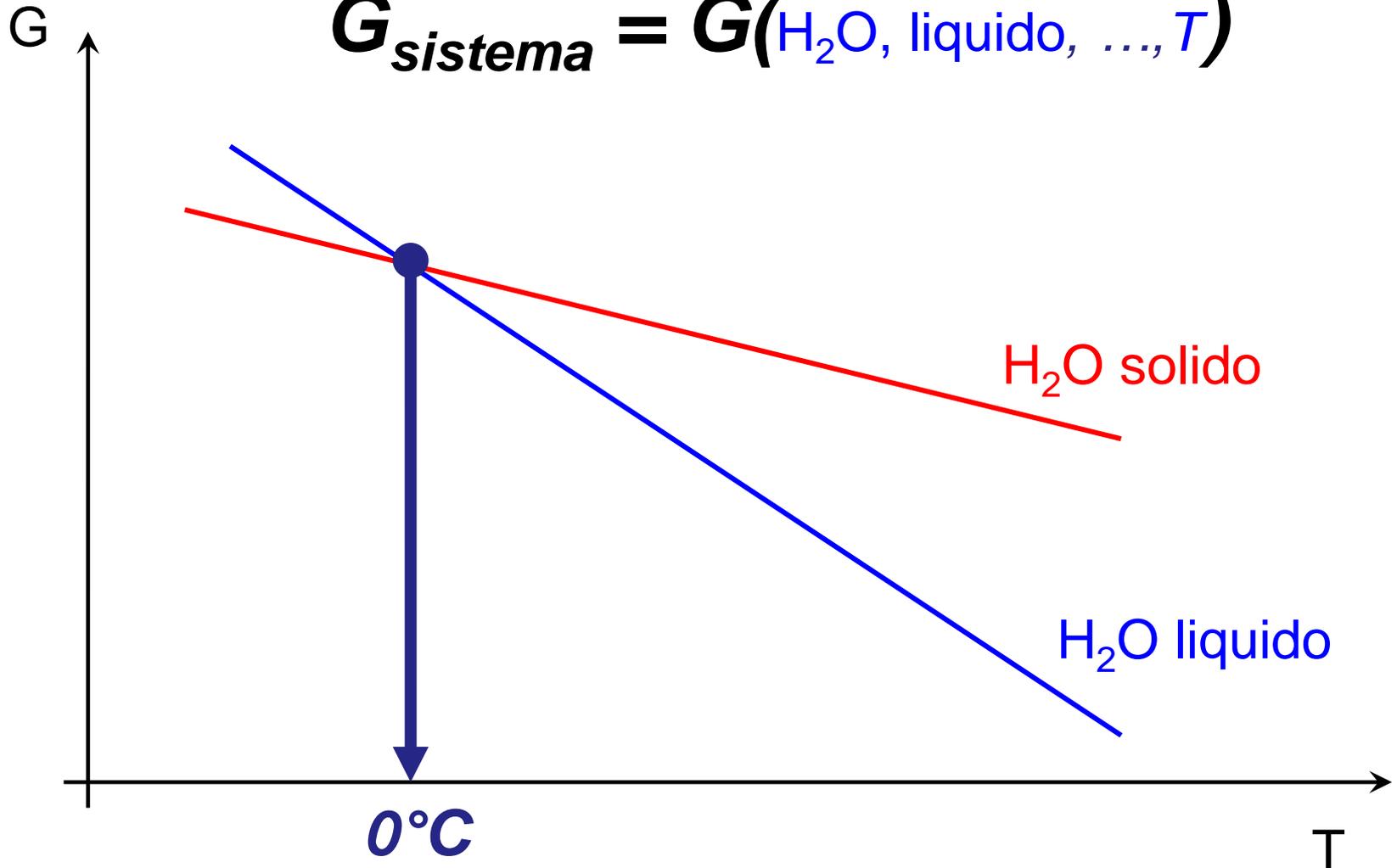
$$G_{\text{система}} = G_s(\text{H}_2\text{O, solido, ..., } 25^\circ\text{C})$$

$$G_{\text{система}} = G_l(\text{H}_2\text{O, liquido, ..., } 25^\circ\text{C})$$



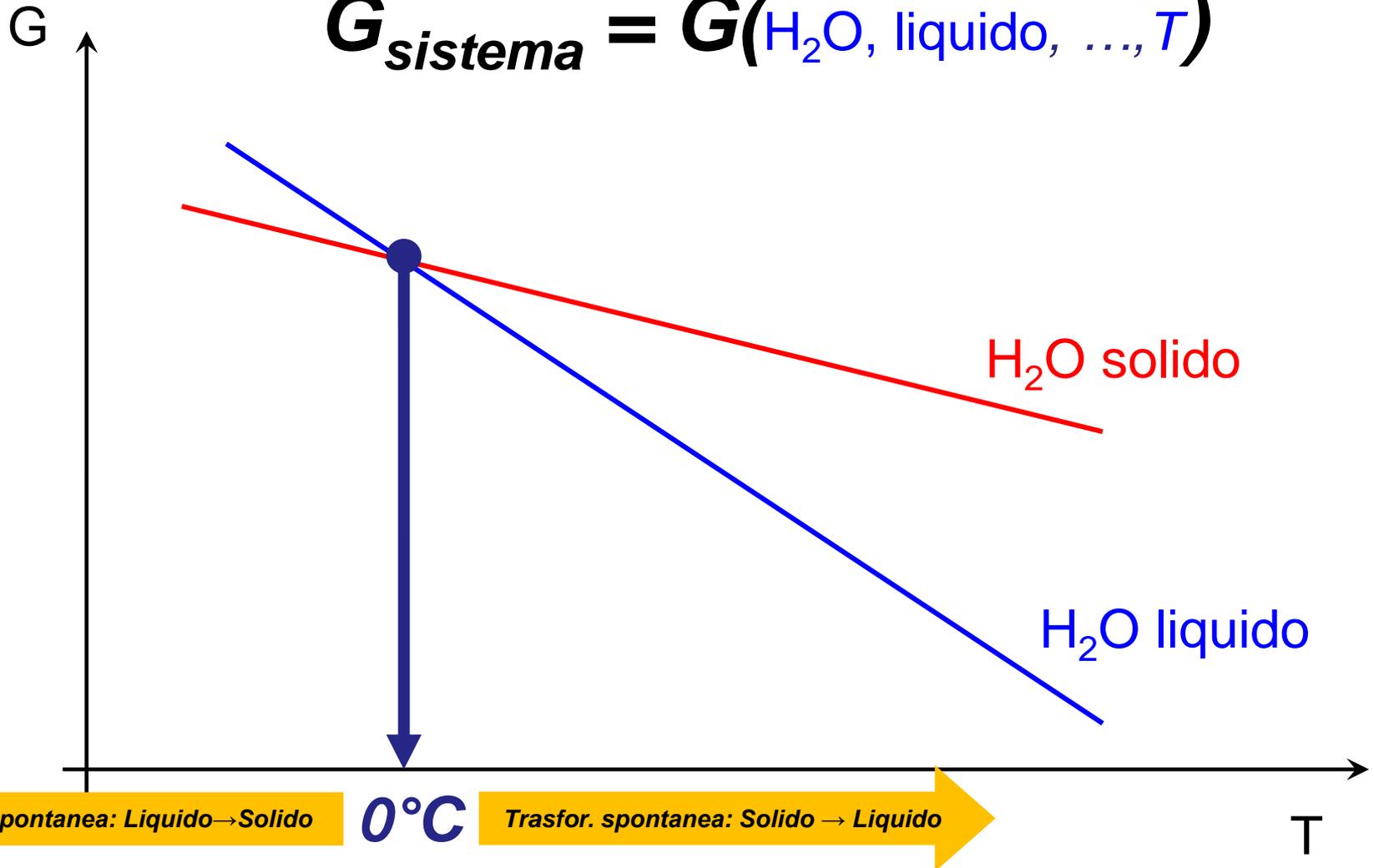
$$G_{\text{система}} = G(\text{H}_2\text{O, solido, } \dots, T)$$

$$G_{\text{система}} = G(\text{H}_2\text{O, liquido, } \dots, T)$$

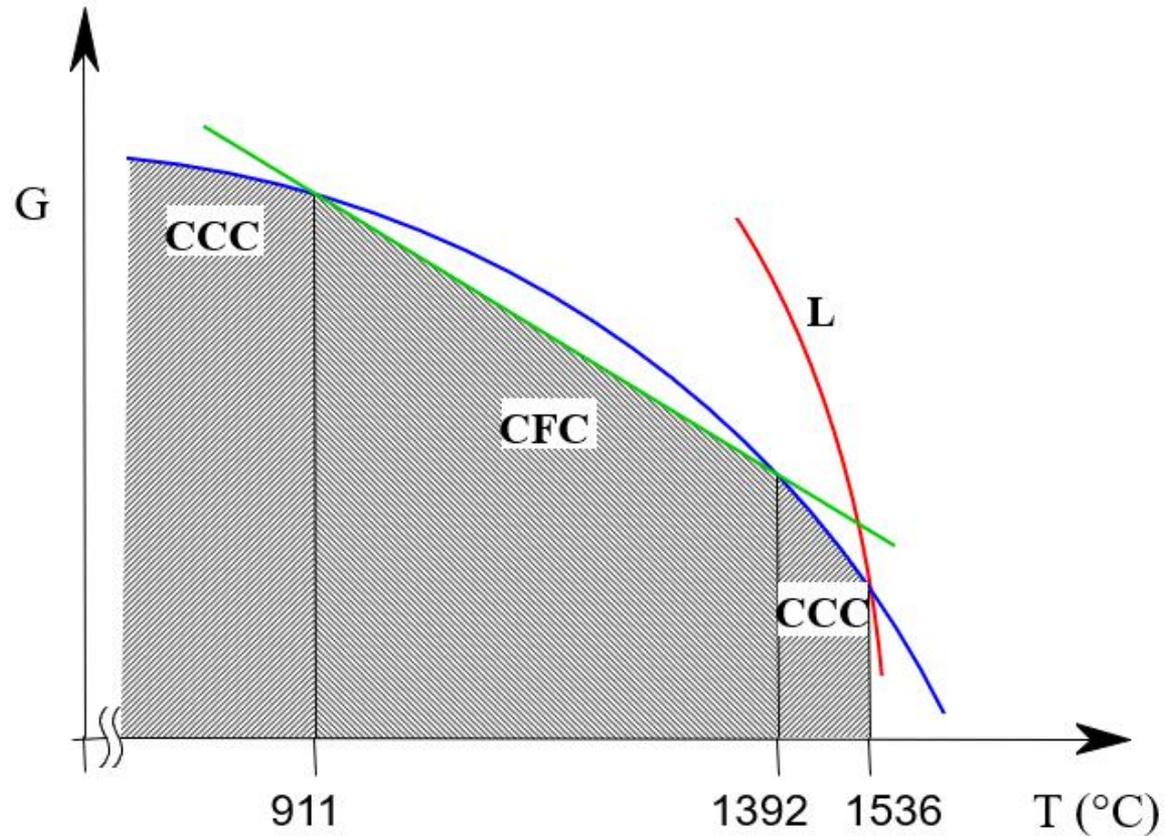


$$G_{\text{система}} = G(\text{H}_2\text{O, solido, } \dots, T)$$

$$G_{\text{система}} = G(\text{H}_2\text{O, liquido, } \dots, T)$$

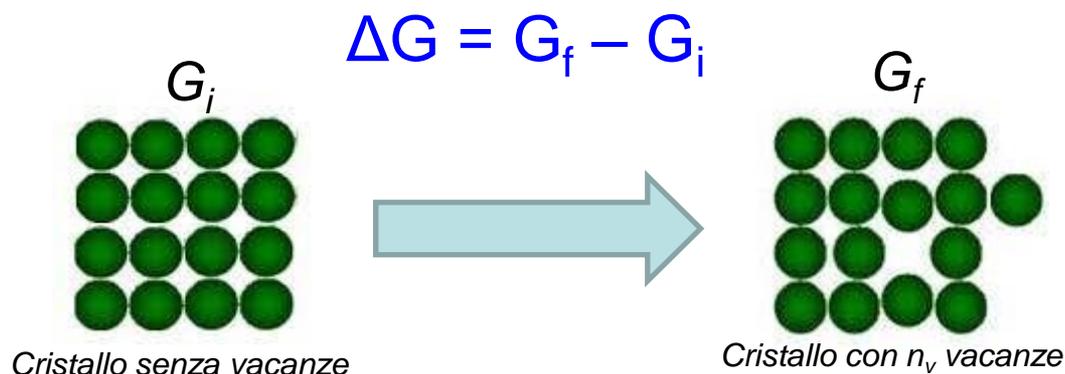


$$G_{\text{systema}} = G(\text{specie chimica, struttura, } \dots, T)$$



LE VACANZE

La variazione di energia libera ΔG per la formazione delle vacanze è data dalla relazione:

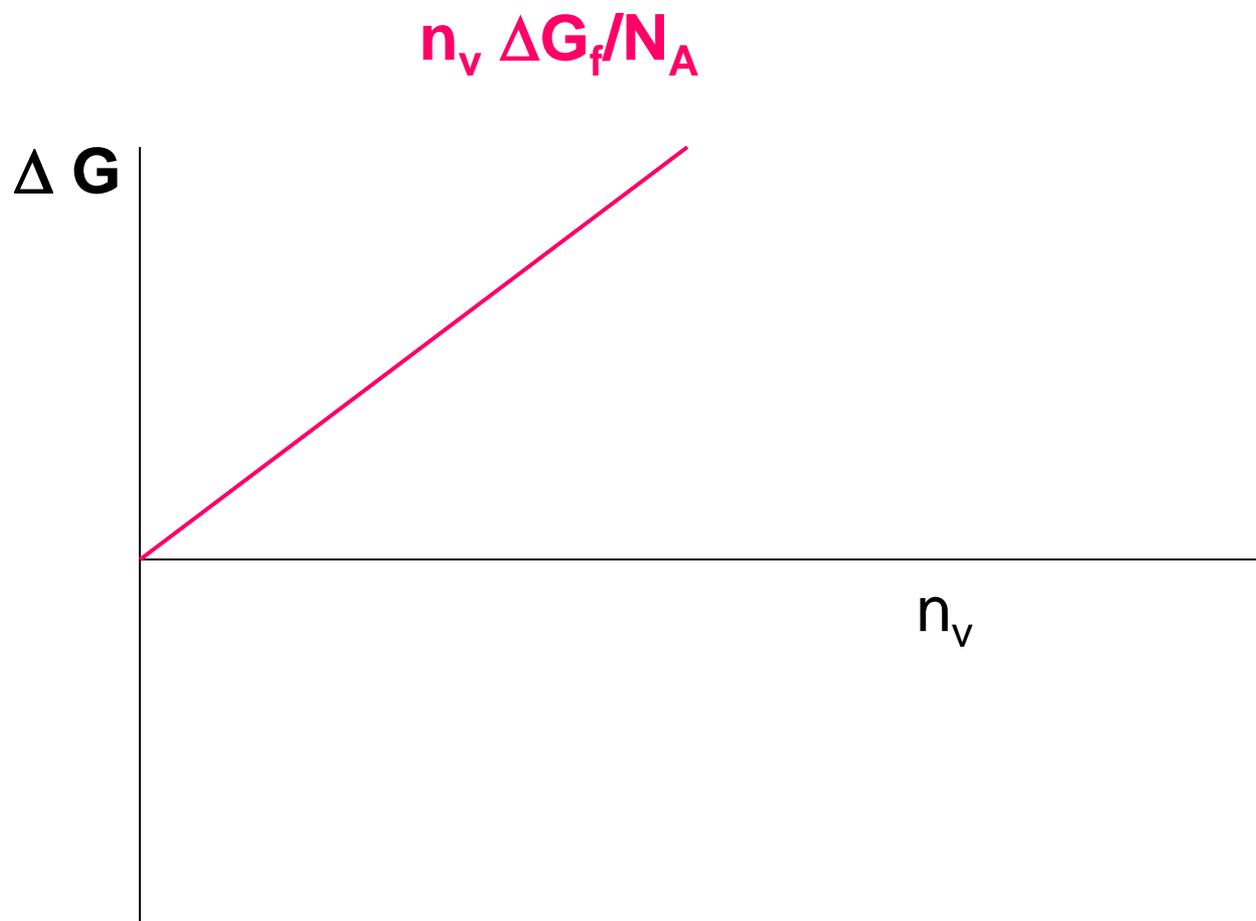


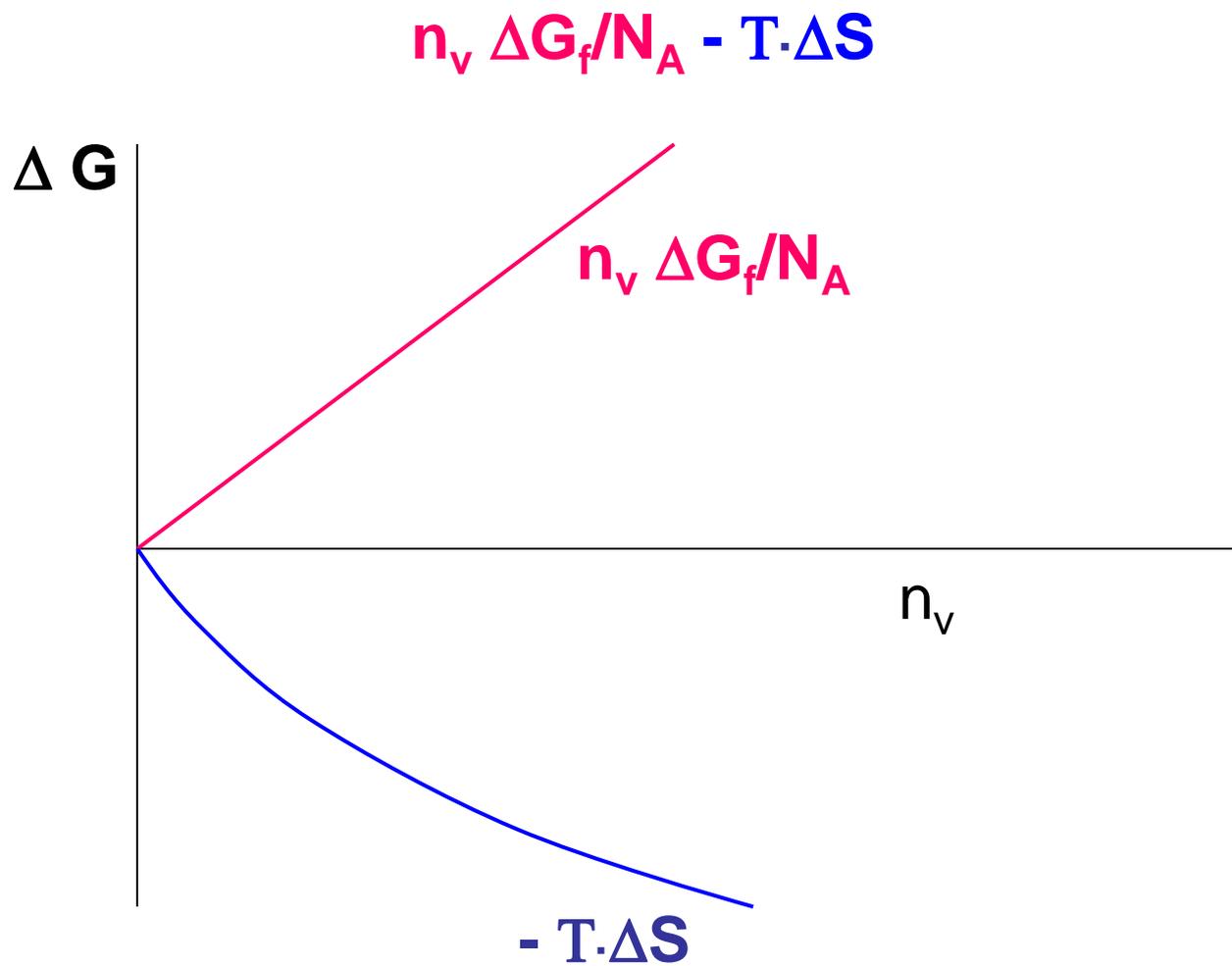
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = n_v \Delta G_f / N_A - T \cdot \Delta S$$

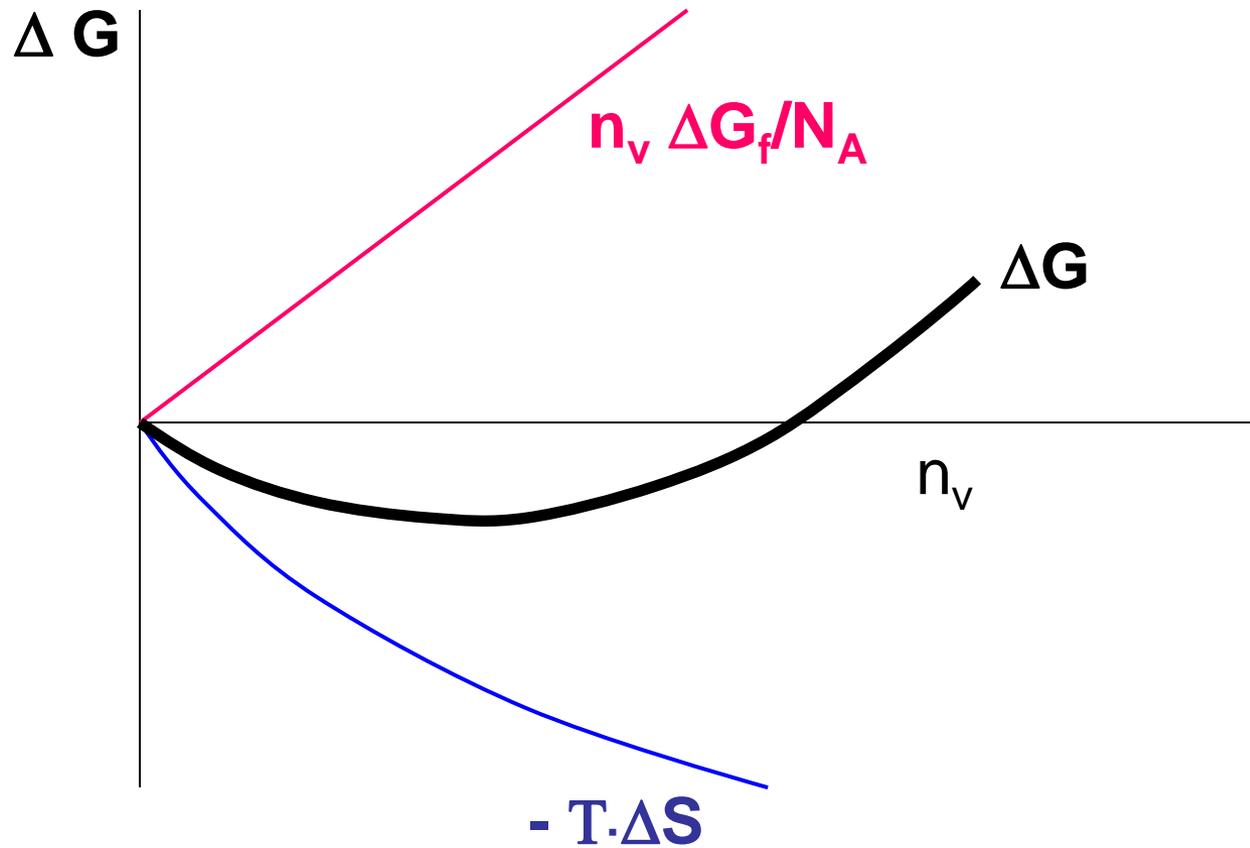
- ΔG = variazione di energia libera
 n_v = numero difetti (vacanze o interstiziali)
 ΔG_f = energia di formazione del difetto espressa in J/mole
 N_A = numero di Avogadro

LE VACANZE

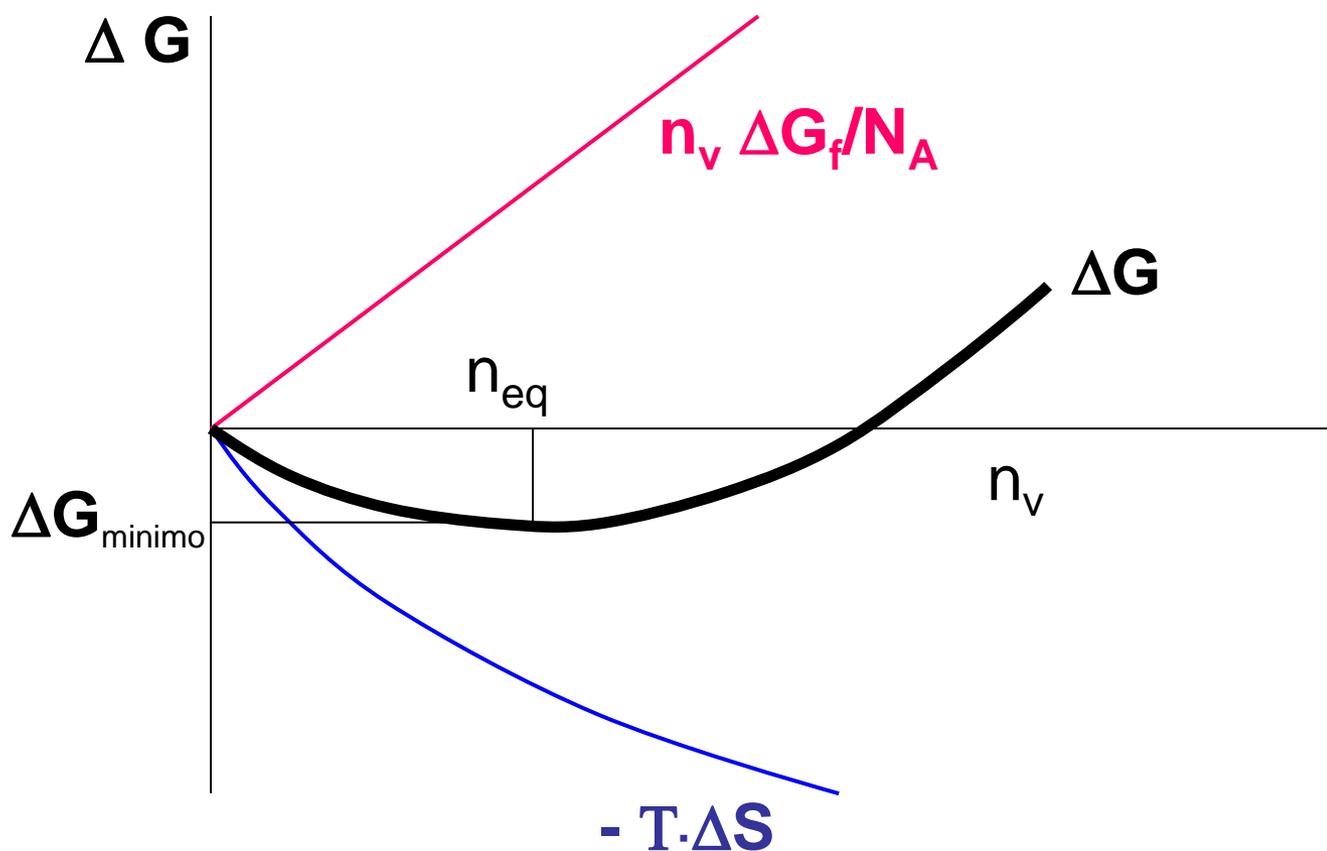




$$\Delta G = n_v \Delta G_f / N_A - T \cdot \Delta S$$



$$\Delta G = n_v \Delta G_f / N_A - T \cdot \Delta S$$



Un cristallo perfetto ($n_v=0$) non è mai in equilibrio termodinamico

Alle condizioni di equilibrio termodinamico stabile (ΔG minimo), si avrà:

$$n_{eq} = n_t e^{-\Delta G_f / RT}$$

- n_{eq} = frazione di difetti all'equilibrio per cm^3
 n_t = numero totale di atomi per cm^3
 R = 8,31 J/mole K
 ΔG_f = energia richiesta per formare una vacanza,
espressa in J/mole

LE VACANZE E GLI AUTO-INTERSTIZIALI

ΔG_f auto-interstiziale $\approx 2 \div 4 \Delta G_f$ vacanza

➡ n_{eq} per gli auto-interstiziali è molto più basso rispetto a quello per le vacanze

➡ in generale, a 20° C, il numero degli auto-interstiziali è 10^{50} volte minore di quello delle vacanze

Cu	300	800	1300 K
	10^{-67}	10^{-25}	10^{-15}

ΔG_f auto-interst. è elevato perchè il volume dei siti interstiziali è minore del volume degli atomi che tendono a produrre grandi distorsioni attorno al difetto.

ΔG_f vale: ≈ 1 eV per FCC ≈ 3 eV per BCC

(1 eV = 23053 calorie per mole di particelle)