

# Potenziali Termodinamici

## Indice generale

Premessa.....	2
Potenziali termodinamici.....	2
Entalpia.....	3
Energia libera.....	4
Energia di Helmholtz.....	6
Applicazioni ed esempi.....	8
Gradi di libertà.....	8
Interpretazione dell'energia di Helmholtz.....	10
Energia di Gibbs.....	11
Trattazione formale.....	12
Gradi di libertà.....	13
Energia dei gas perfetti.....	13
Applicazioni pratiche.....	14
Lavoro non volumetrico.....	14
Transizioni di fase.....	16
Equazione di Clausius-Clapeyron.....	19
Reazioni chimiche.....	20
Esempio di reazione.....	23
Conclusioni.....	24
Bibliografia.....	25

## Premessa

I presenti appunti assumono le seguenti conoscenze pregresse:

- Nozioni fondamentali di matematica, fisica e chimica
- I° principio e II° principio della termodinamica
- Calcolo differenziale e derivate parziali

Per una rapida consultazione di queste propedeuticità rimandiamo ai testi in bibliografia.

## Potenzioli termodinamici

Nella termodinamica classica si studiano principalmente sistemi simili ad un gas ideale, ovvero completamente caratterizzati dai parametri termodinamici classici (P,V,T). Nello studio di modelli fisici e chimici *reali* entrano invece in gioco altri **gradi di libertà**, quali ad esempio lo stadio di avanzamento di una reazione chimica o il progresso di una transazione di stato. In questi casi è quindi possibile che il sistema subisca delle trasformazioni mantenendo fissate le variabili termodinamiche classiche.

*Esempio:* in biologia molte reazioni chimiche si verificano a temperatura e pressione costante (se avvengono all'esterno del corpo) oppure a temperatura e volume costante (se avvengono all'interno): l'unico parametro che varia è lo *stato di avanzamento* della reazione. Analogamente, il processo per cui una batteria eroga corrente elettrica può essere approssimato con una trasformazione a temperatura, volume e pressione costanti, dove l'unico *grado di libertà* è la quantità di carica disponibile nella batteria.

In questi casi non è facile **prevedere** l'evoluzione del sistema. Se il sistema è isolato, il II° principio della termodinamica impone che esso tenderà ad evolvere spontaneamente verso lo stato di massima entropia. Ma i sistemi isolati sono di scarso interesse, perché quello che interessa di solito è studiare l'evoluzione di un sistema in relazione ad un certo *ambiente*, poiché è proprio l'ambiente a determinare i **vincoli** del sistema.

*Esempio:* un gas chiuso in un recipiente ha un vincolo sul volume, ma in genere può scambiare calore con l'ambiente. Un sistema invece "all'aria aperta" avrà come vincolo solo la pressione atmosferica, che permette sia lo scambio di lavoro che di calore. Quindi, una volta determinati i vincoli imposti dall'ambiente, prevedere l'evoluzione del sistema significa essere in grado di prevedere l'evoluzione degli *altri* gradi di libertà.

Ma cosa c'entra tutto questo coi potenziali termodinamici? Ma soprattutto, perché si usa il termine *potenziali*? Nel ambito della chimica è noto che la definizione di entalpia è equivalente ad assegnare una sorta di "potenziale calorico" ad ogni sostanza, simile al concetto di energia potenziale [6]. Infatti, così come l'energia rappresenta la capacità di compiere *lavoro*, l'entalpia rappresenta (quasi sempre) la capacità di produrre *calore*, ovvero: l'entalpia si comporta proprio come se fosse un tipo di energia potenziale.

Nei prossimi capitoli rivedremo brevemente la definizione di entalpia, per poi introdurre altri due potenziali termodinamici: l'energia di *Helmholtz* **F** e l'energia di *Gibbs* **G**. Come per l'entalpia, la definizione di F,G non è strettamente necessaria nell'ambito della termodinamica classica: queste grandezze vengono introdotte principalmente perché sono *comode*, proprio come l'entalpia **H**. In altre parole, le "energie" H,F,G possono essere pensate come semplici parametri, differenti dall'energia interna U del sistema, introdotti allo scopo di semplificare la trattazione di alcuni problemi specifici.

I potenziali H,F,G sono quindi dei nuovi strumenti nella nostra "cassetta degli attrezzi": a seconda del tipo di problema, ovvero a seconda dei vincoli imposti sulle coordinate termodinamiche del sistema, è possibile capire *quale* di questi potenziali potrebbe servire a prevedere come evolverà il sistema. In particolare, ciò permette di capire se un dato processo è spontaneo, oppure se ha bisogno di un "aiuto esterno" per poter avvenire.

## Entalpia

In termodinamica classica l'entalpia viene definita come:

$$\mathbf{H = U + PV}$$

che, nel caso di trasformazione a pressione costante, coincide con il calore  $\Theta Q$  scambiato durante la trasformazione [6]. Proviamo adesso a ragionare sul concetto di entalpia dal punto di vista analitico. Per una generica trasformazione il differenziale dH vale:

$$dH = dU + d(PV) = dU + dP \cdot V + P \cdot dV$$

Perciò, per una trasformazione a pressione standard ( $dP = 0$ ) possiamo scrivere:

$$dH = dU + P \cdot dV = dU + \Theta W = \Theta Q$$

dove (per definizione) vale  $\partial Q = n \cdot c_p \cdot dT$ , da cui  $dH = n \cdot c_p \cdot dT$  e quindi:

$$(\delta H / \delta T)_P = n \cdot c_p \quad (\text{derivata parziale rispetto a } T, \text{ con } P \text{ costante})$$

che permette, ad esempio, di associare il calore molare specifico  $c_p$  alla variazione di *entalpia* per un processo a pressione costante. Per una trattazione più approfondita del concetto di entalpia, con esempi di applicazioni nell'ambito della chimica, rimandiamo a [6].

## Energia libera

In meccanica classica la legge di conservazione dell'energia può essere scritta come:

$$W = - \Delta E \quad (\text{dove } E \text{ rappresenta l'energia totale del sistema})$$

Dal I° principio della termodinamica, ovvero  $\partial W = \partial Q - dU$ , si ottiene invece che in generale vale  $W \leq -\Delta U$ , ovvero: il lavoro ottenibile da un sistema è tendenzialmente **minore** della diminuzione della sua energia interna  $\Delta U$ . A parità di energia interna  $U$  inizialmente disponibile nel sistema, la quantità di lavoro ottenibile dipende dal tipo di trasformazione (reversibile, quasi statica, irreversibile ecc.) e dalle condizioni ambientali (esempio: temperatura costante). Il fatto che in termodinamica valga una disuguaglianza ( $W \leq -\Delta U$ ) invece di un'uguaglianza ( $W = -\Delta E$ ) solleva tre problemi:

- Pur conoscendo la diminuzione di energia interna  $\Delta U$ , non sappiamo quante vale  $W_{MAX}$  (ovvero il massimo lavoro estraibile dal sistema in quell'ambiente)
- Non possiamo affermare che i punti di minimo dell'energia  $U$  identifichino le configurazioni di equilibrio del sistema (cosa invece vera per l'energia  $E$  classica)
- Non sapendo quali sono le configurazioni di equilibrio del sistema, non possiamo dire se una certa trasformazione è spontanea o meno

Per risolvere problemi di questo tipo si introduce il concetto di **Energia Libera**, definita proprio come la massima quantità di lavoro  $W_{MAX}$  ottenibile dal sistema in un certo ambiente (ad esempio a pressione e temperatura costanti). E' importante notare che il lavoro  $W_{MAX}$  non è limitato solo dal I° principio della termodinamica, ma anche dal II° principio.

*Esempio:* applichiamo il I° principio ad una trasformazione reversibile [3]:

$$\partial W = \partial Q - dU \quad \rightarrow \quad \partial W = T \cdot dS - dU \quad (\text{se } \partial Q = \partial Q_{rev})$$

e consideriamo il caso di un processo a volume costante ( $\delta W = 0$ ). Si ha allora:

$$0 = T \cdot dS - dU \quad \rightarrow \quad dU \leq T \cdot dS$$

che mostra come la variazione di energia  $dU$  sia limitata dalla variazione di entropia  $dS$ , la quale a sua volta è vincolata dal II° principio della termodinamica (ovvero  $dS_{TOT} \geq 0$ ). Questo suggerisce che in qualche modo il massimo lavoro ottenibile da un sistema dipende sia dalla sua energia interna  $U$ , sia da come varia l'entropia nel processo.

L'esempio appena visto suggerisce che la ricerca dei processi spontanei di un sistema significa trovare gli stati finali tali che:

$$\begin{aligned} \Delta U &\leq 0 && \text{(perché in meccanica classica l'energia diminuisce per i processi spontanei)} \\ \Delta S_{TOT} &\geq 0 && \text{(per il II° principio della termodinamica)} \end{aligned}$$

ma queste condizioni sono difficilmente ottenibili dalla " $\delta W = T \cdot dS - dU$ ", perché la grandezza  $dS$  rappresenta la variazione di entropia del *sistema* per una trasformazione reversibile, mentre  $dS_{TOT} \geq 0$  è la variazione dell'*universo* per una trasformazione qualsiasi.

E' quindi difficile mettere in relazione le condizioni  $\Delta U \leq 0$  e  $\Delta S_{TOT} \geq 0$ , perché per alcuni processi si potrebbe avere  $\Delta S_{SIS} \leq 0$  nonostante  $\Delta S_{TOT} \geq 0$ . Ad esempio, come possiamo capire se una certa *diminuzione* dell'entropia del sistema ( $\Delta S_{SIS} \leq 0$ ) è compatibile con una *diminuzione* dell'energia interna ( $\Delta U \leq 0$ )? Oppure: una "grande" diminuzione di energia interna è sufficiente a giustificare una "piccola" diminuzione dell'entropia? Come possiamo quantificare i concetti di "grande" e "piccola"?

E' per questi motivi che viene definita una sorta di "energia potenziale"  $E_p$  che permette di scrivere in modo sintetico una relazione *analogica* a quella della meccanica classica:

$$W \leq - \Delta E_p \quad \text{(simile a alla } W = - \Delta E, \text{ a parte la disuguaglianza)}$$

Siccome tale  $\Delta E_p$  è la massima quantità di energia "liberabile", la funzione  $E_p$  viene detta *energia libera* (nonostante lo IUPAC suggerisca da decenni di omettere il termine *libera*).

A seconda dei vincoli imposti sul sistema, tale energia avrà espressioni diverse. Perciò, nonostante la definizione di energia libera sia di natura generale, si utilizzano formule diverse a seconda dei vincoli ambientali. Nei prossimi capitoli vedremo le due definizioni di uso più comune: quella di Helmholtz (più antica, usata soprattutto in fisica e ingegneria, indicata da  $A$  o  $F$ ) e quella di Gibbs (più recente, usata soprattutto in chimica, e indicata dalla lettera  $G$ ).

E' importante ribadire che l'energia libera non rappresenta l'energia *del* sistema, ma solo la **porzione massima** di energia ottenibile *dal* sistema. L'energia libera è un potenziale termodinamico utile per semplificare lo studio delle configurazioni di equilibrio di un sistema, e identificare gli eventuali processi spontanei. Inoltre (come vedremo tra poco) tale potenziale permette di esprimere l'interazione tra sistema e ambiente in funzione dei soli parametri del sistema, semplificando la trattazione di un generico problema termodinamico.

## Energia di Helmholtz

Consideriamo la formulazione del II° principio della termodinamica riferita all'integrale di Clausius, ovvero

$$\Delta S_{AB} \geq \int_{A-B} (1/T)\delta Q \quad (\text{per qualsiasi trasformazione dallo stato A allo stato B})$$

Se il sistema si trova "immerso" in un ambiente a **temperatura costante** si ha:

$$\Delta S_{AB} \geq \int_{A-B} (1/T)\delta Q = (1/T) \int_{A-B} \delta Q = Q_{AB} / T$$

(dove  $Q_{AB}$  dipende da come il sistema passa dallo stato A allo stato B). Vale perciò:

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A \geq Q_{AB} / T \quad \rightarrow \quad Q_{AB} \leq T \cdot (S_B - S_A)$$

dal I° principio della termodinamica abbiamo  $W_{AB} = Q_{AB} - \Delta U_{AB}$ , da cui:

$$W_{AB} = Q_{AB} - \Delta U_{AB} \leq T \cdot (S_B - S_A) - \Delta U_{AB} = T \cdot (S_B - S_A) - (U_B - U_A)$$

Quindi il lavoro compiuto per passare dallo stato A allo stato B è sempre inferiore a "qualcosa" che dipende solo da variabili di stato, ovvero che è indipendente da *come* avviene la trasformazione:

$$\mathbf{(I)} \quad W_{AB} \leq T \cdot (S_B - S_A) - (U_B - U_A) = T \cdot \Delta S_{AB} - \Delta U_{AB}$$

Questa situazione assomiglia al ragionamento utilizzato per arrivare alla definizione di entalpia (vedasi [6]). Ciò suggerisce di definire una nuova funzione di stato, detta **energia di Helmholtz**:

$$F = U - TS$$

(a volte indicata con A, oppure H)

dove T è la temperatura della sorgente. Se il sistema si trova "immerso" in un ambiente a temperatura costante T è lecito assumere che all'inizio e fine del processo si abbia  $T_A = T_B = T$  da cui si ottiene<sup>1</sup>:

$$\Delta F_{AB} = F_B - F_A = \Delta U_{AB} - T \cdot \Delta S_{AB} = - (T \cdot \Delta S_{AB} - \Delta U_{AB})$$

per cui l'ultima disuguaglianza si può scrivere brevemente come:

$$(II) \quad W_{AB} \leq - \Delta F_{AB} \quad (\text{per qualsiasi trasformazione a temperatura costante})$$

che pone un limite superiore alla quantità di lavoro che il sistema può scambiare durante una generica trasformazione in un ambiente a temperatura costante. In particolare, se il sistema evolve senza compiere lavoro allora si ha  $\Delta F_{AB} \leq 0$ , da cui segue:

**Se un sistema termodinamico evolve in un ambiente a temperatura costante senza compiere lavoro, la funzione F è sempre decrescente. Di conseguenza le configurazioni di minimo della funzione F sono stati di equilibrio del sistema**

Infatti, poiché a temperatura costante e in assenza di lavoro si ha sempre  $\Delta F \leq 0$ , se il sistema raggiunge un punto di minimo della funzione F essa non può più diminuire, quindi il sistema non può più spostarsi da quella configurazione. Notiamo inoltre che, poiché il lavoro è solitamente dovuto all'espansione volumetrica ( $\Theta W = P \cdot dV$ ), la condizione "nessun lavoro" viene quasi sempre ottenuta facendo lavorare il sistema a **volume costante**.

**Nota:** l'entalpia ( $H = U + PV$ ) assume il significato di "potenziale calorico" solo a pressione costante, ma rimane una funzione di stato anche quando P è variabile. Analogamente, anche se F viene usata soprattutto a temperatura costante e volume costante, nulla vieta di usarla in altri casi. Ecco perché espressioni del tipo  $dF = - P \cdot dV - dT \cdot S$  sono valide nel caso generale.

E' però necessario ricordare che, quando si lavora a temperatura e volume qualsiasi, allora l'energia di Helmholtz **non** rappresenta più il massimo lavoro ottenibile dal sistema.

La definizione dell'energia di Helmholtz permette di capire meglio il concetto di energia libera. Infatti, se "giriamo" la definizione del potenziale F:

---

<sup>1</sup> Questo è l'unico passaggio che non richiede che la temperatura del sistema sia costante durante il processo. Ma siccome tale requisito è stato già assunto altrove, affermare che  $T_A = T_B = T$  è ridondante in questa sede.

$$\mathbf{U = F + TS}$$

Si capisce che il termine  $F$  rappresenta la porzione dell'energia interna utilizzabile nell'ambiente a temperatura  $T$ , ovvero "libera di essere usata". Al contrario, il termine  $TS$  rappresenta la parte di "energia legata" (*bound energy*), la quale è presente nell'energia interna  $U$ , ma non è trasformabile in lavoro (in quelle particolari condizioni ambientali).

## Applicazioni ed esempi

Se sono note le espressioni esplicite dell'energia interna  $U$  e dell'entropia  $S$  è possibile dedurre l'espressione esplicita di  $F = U - TS$ . In particolare, per un gas ideale si ha [3]:

$$U = n \cdot c_v \cdot T + U_0$$

$$S = n \cdot c_v \cdot \ln(T) + nR \cdot \ln(V) + S_0$$

$$\rightarrow \mathbf{F = n \cdot c_v \cdot T - T \cdot (n \cdot c_v \cdot \ln(T) + nR \cdot \ln(V)) + F_0}$$

mentre per un gas reale abbiamo (dove  $a$  e  $b$  sono le costanti di Van der Waals) [8]:

$$U = n \cdot c_v \cdot T + an^2/V + U_0$$

$$S = n \cdot c_v \cdot \ln(T) + nR \cdot \ln(V - nb) + S_0$$

$$\rightarrow \mathbf{F = n \cdot c_v \cdot T + an^2/V - T \cdot (n \cdot c_v \cdot \ln(T) + nR \cdot \ln(V - nb)) + F_0}$$

## Gradi di libertà

La condizione  $\Delta F \leq 0$ , valida per un sistema in un ambiente a temperatura costante e in assenza di lavoro, è poco utile nel caso di un sistema identificabile da solo due variabili (tra le solite  $P, V, T, S$ ), come ad esempio un gas perfetto. Infatti, se una o più equazioni di stato permettono di descrivere un sistema usando solo due variabili, significa che appena due di esse sono costanti (esempio: temperatura e pressione costanti) allora anche le altre sono fissate, e quindi il sistema non compie alcuna trasformazione.

L'energia libera di Helmholtz diventa interessante nel caso di sistemi con altri gradi di libertà, ovvero quando esiste almeno un'altra variabile di stato che indichiamo col generico simbolo  $X$  (esempio: il grado di avanzamento di una reazione chimica).

Per capire come la variabile  $X$  entri in gioco, consideriamo il I° principio della termodinamica applicato ad una trasformazione reversibile ( $\partial Q = T \cdot dS$ ):



$$dF = dU - dT \cdot S - T \cdot dS = \partial Q - \partial W - dT \cdot S - T \cdot dS = -\partial W - S \cdot dT$$

Se esiste un'altra variabile di stato  $X$ , allora il lavoro totale prodotto dal sistema non è associato solo all'espansione  $dV$ , ma potrebbe dipendere anche da  $X$ . Quindi in questo caso non è corretto scrivere  $\partial W = P \cdot dV$ , perché vale invece:

$$\partial W = P \cdot dV + \partial W_x$$

dove, ad esempio, si potrebbe avere  $\partial W_x = kX \cdot dX$  (se  $X$  è l'estensione di una molla).

Il differenziale  $dF$  diventa quindi:

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT - \partial W_x$$

per cui la funzione  $F$  in questo caso è del tipo  $F = F(V, T, X)$ , il cui differenziale è:

$$dF = (\delta F / \delta V)_{TV} \cdot dV + (\delta F / \delta T)_{VX} \cdot dT + (\delta F / \delta X)_{TV} \cdot dX$$

ovvero:

$$dF = -P \cdot dV - dT \cdot S + (\delta F / \delta X)_{TV} \cdot dX$$

in questo caso, quando si studia un generico sistema in un ambiente a temperatura costante ( $dT = 0$ ) e in assenza di "lavoro di volume" ( $dV = 0$ ), la condizione di equilibrio  $\Delta F = 0$  implica che deve valere:

$$\text{(III)} \quad (\delta F / \delta X)_{TV} = 0$$

la quale permette di prevedere l'evoluzione di una generica trasformazione in funzione del parametro  $X$ . In altre parole, anche se il sistema rimane fermo nel punto  $P, V, T$ , esso può evolvere verso una nuova configurazione, caratterizzata da un diverso valore del parametro  $X$ :

$$P, V, T, X_1 \quad \rightarrow \quad P, V, T, X_2 \quad (\text{trasformazione lungo il grado di libertà } X)$$

La III risulta quindi particolarmente utile per analizzare processi dipendenti da uno specifico grado di libertà, quale ad esempio l'avanzamento di una reazione chimica o una transazione di stato: esempi di questo tipo sono analizzati nei prossimi capitoli.

## Interpretazione dell'energia di Helmholtz

L'entalpia viene solitamente interpretata come l'energia necessaria per far "apparire" una certa sostanza in un volume di spazio  $V$  [6]. Analogamente, poiché per una trasformazione reversibile vale  $W_{AB} = -\Delta F_{AB}$ , se il processo  $A \rightarrow B$  è quello richiesto per far "apparire" il sistema in un certo ambiente a temperatura costante  $T$ ,  $\Delta F_{AB}$  assume il seguente significato:

$$\Delta F_{\text{CREAZIONE}} = \Delta U_{\text{CREAZIONE}} - T \cdot \Delta S_{\text{CREAZIONE}}$$

da cui l'energia libera necessaria per produrre il sistema sembrerebbe **minore** dell'energia  $U$  che lo caratterizza. Quest'osservazione aiuta a capire il significato dell'energia libera: possiamo pensare che durante il processo di creazione il sistema "rubi" un po' di energia all'ambiente, sfruttando il fatto che esso si trova già alla temperatura  $T$  (ricordiamo che l'energia per "produrre una sostanza dal nulla" va espressa rispetto ad un "vuoto" con temperatura pari allo zero assoluto). Esistono perciò diversi modi di produrre un sistema con energia  $U$  fissata: possiamo creare il sistema in modo che venga prodotto "perfettamente in ordine", ovvero:

$$\Delta F_1 = \Delta U_{\text{CREAZIONE}} - T \cdot 0 = \Delta U_{\text{CREAZIONE}}$$

oppure possiamo crearlo già disordinato, cioè:

$$\Delta F_2 = \Delta U_{\text{CREAZIONE}} - T \cdot \Delta S_{\text{CREAZIONE}} \leq \Delta U_{\text{CREAZIONE}}$$

Questo spiega perché l'energia libera può avere valori diversi a parità di energia interna  $U$  del sistema. Se il sistema si trova in uno stato a bassa entropia, ovvero se il suo stato è quello di una sostanza "prodotta in modo ordinato", allora possiamo estrarre *più* lavoro dal sistema (perché è costato di più produrlo). Al contrario, se il sistema si trova in uno stato ad alta entropia, ovvero se il suo stato è quello di una sostanza "prodotta in modo disordinato", allora potremo estrarre *meno* lavoro dal sistema (e difatti costa di meno produrlo). Ciò conferma il significato dell'entropia come "qualificatore dell'energia": tanto maggiore è l'entropia di un sistema, tanto meno fruibile sarà la sua energia interna  $U$ . Ecco perché un sistema molto caldo, ma ad alta entropia ed alta temperatura, è difficilmente utilizzabile per ottenere lavoro.

*Esempio:* una mole di vapor d'acqua a 300 °C in un ambiente con  $T = 25$  °C può essere usata per produrre lavoro (macchina a vapore). Al contrario, se la stessa mole si trova in un ambiente con  $T > 300$  °C, allora è quasi impossibile usarla per produrre lavoro termodinamico.

## Energia di Gibbs

La definizione di energia di Helmholtz, ovvero  $F = U - TS$  può essere pensata come la formulazione di un principio più generale, ovvero come il caso particolare dell'espressione:

$$Y = E - TS \quad (\text{dove } E \text{ è una forma di energia non meglio precisata})$$

dove il potenziale termodinamico  $Y$  (del tutto fittizio) è introdotto solo a scopo didattico. Questa formula suggerisce di pensare all'energia di Helmholtz come al potenziale termodinamico  $Y$  nel caso in cui si scelga  $E = U$ . E' però noto che nell'ambito della chimica risulta molto più utile analizzare il sistema dal punto di vista delle variazioni di entalpia  $\Delta H$ , piuttosto che in termini delle variazioni  $\Delta U$ . Per questo motivo, l'energia libera può essere espressa anche tramite la formula di Gibbs, ovvero:

$$\mathbf{G = H - TS} \quad (\text{derivata scegliendo } E = H \text{ nell'espressione precedente})$$

Come abbiamo visto, l'energia di Helmholtz rappresenta il lavoro necessario per produrre una sostanza in un ambiente a temperatura costante, attraverso un processo a volume costante. Analogamente, ricordando che l'entalpia tiene conto anche del lavoro necessario per "liberare" il volume di spazio occupato dal sistema, l'energia di Gibbs rappresenta il lavoro necessario per produrre una sostanza in un ambiente a temperatura costante attraverso un processo a pressione costante: infatti, poiché tale definizione non pone vincoli sul volume, il potenziale  $G$  tiene conto anche dell'energia necessaria per compiere il lavoro  $P \cdot \Delta V$ .

Ciò diventa evidente se l'energia di Gibbs (detta anche *entalpia libera*) viene espressa esplicitando la definizione  $H = U + PV$ :

$$\mathbf{G = U + PV - TS}$$

*Esempio:* se la produzione una mole di vapor d'acqua (dal nulla) alla temperatura  $T_1$  e pressione  $P_1$  richiede un'energia  $G_1$ , allora produrre la stessa mole di sostanza a pressione maggiore ( $P_2 > P_1$ ) e stessa temperatura ( $T_2 = T_1$ ) richiederà *più* energia ( $G_2 > G_1$ ), perché si dovrà fare "più fatica" per spostare la massa d'aria che occupa il volume richiesto (in genere  $V_2 \neq V_1$ , ma è irrilevante). Al contrario, se la mole d'acqua viene prodotta in un ambiente più caldo ( $T_3 > T_1$ ) ma alla stessa pressione ( $P_3 = P_1$ ), allora creare la sostanza richiederà *meno* energia, ovvero  $G_3 < G_1$ , perché parte del calore ambientale contribuirà a trasformare l'acqua in vapore "a gratis", rendendo meno costoso il procedimento.

## Trattazione formale

Una volta compreso il significato dell'energia di Gibbs, ripetiamo i passaggi formali già visti nel caso dell'energia di Helmholtz. L'espressione I è infatti stata dimostrato richiedendo solo che cui il sistema evolva a **temperatura costante** (in modo *reversibile*):

$$(I) \quad W_{AB} \leq T \cdot (S_B - S_A) - (U_B - U_A) = T \cdot \Delta S_{AB} - \Delta U_{AB}$$

siccome l'energia di Gibbs è riferita all'entalpia, e siccome quest'ultima assume il significato di "potenziale calorico" a pressione costante, è lecito pensare che la definizione di Gibbs sia utile nel caso di un ambiente a **pressione costante**. In tal caso il lavoro  $W_{AB}$  può essere associato all'espansione  $P \cdot \Delta V_{AB}$ , da cui:

$$P \cdot (V_B - V_A) \leq T \cdot (S_B - S_A) - (U_B - U_A)$$

$$U_B + P \cdot V_B - T \cdot S_B \leq U_A + P \cdot V_A - T \cdot S_A$$

Poiché stiamo studiando il caso  $T_A = T_B = T$  e  $P_A = P_B = P$ , l'ultima disuguaglianza diventa:

$$G_B \leq G_A$$

ovvero:

$$(IV) \quad \Delta G_{AB} \leq 0 \quad (\text{per qualsiasi trasformazione a temperatura e pressione costanti})$$

da cui si ottiene un risultato simile a quello ottenuto per l'energia di Helmholtz:

**Se un sistema termodinamico evolve in un ambiente a temperatura costante e pressione costante, la funzione G è sempre decrescente. Di conseguenza le configurazioni di minimo della funzione G sono stati di equilibrio del sistema**

Da cui si evince che, poiché Helmholtz e Gibbs sono due manifestazioni diverse dello stesso principio in contesti differenti, l'energia libera da considerare va scelta come segue:

- Se il sistema evolve a temperatura e volume costanti: formula di Helmholtz
- Se il sistema evolve a temperatura e pressione costanti: formula di Gibbs

## Gradi di libertà

Anche per l'energia di Gibbs quando si studia un generico sistema identificato anche da un generico grado di libertà  $X$  (esempio: il grado di avanzamento di una reazione chimica), la condizione di equilibrio  $\Delta G = 0$  diventa:

$$(V) \quad (\delta G / \delta X)_{PT} = 0$$

che si dimostra in modo simile a quanto già visto per l'energia di Helmholtz.

## Energia dei gas perfetti

Calcoliamo l'espressione esplicita dell'energia di Gibbs per un **gas perfetto**, iniziando dall'entalpia molare, la quale si ottiene dall'espressione dell'energia interna [8]:

$$U = n \cdot c_v \cdot T + U_0 \quad (\text{dove } U_0 \text{ è una generica costante dipendente dal volume})$$

da cui, imponendo  $n = 1$  (perché trattiamo valori *molari*) e scrivendo  $PV = RT$ :

$$H^\circ = U^\circ + PV = c_v \cdot T + U_0 + RT = (c_v + R) \cdot T + U_0 = c_p \cdot T + H_0$$

dove si è usata la relazione di Mayer, ovvero  $c_p - c_v = R$ . L'entropia  $S$  di un gas perfetto vale invece, scrivendo  $V = RT/P$  [3]:

$$S^\circ = c_v \cdot \ln(T) + R \cdot \ln(V) + \text{costante} = c_v \cdot \ln(T) + R \cdot \ln(RT/P) + \text{costante}$$

$$S^\circ = c_v \cdot \ln(T) + R \cdot \ln(R) + R \cdot \ln(T) - R \cdot \ln(P) + \text{costante}$$

$$S^\circ = (R + c_v) \cdot \ln(T) - R \cdot \ln(P) + \text{cost} = c_p \cdot \ln(T) - R \cdot \ln(P) + S_0$$

da cui si ottiene:

$$G^\circ = c_p \cdot T + H_0 - T \cdot (c_p \cdot \ln(T) - R \cdot \ln(P) + S_0)$$

che solitamente viene scritta nella forma  $G^\circ = G(P,T)$ :

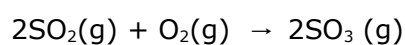
$$(VI) \quad G^\circ = RT \cdot ( \Phi(T) + \ln(P) )$$

ponendo per comodità  $\Phi(T) = [ H_0 - T \cdot S_0 + c_p \cdot T - c_p \cdot T \cdot \ln(T) ] / RT$ .

## Applicazioni pratiche

Come abbiamo visto, i punti di minimo dell'energia di Gibbs corrispondono alle configurazioni per cui il sistema si trova in equilibrio. Il concetto di equilibrio può sembrare astratto o generico, per cui è utile analizzare qualche caso concreto.

Ad esempio, in una generica reazione chimica, i reagenti non vengano "consumati" completamente, bensì la reazione termina quando si raggiunge un certo *equilibrio* tra le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti. La parola *equilibrio* non significa che reagenti e prodotti sono presenti nelle medesime proporzioni, ma semplicemente che la reazione si è fermata dal punto di vista macroscopico. Per esempio, se consideriamo la reazione:



Quando la reazione raggiunge l'equilibrio, in ogni istante la quantità di reagenti ( $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$ ) che si trasformano nei prodotti ( $\text{SO}_3$ ) è uguale alla quantità di prodotti che "tornano indietro", ovvero alla quantità di  $\text{SO}_3$  che si "separa" nei composti  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$ . In altre parole, quando la reazione raggiunge l'equilibrio, a livello microscopico continuano a verificarsi due reazioni opposte, in equilibrio tra loro, per cui a livello macroscopico non "si vede nulla":



Questa condizione di equilibrio può essere raggiunta partendo sia dalla reazione diretta che da quella inversa. Come vedremo in seguito, è possibile dimostrare che le percentuali dei vari composti all'equilibrio dipende solo dalla temperatura (assumendo di lavorare a pressione atmosferica). Prima di affrontare le reazioni chimiche, vediamo però qualche applicazione di natura più generale.

## Lavoro non volumetrico

Nei capitoli precedenti abbiamo ricavato due espressioni differenziali dell'energia libera:

$$dF = -P \cdot dV - dT \cdot S \quad (\text{formula di Helmholtz, utile a } T, V \text{ costanti})$$

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT \quad (\text{formula di Gibbs, utile a } T, P \text{ costanti})$$

da cui sorge spontanea una domanda: se l'energia di Helmholtz assume il significato di potenziale termodinamico per  $T, V$  costanti, perché  $dF$  è funzione di  $dT, dV$ ? Analogamente, se

Gibbs è significativo per T,P costanti, cosa rappresentano gli incrementi dP, dT?

Per rispondere alla domanda ricordiamo che tali espressioni sono ottenute partendo dal I° principio della termodinamica, ovvero:

$$dU = \partial Q - \partial W$$

dove il lavoro  $\partial W$  rappresenta il generico lavoro compiuto dal sistema:

$$\partial W = P \cdot dV + \partial W_1 + \partial W_2 + \dots$$

dove  $\partial W_1, \partial W_2$  rappresentano le *altre* forme di lavoro in gioco, diverse da quello dovuto all'espansione volumetrico del sistema (esempio: lavoro elettrico di una batteria). Quindi, nel caso generale, il I° principio della termodinamica diventa:

$$dU = \partial Q - \partial W = \partial Q - P \cdot dV - \partial W_1 - \partial W_2 - \dots$$

Perciò, se si ripetono i passaggi utilizzati per esprimere i differenziale dF, dG si trova:

$$dF = - P \cdot dV - dT \cdot S - \partial W_1 - \partial W_2 - \dots \quad (\text{formula di Helmholtz, utile a T,V costanti})$$

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT - \partial W_1 - \partial W_2 - \dots \quad (\text{formula di Gibbs, utile a T,P costanti})$$

Se indichiamo con  $\partial W_{ALT} = \sum \partial W_i$ , allora  $\partial W_{ALT}$  rappresenta la quantità di lavoro totale alternativo, ovvero quello dovuto ai **gradi di libertà** supplementari. In questo contesto che le espressioni dF, dG diventano ancora più significative, perché nelle rispettive condizioni di lavoro (ad esempio:  $dT = dV = 0$  per l'energia di Helmholtz) si ha:

$$dF = - P \cdot 0 - 0 \cdot S - \partial W_{ALT} = - \partial W_{ALT}$$

$$dG = V \cdot 0 - S \cdot 0 - \partial W_{ALT} = - \partial W_{ALT}$$

dove ricordiamo che il segno negativo dei termini  $\partial W$  è tale per convenzione, perché solitamente si scrive  $\partial Q > 0$  quando il calore "entra" nel sistema ma  $\partial W > 0$  quando il lavoro "esce" nel sistema. Perciò, se si utilizza la stessa convenzione per lavoro e calore (entrambi positivi quando "entrano" e negativi quando "escono") allora si ottiene:

$$dF = \partial W_{ALT}$$

$$dG = \partial W_{ALT}$$

per cui: trovare i punti di equilibrio dell'energia libera (F o G) permette di capire come le forme di lavoro "alternative" concorrono a definire le configurazioni di equilibrio.

Quest'ultima considerazione diventa più chiara se si esaminano alcuni esempi concreti, quali ad esempio le transizioni di fase, oppure le reazioni chimiche. Affronteremo questi argomenti nei prossimi capitoli.

## Transizioni di fase

La transizione di fase è un ottimo esempio di come una trasformazione termodinamica possa dipendere da un grado di libertà  $X$ , diverso delle classiche variabili  $P, V, T$ . Il sistema in esame è tipicamente una sostanza che si trova in condizioni ambientali tali da esistere in due stati diversi. Il caso più intuitivo è l'acqua a temperatura ambiente, che esiste sia allo stato liquido, sia aeriforme (vapore acqueo).

Se indichiamo con  $n_L$  il numero di moli nello stato liquido e con  $n_V$  il numero di moli nello stato di vapore, tali da avere  $n_{TOT} = n_L + n_V$ , allora il grado di avanzamento della transizione è definibile come:

$$X = n_V / n_{TOT} \quad (\text{grado di avanzamento di una transizione di fase da liquido a vapore})$$

Che chiaramente varia tra 0 (solo fase liquida) ad 1 (solo fase gassosa). L'energia libera in gioco è quella di **Gibbs**, perché si assume che durante la trasformazione l'acqua si trovi a temperatura e pressione ambiente, mentre il suo volume è libero di variare. L'energia libera totale di tutta l'acqua presente nell'ambiente vale quindi:

$$G = n_L \cdot G_L^\circ + n_V \cdot G_V^\circ$$

dove  $G_L^\circ$ ,  $G_V^\circ$  sono le energie di Gibbs **molari** della fase liquida e gassosa, ovvero riferite ad una mole di sostanza (notazione simile a quella dell'*entalpia molare*). Sostituendo nell'ultima espressione le variabili  $n_L$ ,  $n_V$ , in modo da esplicitare il parametro  $X$ , si ottiene:

$$G = n \cdot (1 - X) G_L^\circ + n \cdot X \cdot G_V^\circ \quad (\text{dove per brevità } n = n_{TOT})$$

Come visto nei capitoli precedenti, l'equilibrio viene raggiunto nei punti di minimo della funzione  $G$ , che è esattamente quanto ci dice l'espressione  $V$  già dimostrata:

$$(V) \quad (\delta G / \delta X)_{PT} = 0$$



Calcoliamo perciò la derivata di  $G(X)$  rispetto ad  $X$ , a pressione e temperatura costanti:

$$G'(X) = -n \cdot G_L^\circ + n \cdot G_V^\circ$$

che vale zero se e solo se:

**(VII)  $G_L^\circ = G_V^\circ$**

Questo risultato ci dice che, una volta fissate le coordinate  $P, T$ , esiste sempre un punto tale che le energie di Gibbs della fase liquida e gassosa siano uguali, per cui la sostanza si trova in **equilibrio**: le molecole passano continuamente da una fase all'altra, ma le percentuali delle fasi liquida e gassose (determinate dal valore di  $X$ ) restano costanti a livello macroscopico.

Inoltre, quando si conosce l'espressione esplicita di  $G_L^\circ$  e  $G_V^\circ$ , risolvere l'equazione VII implica mettere in relazione la variabili  $P$  e  $T$ , e quindi di esprimere la **pressione di equilibrio  $P_e$**  in funzione della temperatura, e scrivere quindi  $P_e = P_e(T)$  (o viceversa,  $T_e = T_e(P)$ ).

In termini formali, la condizione di equilibrio VII aggiunge quindi un nuovo *vincolo* ai parametri di stato  $P$  e  $T$ . E' quindi possibile studiare l'andamento della funzione  $P_e(T)$  sul piano  $P, T$  (diverso dal *Piano di Clayeyron*) dove, in generale, per un dato valore della temperatura, si avranno uno (o più di uno) punti di equilibrio diversi.

Ad esempio, se il sistema si trova alla temperatura  $T_A$ , la sua pressione di equilibrio  $P_A = P_e(T_A)$  è rappresentata dal punto A di figura 1. Se il sistema si scalda ( $T_B > T_A$ ) allora anche la pressione di equilibrio  $P_e$  cambia, come indicato dal punto B, la cui pressione vale  $P_B = P_e(T_B)$ .

Il grafico della funzione  $P_e(T)$  sul piano  $P, T$ , è detto **diagramma delle fasi** (il significato del punto E è discusso in seguito), e solitamente ha una forma di questo tipo:

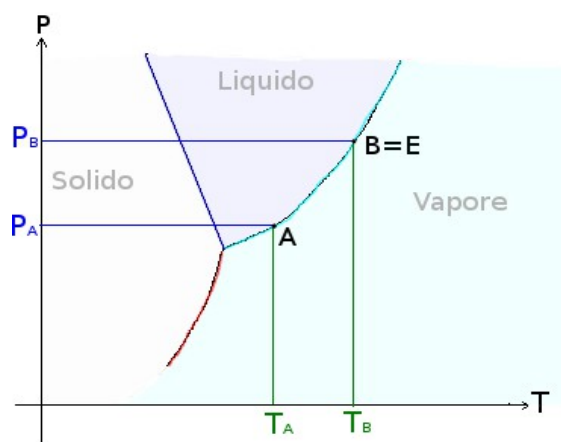


Figura 1: diagramma delle fasi

Le diverse curve di figura 1 si ottengono tracciando i punti di equilibrio di **tutte** le equazioni di tipo VII delle diverse transizioni di fase, ovvero: linea **celeste** (equilibrio  $G_L^\circ = G_V^\circ$ ), linea **blu** (equilibrio  $G_L^\circ = G_S^\circ$ ), linea **rossa** (equilibrio  $G_V^\circ = G_S^\circ$ ). E' interessante notare che esiste un punto, detto **punto triplo**, che risulta di equilibrio per *tutte e tre* le equazioni: esso identifica i parametri T,P per cui è possibile avere la convivenza di tutte e tre le fasi, in costante equilibrio tra loro (in generale in proporzioni diverse).

In particolare, se una volta raggiunto l'equilibrio al sistema viene fornito o sottratto calore, la sua temperatura e pressione non cambiano, perché tutto il calore viene utilizzato (vedasi *calore latente*) nella transizione di fase. Un processo di questo tipo è riportato in figura 2: questo è il motivo per cui il punto **E**, che identifica la fine dalla transizione di fase (assumendo di essere partiti da B), è caratterizzato dalla stessa pressione e temperatura del punto B (inizio della transizione di fase):

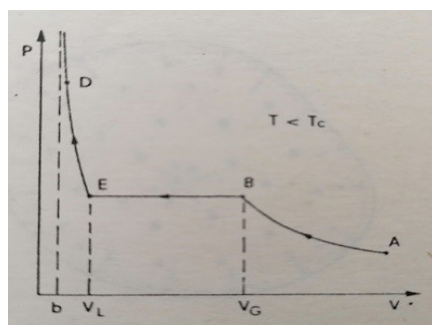


Figura 2: transizione di fase

Se invece vogliamo visualizzare la transazione B → E in figura 1, possiamo pensare alla coordinata X come al terzo grado di libertà (perpendicolare alla pagina), per cui durante la transazione B → E il sistema si muove in modo "perpendicolare al grafico" in figura 1.

Dal punto di vista dell'equazione  $G_L^\circ = G_V^\circ$ , il punto B è il punto di equilibrio in cui inizia la transizione dallo stato aeriforme a quello liquido (*condensazione*), mentre il punto E indica il punto in cui inizia la transizione opposta (*evaporazione*). Ma B,E restano comunque punti di equilibrio, perché in entrambi i casi si ha la convivenza tra due fasi diverse della stessa sostanza. Ad esempio, se la sostanza in questione è l'acqua si avrebbe (nell'ipotesi di lavorare a pressione ambiente, ovvero  $P_B = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ):

- Equilibrio in B: temperatura  $T_B = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , acqua quasi tutta allo stato *aeriforme*
- Equilibrio in E: temperatura  $T_E = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , acqua quasi tutta allo stato *liquido*

## Equazione di Clausius-Clapeyron

Dall'espressione VII è possibile derivare un'equazione utile in molti casi. Ricordando che le variabili naturali dell'energia di Gibbs sono pressione e temperatura, nel caso di una transizione di fase si scrive  $G = G(P,T,X)$ , per cui derivando la VII rispetto alla temperatura si trova:

$$G^{\circ}_L(P,T,X) = G^{\circ}_V(P,T,X) \quad \rightarrow \quad dG^{\circ}_L(P,T,X) = dG^{\circ}_V(P,T,X)$$

per cui, se sostituiamo a  $dG$  il differenziale  $dG = V \cdot dP - S \cdot dT$  si ha:

$$V^{\circ}_L \cdot dP - S^{\circ}_L \cdot dT = V^{\circ}_V \cdot dP - S^{\circ}_V \cdot dT$$

dove  $V^{\circ}_L, S^{\circ}_L, V^{\circ}_V, S^{\circ}_V$  rappresentano il volume e l'entropia "normalizzati" su una mole. Si ha quindi:

$$dP / dT = (S^{\circ}_V - S^{\circ}_L) / (V^{\circ}_V - V^{\circ}_L)$$

Ricordando che il **calore latente molare** di transizione  $\lambda$  è definito come vale  $Q = n \cdot \lambda$  (con  $n$  numero di moli), possiamo calcolare la variazione di entropia molare associata alla trasformazione (nel caso di una trasformabile reversibile):

$$\Delta S^{\circ} = \int_{n=1} (1/T) \partial Q = Q/T = \lambda_{rev}/T \quad (\text{entropia per 1 mole di sostanza})$$

da cui si ottiene (ricordando che in questo caso vale  $P = P_e$ , con  $P_e$  pressione di equilibrio):

$$\text{(VIII)} \quad dP_e / dT = \lambda_{rev} / T \cdot (V^{\circ}_V - V^{\circ}_L)$$

che è detta **equazione di Clausius-Clapeyron** (in questo caso relativa all'equilibrio tra le fase liquida e quella gassosa, perché  $\lambda_{rev}$  è il calore molare di *evaporazione*).

Chiaramente, ripetendo il ragionamento per le altre transizioni (*fusione, sublimazione ecc.*) è possibile esprimere la VII in funzione degli altri calori molari.

## Reazioni chimiche

Una reazione chimica è un buon esempio di sistema termodinamico il cui stato dipende da un altro grado di libertà  $X$ , ovvero lo *stato di avanzamento* della reazione. Siccome la maggior parte delle reazioni chimiche avvengono a pressione costante, anche in questo caso l'energia libera che entra in gioco è quella di Gibbs. In generale, una tipica reazione è del tipo:



infatti, se la reazione fosse " $C + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + CO_2$ ", allora si avrebbe  $\alpha=1$ ,  $\beta=2$ ,  $\gamma=2$  e  $\delta=1$ , con A = carbonio (C), B = acqua ( $2H_2O$ ), C = idrogeno ( $H_2$ ) e D = anidride carbonica ( $CO_2$ ).

Consideriamo per semplicità il caso in cui tutti i composti si trovano nello stato gassoso, e sono approssimabili dal modello dei **gas ideali**. In tal caso il gas risultante sarà omogeneo dal punto di vista termodinamico (valori di P,V uniformi), perché tutti i composti si trovano (mescolati tra loro) nello stesso volume V. La pressione di ogni elemento  $i$ , con  $i \in \{A,B,C,D\}$  vale allora (se  $n_i$  è il numero di moli di quell'elemento):

$$P_i = n_i RT / V$$

Sommando tra loro tutte le pressioni parziali dei vari elementi si ottiene:

$$\sum P_i = (RT/V) \cdot \sum n_i \quad \rightarrow \quad \sum P_i = nRT/V = P$$

Dove  $n$  è il numero totale di moli della miscela. L'ultima relazione è nota come la legge di Dalton, ovvero: le pressioni parziali dei vari composti concorrono a creare la pressione totale risultante. In particolare, se moltiplichiamo per  $n$  l'espressione del generica  $P_i$  si ha:

$$P_i = n_i RT / V = (n_i / n) \cdot (nRT/V) = (n_i/n) \cdot P$$

Anche in questo caso, in modo simile a quanto fatto per le transazioni di fase, possiamo esprimere ogni numero di moli  $n_i$  in funzione del grado di avanzamento della reazione  $X$ . Questo è possibile perché i coefficienti  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  dei composti tengono *fissate* le proporzioni tra gli elementi per tutta la durata della reazione, ovvero:

$$n_A = n_{0A} - \alpha \cdot X \quad n_B = n_{0B} - \beta \cdot X \quad \text{ecc ...}$$

dove  $n_{0A}$ ,  $n_{0B}$ ,... sono il numero di moli dei composti A,B,... all'inizio della reazione.

Ripetendo i passaggi già visti nel caso delle transizioni di fase (qui omessi per brevità) si trova la **condizione di equilibrio** della reazione (anch'essa ottenuta dalla V):

$$(IX) \quad dG = -\alpha G_A^\circ - \beta G_B^\circ + \gamma G_C^\circ + \delta G_D^\circ + \sum n_i \cdot (\delta G_i^\circ / \delta n_i) \cdot dn_i = 0$$

dove  $G_A^\circ, G_B^\circ \dots$  sono le energia di Gibbs **molari** delle varie sostanze. Mettiamo un attimo da parte l'espressione IX e mostriamo che l'ultimo addendo vale zero, ovvero che:

$$\sum n_i \cdot (\delta G_i^\circ / \delta n_i) \cdot dn_i = 0$$

Per dimostrarlo si utilizza la formula dell'energia di Gibbs di un gas ideale, usando l'espressione VI trovata nei capitoli precedenti:

$$(VI) \quad G_i^\circ = RT \cdot (\Phi(T) + \ln(P_i))$$

dove l'espressione esplicita di  $\Phi(T)$  non ci interessa, perché al momento di calcolare il termine  $(\delta G_i^\circ / \delta n_i)$  la funzione  $\Phi(T)$  si comporta come una costante. Si ha quindi:

$$\delta G_i^\circ / \delta n_i = (RT/P_i) \cdot (\delta P_i / \delta n_i) = (RT/P_i) \cdot (P/n) \quad (\text{sfruttando la } P_i = (n_i/n) \cdot P)$$

e sostituendo  $P/n = RT/V$  si ottiene:

$$\delta G_i^\circ / \delta n_i = (RT/P_i) \cdot (RT/V) = (RT)^2 / P_i V$$

per cui il generico termine della sommatoria  $\sum n_i \cdot (\delta G_i^\circ / \delta n_i) \cdot dn_i$  vale:

$$n_i \cdot (\delta G_i^\circ / \delta n_i) \cdot dn_i = n_i \cdot (RT)^2 \cdot dn_i / P_i V = (RT)^2 \cdot (n_i / P_i) \cdot (dn_i / V)$$

dove abbiamo già visto che vale  $n_i / P_i = nP = V/RT$  per cui:

$$n_i \cdot (\delta G_i^\circ / \delta n_i) \cdot dn_i = (RT)^2 \cdot (V/RT) \cdot (dn_i / V) = RT \cdot dn_i$$

e quindi:

$$\sum n_i \cdot (\delta G_i^\circ / \delta n_i) \cdot dn_i = \sum RT \cdot dn_i = RT \cdot dn = 0 \quad (n \text{ è costante perché il sistema è chiuso})$$

Questo risultato permette di scrivere la IX semplicemente come:

$$(X) \quad dG = -\alpha G_A^\circ - \beta G_B^\circ + \gamma G_C^\circ + \delta G_D^\circ = 0$$

(XI)

A questo punto, utilizzando nuovamente la VI (applicata ad ogni singolo composto):

$$dG = RT \cdot \Phi(T) \cdot (-\alpha - \beta + \gamma + \delta) + RT \cdot (-\alpha \cdot \ln(P_A) - \beta \cdot \ln(P_B) + \gamma \cdot \ln(P_C) + \delta \cdot \ln(P_D)) = 0$$

dove osserviamo che il primo termine dipende solo dalla temperatura  $T$ , perché una volta decisa la reazione chimica da studiare, i coefficienti  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  sono fissati. Per convenienza di definisce quindi la funzione  $f(T)$  come segue:

$$f(t) = RT \cdot \Phi(T) \cdot (-\alpha - \beta + \gamma + \delta)$$

per cui la condizione di equilibrio diventa (per la proprietà dei logaritmi):

$$f(T) = RT \cdot (\ln(P_A^\alpha) + \ln(P_B^\beta) - \ln(P_C^\gamma) - \ln(P_D^\delta)) = RT \cdot \ln [ (P_A^\alpha \cdot P_B^\beta) / (P_C^\gamma \cdot P_D^\delta) ]$$

e la reazione raggiunge l'equilibrio quando il numero adimensionale  $F_c$  così definito:

$$F_c = (P_A^\alpha \cdot P_B^\beta) / (P_C^\gamma \cdot P_D^\delta)$$

è tale da soddisfare la relazione  $f(T) = RT \cdot \ln(F_c)$ . In particolare, siccome il primo membro di quest'ultima espressione dipende da  $T$ , il rapporto  $F_c$  è determinato dalla temperatura a cui si svolge la reazione, per cui si scrive  $F_c = F_c(T)$ . Inoltre, avendo dimostrato che vale  $P_i/P = n_i/n$ , le pressioni parziali  $P_A, P_B, P_C, P_D$  possono essere espresse in funzione delle corrispondenti concentrazioni molari  $n_i$ , per cui la costante  $F_c$  a volte viene scritta come:

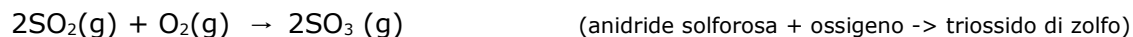
$$(XI) \quad F_c = (\rho_A^\alpha \cdot \rho_B^\beta) / (\rho_C^\gamma \cdot \rho_D^\delta) \quad (\text{dove } \rho_i = n_i/n \text{ sono le concentrazioni relative dei composti})$$

In chimica questa costante viene espressa tramite il suo inverso  $K_c = 1/F_c$ , ed è chiamata **costante termodinamica di equilibrio**. Tale costante è caratteristica della reazione e della temperatura: perciò, una volta fissata reazione e temperatura, il valore di  $K_c$  può essere tabulato e utilizzato per determinare le concentrazioni dei composti all'equilibrio.

**Nota:** l'ultima espressione è nota anche come Legge delle Masse ed ha validità generale (ma in questa sede l'abbiamo dimostrata solo nel caso dei gas perfetti).

## Esempio di reazione

Consideriamo la seguente reazione:



Come già accennato, in genere i reagenti non vengono "consumati" completamente, bensì la reazione termina quando si raggiunge un certo equilibrio tra le concentrazioni dei reagenti ( $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$ ) e quelle dei prodotti ( $\text{SO}_3$ ). Supponiamo di misurare le pressioni parziali di tutti i composti, alla temperatura fissata  $T = 1000 \text{ K}$  e trovare il seguente risultato:

$$P_A(\text{SO}_2) = 0,66 \text{ bar} \quad P_B(\text{O}_2) = 0,39 \text{ bar} \quad P_C(\text{SO}_3) = 0,084$$

In questo caso la costante termodinamica di equilibrio  $K_C$  vale (usando la XI):

$$K_C = 1 / F_C = (P_C^2) / (P_A^2 \cdot P_B) = 0,415$$

Ipotizziamo poi di ripetere la reazione con una diversa quantità di composti, e raggiungere l'equilibrio nella seguente situazione (sempre a  $T = 1000 \text{ K}$ ):

$$P_A(\text{SO}_2) = 0,11 \text{ bar} \quad P_B(\text{O}_2) = 0,11 \text{ bar} \quad P_C(\text{SO}_3) = 0,0075$$

per cui la costante termodinamica di equilibrio  $K_C$  vale adesso:

$$K_C = (P_C^2) / (P_A^2 \cdot P_B) = 0,422$$

Supponendo di ripetere la reazione più e più volte, variando ogni volta la quantità degli elementi presenti, si potrebbero trovare diversi valori di  $K_C$ , ogni volta leggermente diversi, ma sempre vicini al valore 0,42. Questo conferma che, a parte gli inevitabili errori di misura, il valore della costante  $K_C$  è la stessa tutte le volte che la reazione avviene a quella temperatura.

In particolare, se al crescere della temperatura la costante  $K_C$  *aumenta*, significa che la pressione  $P_C$  diventa più importante delle pressioni  $P_A^2$  e  $P_B$ , ovvero all'equilibrio si avrà più triossido di zolfo, e meno anidride solforosa e ossigeno. Al contrario, se aumentando la temperatura  $K_C$  *diminuisce*, allora all'equilibrio anidride solforosa e ossigeno la faranno da padroni. Lo studio della funzione  $K_C(T)$  ci dice quindi se una certa variazione di temperatura favorisce la reazione diretta oppure quella inversa.

## Conclusioni

I potenziali termodinamici sono grandezze "fittizie" non strettamente necessarie nell'ambito della termodinamica, ma permettono di rendere più generale la risoluzione dei casi reali. In particolare, il concetto di **energia libera**, consente di ottenere svariati risultati:

- Calcolare la massima quantità di lavoro estraibile da un sistema in quell'ambiente
- Trovare i punti di equilibrio di una generica trasformazione termodinamica
- Capire se un processo è spontaneo o richiede di essere "alimentato energeticamente"

Dal punto di vista formale questi risultati possono essere espressi come segue:

- Massima quantità di lavoro:  $W_{MAX} \leq - \Delta F$  (se si lavora a temperatura costante)
- Punti di equilibrio:  $(\delta F / \delta X)_{TV} = 0$  (se si lavora a volume costante) oppure  $(\delta G / \delta X)_{PT} = 0$  (se si lavora a pressione costante), dove X è un generico grado di libertà del sistema, in genere diverso dalle coordinate termodinamiche classiche (P,V,T)
- Spontaneità: un processo  $A \rightarrow B$  è spontaneo se  $\Delta G \leq 0$ , si trova all'equilibrio se  $\Delta G = 0$ , oppure richiede un "contributo energetico" se  $\Delta G \geq 0$

I potenziali termodinamici possono essere inquadrati nel seguente schema riassuntivo:

↓ <i>ambiente</i>	→ lavoro volumetrico	
	<b>U</b>	<b>H = U + PV</b>
	<b>F = U - TS</b>	<b>G = U + PV TS</b>

Cioè, quando si vuole che il potenziale in gioco tenga conto anche dal lavoro necessario per "liberare" il volume occupato dal sistema, allora si aggiunge il termine PV. Quando invece si vuole che potenziale in esame tenga conto anche del contributo termico dell'ambiente, allora si sottrae il termine TS.

Infine, ricordando che per una trasformazione irreversibile si ha sempre un aumento dell'entropia totale (sistema + ambiente), i potenziali termodinamici spiegano perché l'aumento di entropia  $\Delta S$  indica quanta energia è andata "sprecata", cioè non è più disponibile: infatti al crescere dell'entropia l'energia libera diminuisce (perché  $E_{LIBERA} = E_{SISTEMA} - TS$ ).

E' importante osservare che ciò vale nonostante l'energia totale sia sempre conservata. In altre parole, il concetto di energia libera sottolinea come le forme di energia non siano tutte uguali, e come la conversione da calore a lavoro sia vincolata da limiti più stringenti della semplice conservazione dell'energia totale.



## Bibliografia

- [1] Silvestrini, Mencuccini, *Fisica I Meccanica Termodinamica*, Liguori editore, 1990
- [2] Stefano Adriani, *I° principio della Termodinamica*, 2022  
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>
- [3] Stefano Adriani, *II° principio della Termodinamica*, 2022  
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>
- [4] Nino Zanghì, *Manualetto di Termodinamica*, Università di Genova
- [5] Stefano Adriani, *Esempi di calcolo differenziale*, 2022  
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>
- [6] Stefano Adriani, *Il concetto di Entalpia*, 2022  
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>
- [7] Wikipedia, *Thermodynamic Free Energy*, 2022  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamic\\_free\\_energy](https://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamic_free_energy)
- [8] Stefano Adriani, *Relazioni di Maxwell*, 2022  
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>