

ELEMENTI DI TERMODINAMICA

per studenti di biotecnologie

Dr. Giorgio F. SIGNORINI, PhD
Dipartimento di Chimica, Università di Firenze
via della Lastruccia, 3
I-50019 Sesto F. (Firenze), Italy
giorgio.signorini@unifi.it



- ultimo aggiornamento: 8 aprile 2025

Indice

0.1	Nozioni di base di chimica e fisica	9
0.2	Strumenti matematici	9
0.2.1	funzioni di più variabili e loro differenziali	9
1	Le leggi fondamentali della termodinamica	15
1.1	Introduzione	15
1.1.1	Che cos'è la termodinamica	15
1.1.2	Formulazione assiomatica della termodinamica	21
1.1.3	Termodinamica e meccanica statistica (macroscopico e microscopico)	22
1.2	Lo stato termodinamico	24
1.2.1	Stato di equilibrio (postulato 1). Variabili di stato e funzioni di stato	24
1.3	Trasformazioni termodinamiche	27
1.3.1	Come controllare le variabili: vincoli esterni	27
1.3.2	Variazioni di U, V, \mathbf{n} . Lavoro e calore. Primo principio della termodinamica	28
1.3.3	Rappresentazione del lavoro sul piano (V, p)	35
1.3.4	Postulato 2: definizione di entropia.	38
1.3.5	Rappresentazioni grafiche del postulato 2. Trasformazione reversibile.	40
1.3.6	Altra forma del postulato 2: principio di massima entropia rispetto ad un "vincolo interno"	42
1.3.7	Commento al principio di massima entropia	48
1.3.8	Corollario: principio di minima U	49
1.3.9	Equazione di stato	50

1.3.10	Equazione fondamentale (forma differenziale)	53
1.3.11	Entropia e calore acquisito reversibilmente	56
1.3.12	Il termine TdS come lavoro meccanico “sprecato”	58
1.3.13	Equivalenza di T con la temperatura sperimentale	60
1.4	Altre rappresentazioni del sistema. Potenziali termodinamici.	61
1.4.1	La funzione U come “potenziale termodinamico”.	61
1.4.2	Se il sistema <i>non</i> è isolato	63
1.4.3	Altri potenziali termodinamici: $H(S, p, \mathbf{n})$ e $G(T, p, \mathbf{n})$	65
1.4.4	Principi di minimo in H e G	67
1.4.5	Significato fisico delle variazioni di H e G	69
1.4.6	Importanza delle diverse rappresentazioni	73
1.5	Entropia statistica	74
1.5.1	Entropia e “disordine”	76
1.5.2	Sistemi non isolati. Distribuzione di Boltzmann	77
1.5.3	Interpretazione microscopica di lavoro e calore	78
1.5.4	Entropia assoluta. Terzo Principio della termodinamica	79
1.6	I postulati e i principi classici della termodinamica	80
1.6.1	Principio ”zero”	81
1.6.2	Primo Principio	81
1.6.3	Secondo Principio	82
1.6.4	Terzo Principio	82
1.7	Schema riassuntivo del capitolo 1	83
2	Sistemi semplici	87
2.1	Gas ideale	88
2.1.1	Equazione di stato del GI nelle rappresentazioni $S(U, V, \mathbf{n})$ e $G(p, T, \mathbf{n})$	91
2.1.2	Deviazioni dall’idealità	94
2.2	Capacità termica	96
2.3	Determinazione di grandezze termodinamiche	101
2.3.1	lavoro	101
2.3.2	calore	105

2.3.3	Variazione di energia interna	106
2.3.4	Entalpia	106
2.3.5	Variazione di entropia	106
2.3.6	Energia libera di Gibbs	115
2.3.7	Espansione libera nel GI	116
2.3.8	Trasformazione isoterma	116
2.3.9	Trasformazione adiabatica	117
2.3.10	TABELLA Espressioni per le grandezze t.d. (sistemi semplici) .	125
2.3.11	TABELLA Calcolo di Q , W , ΔU e ΔS in un gas ideale per varie trasformazioni	126
2.4	Cenni su macchine termiche, refrigeratori, pompe di calore.	126
2.5	Cambiamenti di stato	127
2.5.1	Condizioni di equilibrio: il potenziale chimico μ	127
2.5.2	Variazione di G con la pressione	131
2.5.3	Variazione di G con la temperatura	134
2.5.4	Diagramma delle fasi e regola delle fasi	136
2.5.5	Equazione della curva di coesistenza di fasi (o “curva limite”) .	138
2.5.6	Punti caratteristici nel diagramma delle fasi: punto critico e diagramma dell’acqua	145
2.5.7	Altre grandezze termodinamiche in fasi diverse; entalpia e entropia di transizione	148
2.5.8	riassunto: cambiamenti di stato in sistema semplice	152
3	Miscela	153
3.1	Quantità molari parziali	153
3.1.1	Potenziale chimico	155
3.1.2	Potenziale chimico di un componente gassoso	156
3.2	Termodinamica del mescolamento	158
3.2.1	Miscela di gas	158
3.2.2	Miscela di due liquidi in equilibrio coi relativi vapori	160
3.2.3	Entalpia ed entropia di mescolamento	166
3.3	Proprietà colligative delle soluzioni	167

3.4	Diagrammi di fase delle miscele	170
3.4.1	Regola delle fasi in una miscela	170
3.4.2	Esempi	172
3.5	Principali formule sulle miscele	179
4	Sistemi chimici	181
4.1	Termochimica	181
4.1.1	Differenze di entalpia standard	181
4.1.2	Processi endotermici ed esotermici	184
4.1.3	Entalpia di legame	185
4.1.4	Entalpia standard di reazione	186
4.1.5	Entalpia standard di formazione	188
4.1.6	Termochimica: riassunto	190
4.2	Equilibrio chimico	190
4.2.1	Definizione del sistema	190
4.2.2	Spontaneità e equilibrio	192
4.2.3	Dipendenza di $\Delta_r G$ dalla composizione. Costante di equilibrio .	194
4.2.4	Dipendenza dell'equilibrio dalla temperatura	196
4.2.5	Dipendenza dell'equilibrio dalla pressione	200
4.2.6	Energia libera di Gibbs standard di formazione	201
4.2.7	Equilibrio chimico: riassunto	206

PREMESSA: prerequisiti

Per seguire il corso con profitto, lo studente deve avere un bagaglio di conoscenze di base in chimica, fisica e matematica. Nei prossimi due paragrafi se ne dà un elenco sommario.

0.1 Nozioni di base di chimica e fisica

- atomi, molecole, tabella periodica degli elementi
- la mole
- gli stati della materia: solido, liquido, gas
- grandezze fisiche fondamentali: massa, velocità, accelerazione, forza, energia (cinetica, potenziale e totale), pressione, temperatura assoluta
- unità di grandezza nel sistema internazionale

0.2 Strumenti matematici

- funzioni, derivate, differenziali, integrali
- massimo e minimo di funzioni

0.2.1 funzioni di più variabili e loro differenziali

Richiamiamo qui alcuni concetti sulle funzioni di più variabili che è importante padroneggiare per comprendere la termodinamica.

Per un esauriente ripasso, vedi Atkins and DePaula [2010] “Mathematical Background 2: Multivariate calculus”.

$$f = f(x, y)$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y=const} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x=const} dy$$

$$d(fg) = gdf + fdg$$

Notare che in generale la quantità infinitesima

$$df = a(x, y) dx + b(x, y) dy$$

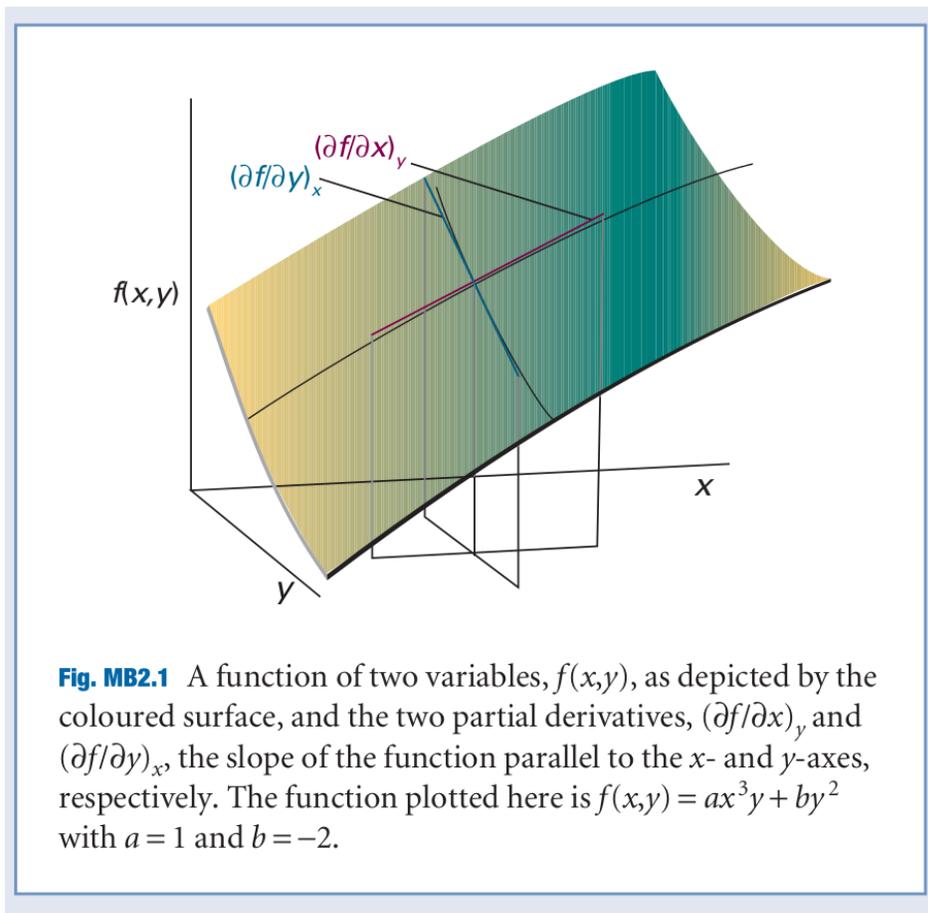


Figura 1: *funzione di due variabili (da Atkins and DePaula, 2010)*

non è un “differenziale esatto”; lo è solo se $a(x, y)$ e $b(x, y)$ sono le derivate parziali di $f(x, y)$.

Se df è un differenziale esatto

1. conoscendo $a(x, y)$ e $b(x, y)$ si può risalire a $f(x, y)$
2. l'integrale di df tra due punti A e B sul piano xy non dipende dal percorso di integrazione, ma solo dal valore di f in A e B :

$$\int_A^B df = f(B) - f(A)$$

ne consegue che l'integrale su un percorso chiuso è nullo:

$$\oint df = 0$$

Se invece df non è un differenziale esatto, il suo integrale di linea $\int_A^B df$ dipende dal percorso $A \rightarrow B$, e su un percorso chiuso si ha

$$\oint df \neq 0$$

ELEMENTI DI TERMODINAMICA

Capitolo 1

Le leggi fondamentali della termodinamica

1.1 Introduzione

1.1.1 Che cos'è la termodinamica

Iniziamo cercando di chiarire qual è il campo di indagine della termodinamica. Molti sanno che si tratta della materia che “studia il calore”: il che, pur essendo sostanzialmente corretto, tuttavia non fa che spostare la nostra attenzione sulla natura del calore e sulla sua relazione con gli altri campi delle scienze fisiche, in particolare con la meccanica e le sue leggi fondamentali.

Con la teoria della **meccanica** si studiano *corpi* semplici: oggetti la cui sola proprietà rilevante è la *massa*. Lo scopo è quello di descriverne il *moto*: cioè come la *posizione* di un corpo varia nel *tempo*. La formulazione classica (di Newton) si fonda su alcuni principi o leggi fondamentali, in cui il ruolo centrale è costituito dalla *forza* che agisce sul corpo: la variazione della velocità di un corpo avviene nella direzione della forza ed è proporzionale all'intensità di quest'ultima. Scrivendo le opportune equazioni, posizione e velocità del corpo possono essere ricavate in ogni istante se si conosce l'andamento della forza nello spazio e nel tempo (e la posizione e la velocità iniziali¹).

¹In base alle equazioni di Newton in una dimensione, la posizione $x(t)$ e la velocità $v(t)$ del corpo di massa m sottoposto alla forza F sono date dalla risoluzione del sistema di equazioni

$$\begin{aligned}x(t) &= x(0) + \int_0^t v(t') dt' \\v(t) &= v(0) + \int_0^t a(t') dt' \\a(t) &= \frac{F(t)}{m}\end{aligned}$$

Altre grandezze collegate alla forza e al moto, come l'energia cinetica (E_{cin}) e l'energia potenziale (E_{pot}), possiedono utili proprietà: ad esempio si può dimostrare che l'energia totale $E = E_{cin} + E_{pot}$ resta costante²; o che un corpo fermo, una volta rimosso il vincolo che lo blocca, tende a muoversi verso il minimo dell'energia potenziale³, convertendo energia potenziale in energia cinetica.

ovvero

$$x(t) = x(0) + v(0) \cdot t + \int_0^t dt' \int_0^{t'} \frac{F(t'')}{m} dt''$$

che è risolubile (almeno in teoria) se sono noti $x(0)$, $v(0)$ e la forza che agisce sul corpo in ogni istante.

²questo *principio di conservazione dell'energia totale* vale solo in sistemi *conservativi*, cioè in assenza di forze di attrito

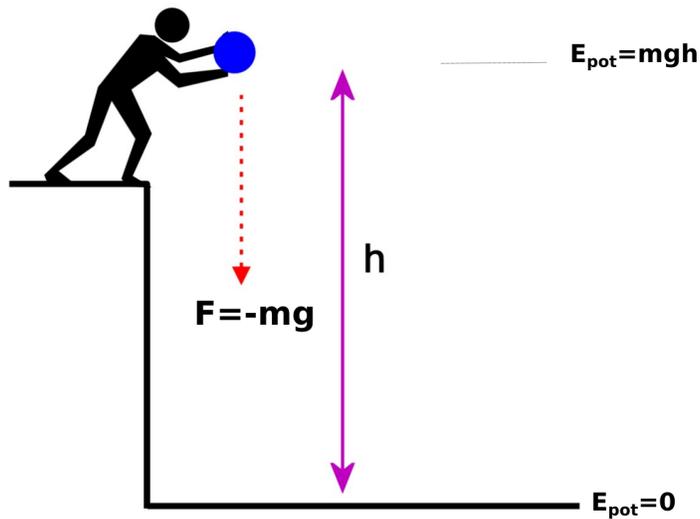
³infatti per definizione $F_x = -\frac{\partial E_{pot}}{\partial x}$, cioè la forza è diretta nel verso in cui diminuisce l'energia potenziale

Illustriamo quanto detto con un problema elementare di meccanica: un corpo grave che, da fermo, viene lasciato cadere da una certa altezza h .

La forza di gravità è $F = -mg$. Se, ad esempio, il problema posto è: “che velocità possiede il corpo quando tocca terra?”, la risposta

$$|v| = \sqrt{2gh}$$

può essere trovata facilmente sia risolvendo le equazioni del moto^a, sia utilizzando il principio di conservazione dell'energia^b.



^aLe equazioni newtoniane del moto sono

$$0 = h - \frac{1}{2}gt^2$$

$$v = 0 - gt$$

ed eliminando t si ha

$$v = -\sqrt{2gh}$$

^bLa conservazione di E dà

$$E(0) = E(t)$$

$$E_{cin}(0) + E_{pot}(0) = E_{cin}(t) + E_{pot}(t)$$

$$0 + mgh = \frac{1}{2}mv^2 + 0$$

da cui

$$|v| = \sqrt{2gh}$$

Questa impostazione si dimostra efficace anche per descrivere il moto di corpi *reali*, cioè corpi dotati di dimensioni e forma, quando l'effetto di queste ultime sia trascurabile. Oppure, per descrivere insiemi di corpi semplici tra loro interagenti in moto libero, o tenuti a distanze fisse (corpi rigidi). Tuttavia, con il crescere del numero di componenti elementari di un sistema, la descrizione del loro moto diventa rapidamente troppo complessa per essere affrontata con gli strumenti della meccanica - e del resto essa è irrilevante: se studiamo un campione di liquido in un contenitore non ci interessa certo conoscere in dettaglio il moto di ciascuna delle molecole che lo compongono!

In contrasto con la meccanica, in **termodinamica** si studiano oggetti macroscopici (come il campione di liquido di cui sopra), disinteressandosi del loro moto o di quello dei loro componenti microscopici, e concentrandoci su alcune proprietà collettive (totali o medie), in particolare quelle legate ai flussi di energia. Le grandezze che caratterizzano il sistema sono la **quantità di sostanza**, l'**energia** totale e il **volume**. (Vedremo in seguito che, al posto di volume e energia, si possono usare anche altre grandezze come **temperatura** e **pressione**).

Alla luce di quanto detto, possiamo dare una definizione di termodinamica: ⁴

La termodinamica è la scienza fisica che studia sistemi macroscopici, il cui stato è caratterizzato da un numero limitato di grandezze (numero di particelle, energia, volume); in particolare, studia le trasformazioni tra stati dovute a trasferimento di energia in forma meccanica o termica.

Con il termine **macroscopico** si intende un sistema che ha dimensioni del laboratorio (ad esempio, numero di particelle microscopiche dell'ordine di $1 \text{ mol} \sim 10^{23}$, lunghezze dell'ordine del metro, masse dell'ordine del kg, etc), a differenza dei sistemi microscopici che hanno dimensioni atomiche.

Il sistema può scambiare energia con l'esterno in forma **meccanica**, cioè attraverso la variazione di una sua grandezza macroscopica (ad esempio il volume V) che accoppiata

⁴Questa è la definizione dell'Enciclopedia Italiana:

termodinamica: Parte della fisica che studia i processi macroscopici implicanti scambi e conversioni di calore; lo studio termodinamico, puramente fenomenologico, descrive i sistemi fisici con un numero limitato di parametri, misurabili macroscopicamente e tra i quali sussistono relazioni determinabili sperimentalmente. Alla base della t. è l'equivalenza fra calore e lavoro. ...

La descrizione di un sistema materiale costituito da molti componenti si può fare mediante grandezze istantanee (coordinate, velocità, massa) relative ai singoli componenti o mediante grandezze globali (massa complessiva, volume, pressione), misurabili macroscopicamente, dette variabili, o parametri di stato (\rightarrow), e il sistema così descritto è detto sistema termodinamico. Tra le variabili di stato sussistono relazioni dette equazioni di stato. Un sistema termodinamico, non interagente con l'esterno abbastanza a lungo, raggiunge uno stato di equilibrio termodinamico, in cui i parametri di stato sono uniformi e costanti nel tempo. Una trasformazione t. è un qualunque processo per cui un sistema si porta da uno stato di equilibrio t. a un altro

Enciclopedia Italiana Treccani

con una “forza” esterna (ad esempio, la pressione esterna p_e) compie un lavoro positivo o negativo (come dimostreremo più avanti, la variazione di energia del sistema associata ad una variazione dV di volume è $dU = -p_e dV$).

Oltre che in forma meccanica, lo scambio di energia può avvenire in forma **termica** (cioè, di calore), se il sistema è messo in contatto con un altro a diversa temperatura. Quest’ultimo meccanismo è esclusivo dei processi termodinamici. Grandezze come calore e temperatura non hanno significato nella meccanica.

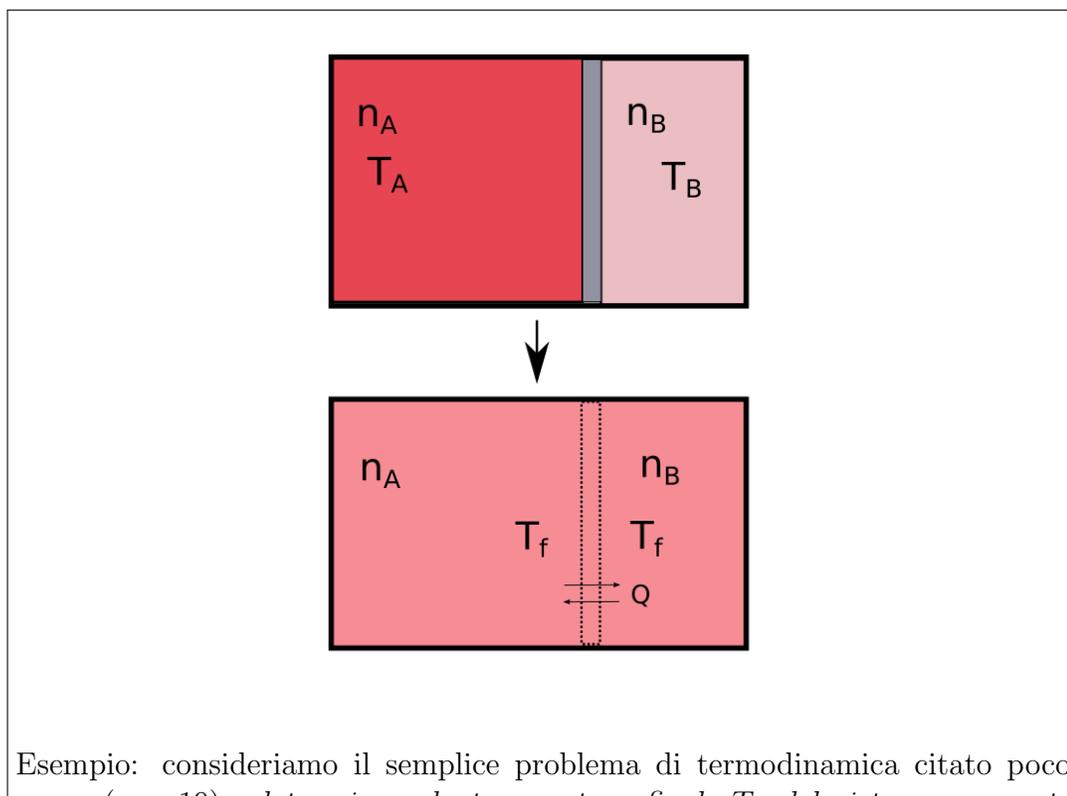
La conservazione dell’energia totale implica che in un sistema isolato tutti gli scambi interni di energia in forma meccanica e termica diano somma zero. Questo fatto prende il nome di “Primo Principio della Termodinamica”.

Seguendo il punto di vista di alcuni autori⁵ possiamo affermare che lo scopo generale della termodinamica è quello di determinare quale sarà lo *stato di equilibrio finale* quando in un sistema composto, isolato, si rimuove un *vincolo interno*: ad esempio, se abbiamo un sistema composto da due porzioni separate da una parete isolante, che si trovano a temperature diverse, lo scopo è stabilire in che direzione si evolve il sistema totale quando la parete viene eliminata.

Gli strumenti formali corrispondenti alle equazioni di Newton sono qui l’*equazione di stato* e l’*equazione fondamentale* del sistema⁶, in cui compaiono le grandezze termodinamiche. Il ruolo che in meccanica è dell’energia potenziale è qui svolto dal *potenziale termodinamico* (ad esempio l’entropia, o l’energia libera; si possono adottare approcci diversi) che in base ad un principio fondamentale, normalmente noto come “Secondo Principio della Termodinamica”, al rimuoversi di un vincolo tende a un massimo (l’entropia) o a un minimo (l’energia libera).

⁵Callen [1985], p. 26: “*The single, all-encompassing problem of thermodynamics is the determination of the equilibrium state that eventually results after the removal of internal constraints in a closed, composite system*”

⁶vedi le sezioni 1.3.9 e 1.3.10



Esempio: consideriamo il semplice problema di termodinamica citato poco sopra (pag 19): *determinare la temperatura finale T_f del sistema composto di due porzioni isolate di n_A e n_B moli della stessa sostanza, a temperature diverse, quando si rimuove l'isolamento*. Il sistema nella sua interezza è isolato. La soluzione si ottiene facilmente applicando il principio di conservazione di energia e il principio di massima entropia totale:^a

$$T_f = \frac{n_A T_A + n_B T_B}{n_A + n_B}$$

^aConsideriamo il caso in cui la rimozione consiste nel rendere possibile il passaggio di calore, ma non di materia.

Poniamo $T_A > T_B$. Il *secondo principio* ha come conseguenza che, tolto il setto, il calore fluisce da A a B (v. la sez. 1.3.13). Indicando il calore Q con il segno positivo se entra in una porzione del campione, negativo se esce, si ha quindi

$$Q_A < 0$$

con $Q_B = -Q_A$; secondo il *primo principio*, infatti, il calore che entra in B è uguale a quello che esce da A, perché il sistema completo è isolato

Se la capacità termica molare costante è C dalla sua definizione (sez. 2.2) si ha

$$Q_A = n_A C (T_f - T_A) < 0$$

$$Q_B = n_B C (T_f - T_B) > 0$$

da cui risulta che $T_A > T_f > T_B$; il valore di T_f si può ricavare da $Q_B = -Q_A$:

$$n_B C (T_f - T_B) = n_A C (T_A - T_f)$$

da cui

$$T_f = \frac{n_A T_A + n_B T_B}{n_A + n_B}$$

Notare che il risultato non dipende dalla natura della sostanza (cioè da C), ma solo dalle quantità e dalle temperature delle due porzioni

In conclusione, la termodinamica studia gli stessi corpi materiali della meccanica, solo su scala diversa.

È interessante notare alcune analogie che esistono tra la trattazione della meccanica e quella della termodinamica; ad esempio, in entrambi i casi

1. per risolvere un dato problema si possono usare approcci diversi e grandezze diverse (forza o energia in meccanica; entropia o energia libera in termodinamica)
2. in assenza di vincoli un sistema tende a muoversi verso il minimo, rispettivamente dell'energia potenziale e dell'energia libera
3. l'energia totale di un sistema isolato si conserva

Un'importante differenza, invece, è che mentre in generale nei problemi di meccanica è possibile scrivere esplicitamente l'espressione della forza e quindi le equazioni del moto, le grandezze che compaiono nelle equazioni termodinamiche si possono scrivere in forma analitica solo per alcuni modelli teorici, come il gas ideale; nei casi reali, l'andamento delle grandezze si ricava da misure sperimentali o da simulazioni numeriche.

1.1.2 Formulazione assiomatica della termodinamica

Storicamente, la termodinamica è nata da alcune osservazioni sperimentali sul calore e sulle macchine termiche, a partire dalle quali sono state sviluppate nell'Ottocento varie teorie diverse. Nel corso del secolo si è riconosciuto che le teorie esistenti erano sostanzialmente equivalenti e si è fatto uno sforzo per ricondurle ad unità, con il riconoscimento da parte della comunità scientifica di un corpo di leggi e grandezze fondamentali compatibili con le diverse trattazioni. È importante tenere a mente che al tempo del primo sviluppo della termodinamica non c'era una visione chiara e condivisa sulla struttura intima della materia, cioè sull'esistenza degli atomi e delle molecole; perciò la teoria "del calore e del lavoro" ha progredito inizialmente in modo indipendente dal resto della fisica.

Con l'affermarsi della teoria atomica è naturalmente sorta la necessità di riconciliare la meccanica dei corpi semplici con il comportamento termico degli oggetti macroscopici. In seguito, è stato necessario integrare in questa visione anche la meccanica quantistica.

Parallelamente si è cercato di superare l'impostazione puramente fenomenologica della termodinamica e dei suoi principi. Dal secolo scorso esiste una teoria formale della termodinamica, matematicamente rigorosa e concettualmente semplice⁷, che è basata - come la meccanica classica o quantistica - su pochi assiomi o postulati di carattere universale. Essa è particolarmente adatta a integrarsi con una trattazione microscopica, pur conservando una sua validità generale che prescinde dall'esistenza dei corpi elementari come gli atomi.

⁷fondata da Carathéodory [1909] e consolidata da Callen [1960]

Questa formulazione “assiomatica”, tuttavia, per qualche motivo ancora non è diventata lo standard nell’insegnamento, soprattutto ai livelli più elementari. Abbiamo cercato qui di colmare questa mancanza, proponendola agli studenti di corsi di laurea triennale, nella convinzione che essa possa fornire loro delle basi culturali più solide e durature.

Il corso è basato sui testi fondamentali di Chandler [1987] e Callen [1985]⁸, nonché sull’efficace sintesi di Swendsen [2012] (capitolo 9).

1.1.3 Termodinamica e meccanica statistica (macroscopico e microscopico)

Sappiamo che un sistema «termodinamico» (cioè macroscopico) è costituito da un numero altissimo (agli effetti pratici, infinito: $N \rightarrow \infty$), di particelle microscopiche che seguono le leggi della meccanica.

Ogni stato microscopico del sistema è costituito dal complesso degli stati di tutte le particelle: nella meccanica classica questi sono univocamente determinati dalla lista delle loro coordinate e velocità (o momenti), in quella quantistica dall’autofunzione totale che contiene le variabili dinamiche di ciascuna di esse.

In termodinamica si considerano solo gli effetti *macroscopici* degli stati *microscopici*, effetti che sono di tipo statistico: cioè medie o somme. Per esempio, l’energia totale del sistema E è la somma delle energie ϵ_i dei singoli corpi:

$$E = \sum_i^N \epsilon_i$$

Se il sistema può scambiare energia con l’esterno, e quindi E può fluttuare, l’energia totale osservata in laboratorio è la media delle energie totali di tutti i microstati ν :

$$E = \langle E_\nu \rangle$$

Una breve riflessione ci può convincere che ci sono **diversi stati microscopici compatibili con uno stesso stato macroscopico**: ad esempio, scambiando tra loro posizione e velocità di due particelle di un gas ideale lo stato macroscopico risulta lo stesso.

È evidente che il numero di stati è ancora maggiore (enormemente maggiore) di quello delle particelle (vedi la figura 1.1):

Mentre è vero che le proprietà macroscopiche sono determinate dal comportamento microscopico, come abbiamo detto la termodinamica in sé *prescinde* dall’esistenza dei corpi e degli stati microscopici. Si basa su degli assiomi che volendo si possono derivare dalla descrizione microscopica, ma che sono assunti come postulati.

⁸Keszei [2013] segue da vicino questo testo in una forma semplificata e più didattica

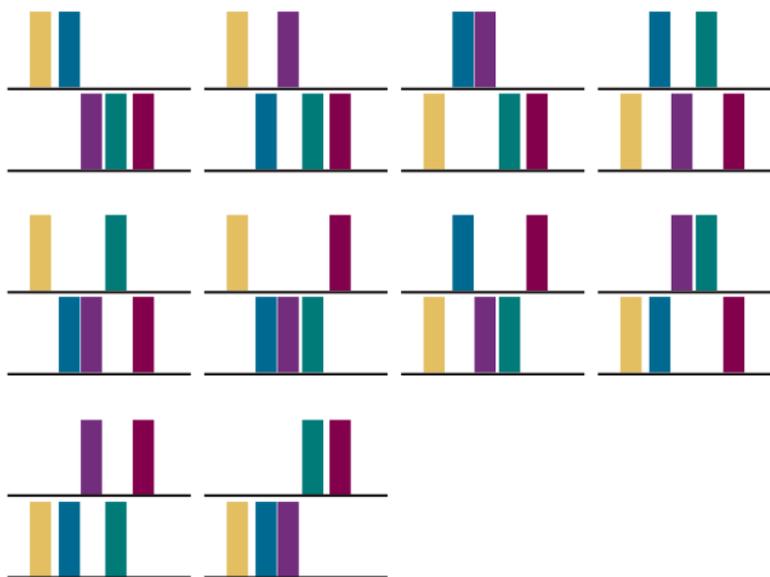


Figura 1.1: *Illustrazione di come 5 molecole su 2 livelli energetici, con 3 sul primo livello e 2 sul secondo, danno luogo a 10 microstati (da Atkins and DePaula, 2010)*

I postulati riguardano essenzialmente

- la definizione dello stato termodinamico
- le trasformazioni tra stati

Questi argomenti sono trattati nelle prossime due sezioni.

1.2 Lo stato termodinamico

N.B. Da ora in poi l'energia totale del sistema, invece che con E , è indicata con U e chiamata anche “energia interna”, per coerenza con la simbologia adottata dalla maggior parte dei testi di termodinamica. Fare attenzione al fatto che mentre la lettera U è spesso usata, in meccanica, per denotare l'energia *potenziale*, nel nostro caso designa l'energia totale, che contiene anche l'energia *cinetica*.

1.2.1 Stato di equilibrio (postulato 1). Variabili di stato e funzioni di stato

Sperimentalmente si vede che molti sistemi macroscopici evolvono naturalmente, in poco tempo, verso uno stato le cui proprietà rimangono in seguito costanti. Questo stato è detto stato di **equilibrio**. Le proprietà che caratterizzano lo stato sono misurate da poche variabili. In particolare, si osserva che nello stato di equilibrio non vi sono variazioni nell'energia, nella quantità di materia del sistema e nello spazio da esso occupato. Poniamo dunque alla base della termodinamica questa definizione:

POSTULATO 1

Un sistema termodinamico all'equilibrio è completamente determinato dalle variabili macroscopiche U, V, n_1, n_2, \dots

(1.1)

dove

U = energia totale (detta anche “energia interna”)

V = volume totale

n_1, n_2, \dots = numero di moli della sostanza 1, della sostanza 2, etc., legati ai numero totale di particelle di ciascuna sostanza, N_i , dalla relazione

$$n_i = \frac{N_i}{N_{Avogadro}} \quad (1.2)$$

Per semplicità di scrittura, la lista del numero di moli di ciascuna sostanza può essere rappresentata compattamente dal vettore \mathbf{n} :

$$\mathbf{n} \equiv \{n_1, n_2, \dots\}$$

Come si vede, formalmente questo è un postulato, cioè una proposizione che viene accettata *a priori* come valida. In altre parole, un sistema che non soddisfa questo postulato non costituisce oggetto della termodinamica.

Precisiamo che all'equilibrio U, V, \mathbf{n} sono rigorosamente fisse solo se il sistema è *isolato* (v. avanti 1.3.1), cioè se non vi può essere scambio né di energia né di materia con l'ambiente circostante. Negli altri casi, all'equilibrio è fisso il valore *medio* di queste quantità, intorno al quale vi sono delle minime oscillazioni, che però non hanno rilevanza macroscopica⁹: ad esempio, in un sistema *aperto* in equilibrio il numero di molecole n oscilla, ma le sue variazioni relative sono dell'ordine del 10^{-8} % (Swendsen [2012])!

Le variabili

$$U, V, \mathbf{n}$$

sono dette **variabili di stato**. Esse *definiscono* lo stato termodinamico del sistema. Qualunque funzione di queste variabili rappresenta invece una *proprietà* dello stato, ed è detta **funzione di stato**¹⁰. Un esempio che incontreremo presto è la funzione entropia

$$S = S(U, V, \mathbf{n})$$

Possiamo anticipare fin da ora che la distinzione in variabili e funzioni di stato non è rigida, e che se una funzione è invertibile può essere definita come variabile, assumendo al tempo stesso una delle variabili come funzione, ad esempio ponendo

$$U = U(S, V, \mathbf{n})$$

Concludiamo questa sezione con alcune considerazioni.

Come si vede, tutte le variabili che definiscono lo stato sono *estensive*

grandezza estensiva: che dipende dalla quantità della sostanza che compone il sistema. Esempio: massa, volume, energia

grandezza intensiva: che *non* dipende dalla quantità della sostanza che compone il sistema. Esempio: densità, pressione, temperatura

Quella di usare U, V, \mathbf{n} per definire lo stato è una scelta naturale, poiché esse sono direttamente in relazione con la meccanica delle particelle microscopiche che costituiscono il sistema. In seguito vedremo che lo stato di un sistema può ugualmente essere individuato da altre variabili da queste dipendenti: ad esempio, da

$$p, T, \mathbf{n}$$

dove p è la pressione e T è la temperatura assoluta. Ovviamente il numero delle variabili *indipendenti* di un sistema rimane lo stesso:

⁹v. anche Kelly, 2002, p. 2

¹⁰cfr. Swendsen [2012]

numero di variabili indipendenti per un sistema omogeneo ad una sola fase:

$$2 + \text{il numero di componenti chimiche}$$

L'argomento del numero di variabili indipendenti sarà ripreso e approfondito in occasione dell'illustrazione della “regola delle fasi” (sezioni 2.5.4 e 3.4.1).

Esiste una stretta relazione tra questo postulato e il cosiddetto “Postulato dello Stato” esposto in alcuni testi, specie in ambito ingegneristico¹¹, che nella sua forma più semplice è: “Lo stato termodinamico di un sistema compressibile semplice è completamente determinato da due variabili intensive indipendenti”. Non approfondiamo ulteriormente questa relazione.

¹¹vedi ad es. Reynolds and Colonna, 2018, p. 37

1.3 Trasformazioni termodinamiche

Stabilito che un sistema in stato di equilibrio è univocamente determinato dalle variabili U, V, \mathbf{n} , ci domandiamo ora come avviene il passaggio da uno stato ad un altro. Naturalmente il passaggio non avverrà in modo spontaneo, perché ciò vorrebbe dire che il sistema *non* è in equilibrio.

Per portare il sistema in un nuovo stato dobbiamo modificare (dall'esterno) una o più delle variabili di stato. È utile, innanzitutto, vedere come le variabili si possono *mantenere fisse*: cioè con quali mezzi sperimentali possiamo controllare l'esistenza stessa dello stato.

1.3.1 Come controllare le variabili: vincoli esterni

Per controllare il valore delle variabili di stato si usano quelle che in modo molto generale possono essere definite “pareti” o “vincoli esterni”. Ciascuna variabile può essere controllata attraverso vincoli che non influenzano le altre:

- Il volume V si può tenere fisso circondando il contenitore con delle pareti rigide;
- Il numero di molecole n , usando pareti impermeabili, cioè che non permettono il passaggio di materia;
- L'energia U , con pareti ad isolamento termico (o adiabatiche). Pareti di questo tipo non consentono all'energia del sistema di cambiare quando sono fisse le altre variabili; la loro importanza risulterà chiara nelle prossime sezioni.

Spesso si usano le seguenti definizioni riguardo alle condizioni del sistema:

CONDIZIONI DEL SISTEMA:

aperto: può scambiare con l'esterno sia energia che materia

chiuso: può scambiare energia, ma non materia

isolato: non può scambiare né energia né materia

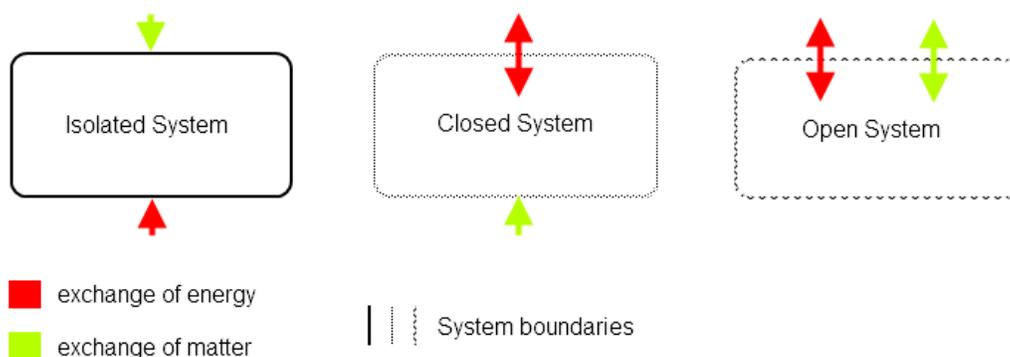


Figura 1.2: *Illustrazione della differenza tra sistema aperto, chiuso, e isolato (da Science-Ready, 2024)*

Una situazione intermedia tra “isolato” e “chiuso”, ma di particolare interesse per la nostra trattazione, si ha quando il sistema può scambiare energia sotto forma meccanica, ma non sotto forma di calore, come nel modello della sezione seguente (1.3). Come già detto, essa può essere realizzata utilizzando una parete termicamente isolante, o adiabatica, ma deformabile e permeabile; le trasformazioni realizzate in queste condizioni sono anch’esse chiamate adiabatiche:

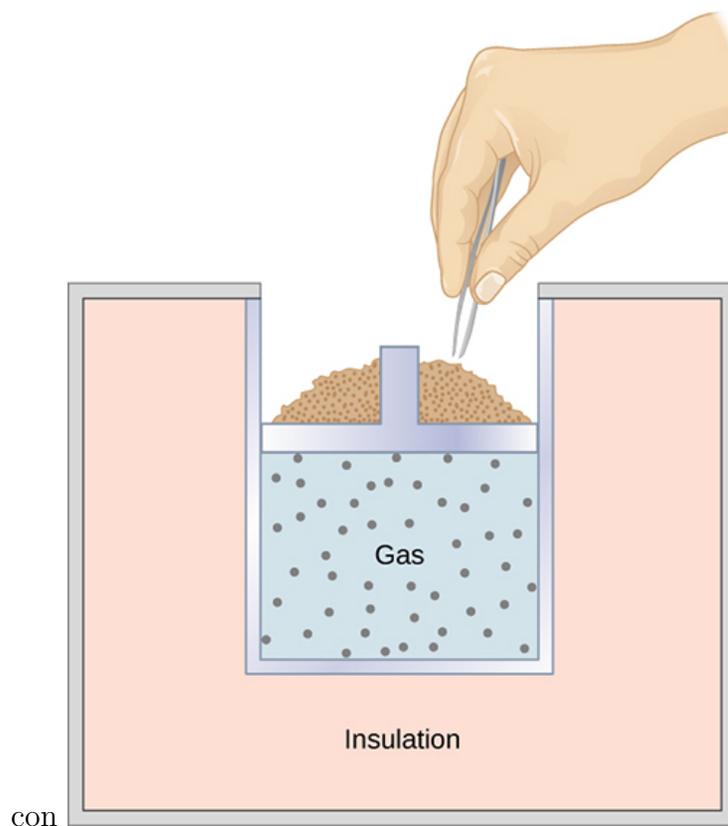
trasformazione adiabatica: trasformazione in cui un sistema *chiuso* può scambiare energia come lavoro, ma non come calore

1.3.2 Variazioni di U, V, n . Lavoro e calore. Primo principio della termodinamica

Esaminiamo ora come si possono modificare le variabili di stato. In particolare, vogliamo esaminare

1. se le variabili di stato sono indipendenti, cioè se una variabile può essere modificata senza modificare le altre
2. quali variazioni sono consentite dai vincoli posti alle pareti del sistema, e quali no

Per fissare le idee ci riferiamo ad un sistema molto semplice: un gas contenuto in un cilindro sormontato da un pistone mobile a cui è applicata una pressione, tramite un peso. Immaginiamo che il peso sia controllabile in modo quasi-continuo, ad esempio sia costituito da un contenitore di sabbia: aggiungendo o togliendo un granello di sabbia la pressione cambia di una quantità molto piccola. Altri scambi di energia con l’esterno sono impediti attraverso un isolamento termico, ottenuto circondando il sistema con pareti *adiabatiche*. La situazione è rappresentata nella figura la figura 1.3



con **Figura 1.3:** *Un sistema di riferimento (da OpenStax, 2024)*

Notare che la pressione esterna è data dal peso mg diviso la superficie di impatto del pistone, A (figura 1.4):

$$p_e = \frac{mg}{A}$$

Delle variabili di stato:

- Il volume V si può cambiare facendo muovere il pistone;
- la composizione n , aggiungendo o togliendo una quantità di composto chimico

Entrambe queste variazioni **possono o non possono** determinare una concomitante variazione di U .

Consideriamo V . Si può far muovere il pistone applicando una pressione p_e diversa dalla pressione di equilibrio del sistema, per esempio minore. In questo caso il pistone si alza di una quota h e V aumenta (vedi Fig. 1.4). Facendo riferimento alla figura, poiché la forza peso è diretta in verso opposto alla quota verticale ed è $-mg$, il lavoro

compiuto dalla forza peso è

$$\begin{aligned}\text{Lavoro eseguito sul sistema} &= -mg \cdot h \\ &= -p_e Ah \\ &= -p_e \Delta V\end{aligned}$$

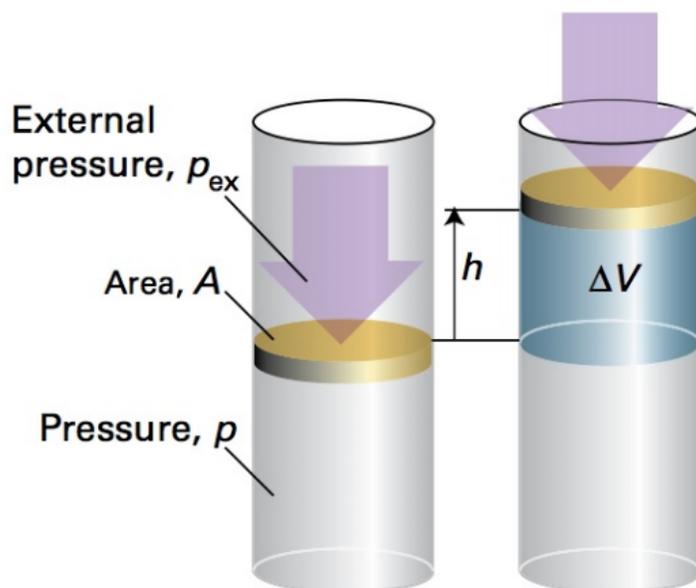


Figura 1.4: Lavoro espansivo-compressivo (da Atkins and de Paula, 2009)

infatti la pressione è data dalla forza diviso la superficie ($p_e = \frac{mg}{A}$), e la variazione di volume del gas nella camera è $\Delta V = Ah$. Notare che il lavoro eseguito sul sistema in questa espansione è una quantità negativa, cioè è *il gas che compie lavoro sul pistone*, e di conseguenza U diminuisce.

Analogamente avviene, se si applica una pressione maggiore di quella di equilibrio del gas: in questo caso h è negativo, ΔV è negativo (il volume del gas diminuisce), e l'energia trasferita al sistema è complessivamente positiva.

Nonostante questo risultato sia stato ottenuto per un caso modello, il risultato è generale. L'energia ΔW trasferita al sistema a seguito di una variazione di volume ΔV contro una pressione esterna p_e è

$$\Delta W = -p_e \Delta V = \Delta U$$

Quest'espressione dice che **ad una modifica di V corrisponde in generale una modifica di U , tranne nel caso in cui la pressione esterna sia nulla** (nel nostro esempio, la situazione in cui non c'è sabbia ed il pistone è completamente libero di muoversi); in questo caso ovviamente il volume aumenta, ma non essendoci alcun lavoro compiuto dal sistema l'energia totale di quest'ultimo non cambia. Avremo modo di tornare più avanti¹² su questa particolare trasformazione, detta “**espansione libera**”.

Veniamo ora a \mathbf{n} , il numero di molecole delle varie specie chimiche presenti nel sistema. Ci si può convincere facilmente che è possibile variare \mathbf{n} senza variare V semplicemente bloccando il pistone, ed introducendo (o sottraendo) molecole di una o più specie, ad esempio permettendone il passaggio attraverso un setto (semi)permeabile fissato al fondo del cilindro. Un altro modo è far avvenire una reazione chimica tra i componenti. In entrambi i casi, se le pareti del sistema non permettono il passaggio di energia, U aumenta o diminuisce in proporzione alla quantità di molecole create o distrutte, con un coefficiente tipico di ciascun componente, che è detto “**potenziale chimico**”, μ . Alle variazioni dei componenti, Δn_i , è associata una variazione di energia del sistema¹³ uguale a

$$\Delta W' = \sum_i \mu_i \Delta n_i \quad (1.3)$$

Vedremo che si può variare \mathbf{n} senza variare U (né V), ad esempio cambiando la composizione (ma non il numero totale di molecole) di una miscela di gas ideali (vedi la sezione 2.1). In queste sostanze non vi è nessuna energia potenziale di interazione tra le molecole, e la sostituzione di una molecola A con una B non modifica U . In termini della 1.3, $\mu_B = \mu_A$ e $\Delta n_B = -\Delta n_A$ per cui $\Delta W' = 0$

Quanto all'**energia interna** U , abbiamo visto fin qui che la si può modificare *indirettamente* per effetto di una modifica di V e/o \mathbf{n} . È possibile variarla senza modificare le altre variabili?

L'esperienza ci insegna che è possibile. Ad esempio, se il sistema viene messo in contatto termico con l'ambiente (cioè attraverso pareti *diabatiche*, o *diatermiche*), si osserva un flusso di energia dal corpo a temperatura maggiore verso quello a temperatura minore. Conseguentemente, l'energia interna del nostro sistema viene modificata.

¹²1.3.3 a pag. 37

¹³possiamo definire questa variazione di energia come “lavoro chimico”, in accordo con molti autori, ad es. Chandler [1987] (vedi p. 6-7) o Herzfeld [2024]; in altri (v. DeVoe [2001], sec. 5.2, e Knuiman et al. [2012]) il termine chimico *non* è definito come “lavoro” vero e proprio. In definitiva, si tratta solo di una questione di termini: il punto importante è che non è “calore” (vedi il resto di questa sezione).

Consideriamo il seguente processo (Figura 1.5). Inizialmente la parete adiabatica non è presente, e il sistema è in equilibrio con l'ambiente (stato 1). Inseriamo la parete (2) e comprimiamo V , facendo aumentare l'energia interna (3). Poi la rimuoviamo di nuovo (4) e facciamo eseguire al sistema un'espansione libera (5), riportandolo alle condizioni iniziali di V e in equilibrio con l'ambiente. In questa seconda fase (da 4 a 5), il gas non ha ceduto energia meccanicamente ($p_e = 0$), e tuttavia dato che esso ha la stessa U di partenza (infatti in 1 e 5 è nello stesso stato) deve avere perso in altro modo, a favore dell'ambiente, l'energia guadagnata nella prima fase con la compressione (da 2 a 3).

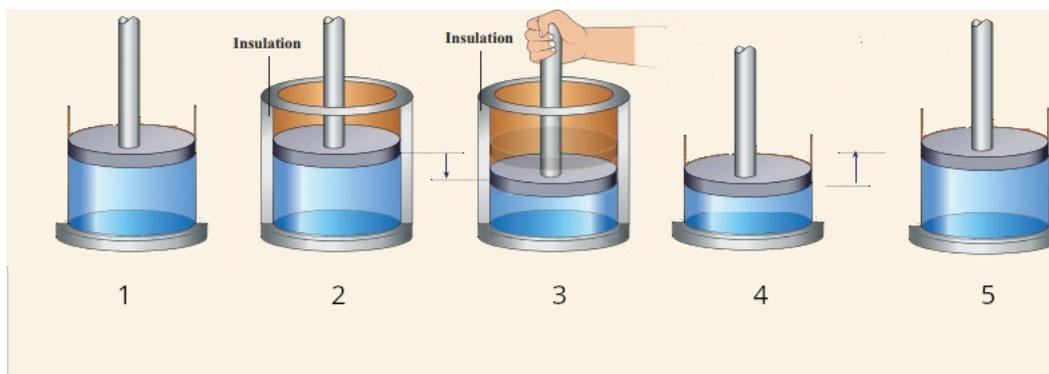


Figura 1.5: Un processo di compressione adiabatica e successiva espansione libera diatermica (in 4 e 5 non c'è pressione sul pistone). Nel sistema si ha aumento di energia interna tramite lavoro meccanico (da 2 a 3) e successiva perdita della stessa quantità di energia come calore tra 3 e 5. Infatti il sistema in 1 e in 5 è nello stesso stato e quindi $U(5) = U(1)$.

L'energia trasferita tra sistema e ambiente senza coinvolgere lavoro meccanico o chimico (cioè senza modificare V né n) è il **calore**.

Come vediamo dall'ultimo esempio, la stretta relazione tra calore e lavoro è dettata da un principio fondamentale della fisica:

l'energia totale dell'insieme {sistema + ambiente esterno} si conserva.

Possiamo quindi dare una definizione quantitativa di calore (Callen 1985):

*In una trasformazione, il **calore** trasferito al sistema è la differenza della sua **energia interna** tra lo stato finale e quello iniziale, meno il **lavoro** compiuto sul sistema stesso*

In altre parole, la differenza di energia interna è determinata sia dal lavoro eseguito, sia dal flusso di calore. Se non è stato compiuto lavoro, il flusso di calore è esattamente uguale alla differenza di U .

Possiamo pensare all'energia interna di un sistema come all'acqua di un lago¹⁴ (figura 1.6): la sua quantità è una proprietà del sistema (il lago) in un certo stato, e può variare sia a causa del lavoro (apporto o sottrazione di acqua tramite valvole di carico e scarico), sia tramite il calore (pioggia o evaporazione). Né l'acqua passata nei tubi, né la pioggia/l'evaporazione sono proprietà del sistema: sono solo *forme diverse di trasferimento* di acqua.

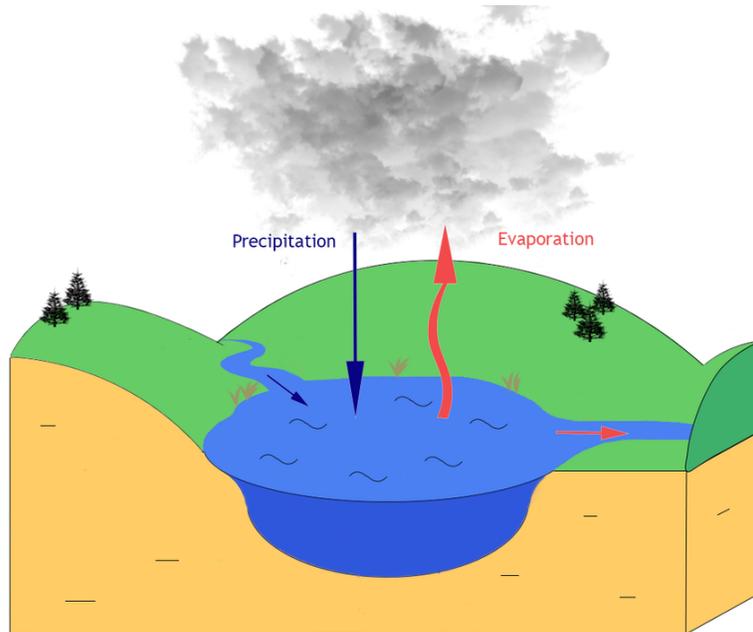


Figura 1.6: Il sistema termodinamico come un lago: la quantità di acqua nel lago (l'energia interna) può variare sia attraverso i canali di adduzione o scarico (il lavoro), sia per pioggia ed evaporazione (il calore)

Per formulare matematicamente il principio appena esposto -la definizione di calore- prendiamo in considerazione variazioni di energia infinitesime, in modo tale che i coefficienti contenuti nell'espressione del lavoro (ad esempio p_e) possano essere assunti come costanti (rispetto alle altre variabili) durante la variazione. In sostanza, per un trasferimento infinitesimo di energia sotto forma di calore, dQ , e di lavoro, dW ¹⁵, la variazione infinitesima di energia interna dU è

CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA (PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA)
$dU = dQ + dW \tag{1.4}$

¹⁴cfr. Callen [1985] sec. 1-8

¹⁵ricordiamo che dW contiene sia il lavoro meccanico che quello chimico, come discusso sopra

Notare che -come l'acqua passata nei canali o quella aggiunta o persa per pioggia o evaporazione- dQ e dW sono solo forme di *trasferimento* di energia. Mentre U è una quantità ben definita per un dato stato, Q e W non lo sono: non esiste un valore unico di Q o W corrispondente a un certo stato (U, V, \mathbf{n}) . Infatti, una volta che ho trasferito al sistema una certa quantità di energia come calore o lavoro, essa diventa indistinguibile da energia che potrei avere trasferito in altro modo o da quella che già c'era. Matematicamente, quindi, i trasferimenti di energia **sono quantità infinitesime, ma non sono differenziali** di ipotetiche funzioni Q e W dello stato del sistema. Per questo motivo usiamo per queste variazioni infinitesime di Q e W una notazione particolare (" d ") diversa da quella dei differenziali esatti.

Altro punto importante è il segno dei due contributi. Dato che ci riferiamo all'energia del sistema,

- il calore dQ è positivo quando viene trasferito al sistema, negativo quando viene ceduto dal sistema
- il lavoro dW è positivo quando viene eseguito *sul* sistema da una forza esterna o comporta rilascio di energia da reazioni chimiche, negativo quando viene eseguito *dal* sistema contro una forza esterna o comporta assorbimento di energia da parte di reazioni chimiche

L'equazione (1.4) è nota come "**primo principio della termodinamica**".

Come abbiamo visto sopra, il lavoro di tipo espansivo-compressivo è il prodotto della pressione esterna per la variazione di volume; per una variazione di volume infinitesima dV il lavoro è

$$\boxed{dW = -p_e dV} \tag{1.5}$$

con p_e pressione esterna (notare ancora una volta il segno nella formula). Attenzione: quest'ultima formula, nonostante l'apparenza, *non* qualifica dW come un differenziale esatto: infatti p_e , la pressione esterna, non è una variabile di stato *del sistema* (si pensi all'espansione libera -vedi avanti in 1.3.3 la figura 1.9- , in cui $p_e = 0$).

Vi sono altri tipi di lavoro oltre a quello espansivo-compressivo: abbiamo considerato poco sopra quello di tipo chimico, legato alla variazione di composizione (1.3). Nella sua forma più generale, l'espressione del lavoro può contenere vari termini ciascuno dei quali contiene la variazione di una grandezza estensiva (come V o n), che accoppiata con una "forza" (p_e o μ_i) produce una variazione di energia del sistema. Esempi di coppie grandezza/forza sono: superficie esterna / tensione elastica o polarizzazione elettrica / campo elettrico Chandler [1987].

Esercizio svolto



Esempio: Per scaldare 100 g di acqua di 1 grado ci vogliono 100 *cal*. Una tazza contenente 100 g di acqua pura a 25°C viene scaldata in un forno a microonde alla potenza di 800 W.

- **Trascurando tutte le dispersioni, quanto tempo ci mette l'acqua a bollire?**
- Innanzitutto: l'energia fornita dal microonde è lavoro o calore? Calore, perché non è legata a nessuna variabile di stato del sistema (*V* o *n*)
 - calore necessario $\Delta Q = 100 \text{ cal}/K \times (100 - 25) K = 7.5 \text{ kcal}$
 - $\Delta Q = 7.5 \text{ kcal} = \Delta U = 31.4 \text{ kJ}$
 - potenza $\equiv \frac{\Delta E}{\Delta t}$; $\Delta t = \Delta U/J \div 800/J s^{-1} = \boxed{39.3 \text{ s}}$

Unità di misura del calore

Il calore, essendo una forma di energia, ha dimensioni fisiche di [massa] [lunghezza]²[tempo]⁻². L'unità di misura in SI è il *joule* ($J = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \text{s}^{-2}$); tradizionalmente il calore si misura in *calorie*: 1 *cal* = l'energia necessaria a portare 1 g di H₂O da 14.5 a 15.5°C

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

1.3.3 Rappresentazione del lavoro sul piano (*V, p*)

Per quanto riguarda il lavoro di tipo espansivo-compressivo, il sistema di riferimento "naturale" è quello di un gas.

La rappresentazione del sistema sul piano (V, p) fornisce un'efficace visualizzazione della quantità di energia trasferita come lavoro al sistema nel passare dallo stato A allo stato B. Questo lavoro è la somma, o meglio l'integrale, di tutti i contributi infinitesimi (l'equazione (1.5))

$$\Delta W = \int_A^B -p_e dV$$

Sappiamo dall'analisi matematica (vedi la figura 1.7) che un integrale di questo tipo è uguale all'area compresa tra la curva di $p_e(V)$ e l'asse delle ascisse, presa con il segno negativo se $V_B > V_A$ (espansione; il sistema perde energia) e viceversa (compressione).

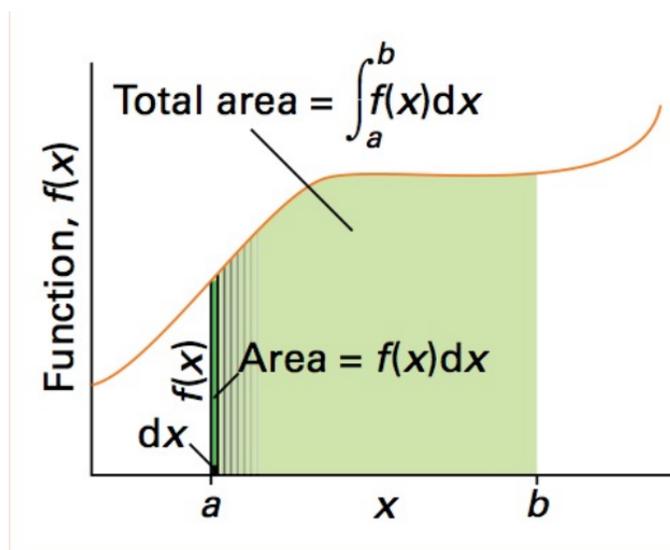


Figura 1.7: *Integrale di una funzione come area sottesa alla curva*

Se $p_e = \text{cost}$, l'area è quella di un rettangolo (parte sinistra della figura 1.8):

$$\Delta W = p_e (V_A - V_B)$$

Nella parte destra della figura si riporta il lavoro nel caso in cui la pressione varia con continuità uguagliando in ogni punto la pressione del gas (nella figura, quella di un gas ideale: vedi avanti la sezione 2.1), e lo si confronta con il lavoro a pressione costante (e, in questo caso, uguale alla pressione finale).

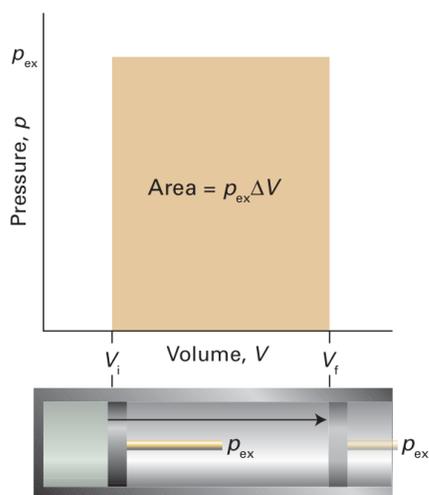


Fig. 2.7 The work done by a gas when it expands against a constant external pressure, p_{ex} , is equal to the shaded area in this example of an indicator diagram.

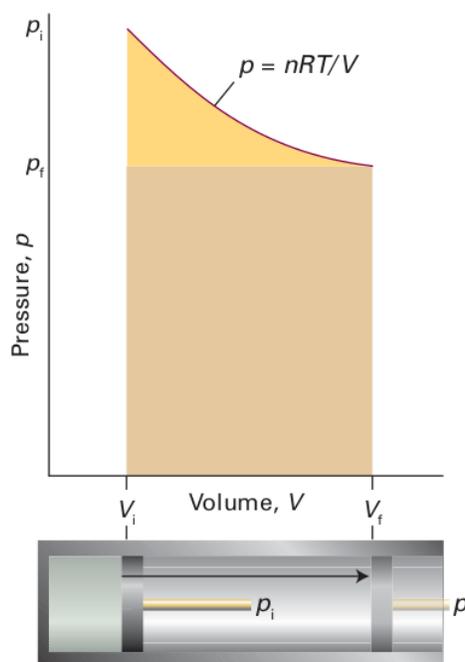


Fig. 2.8 The work done by a perfect gas when it expands reversibly and isothermally is equal to the area under the isotherm $p = nRT/V$. The work done during the irreversible expansion against the same final pressure is equal to the rectangular area shown slightly darker. Note that the reversible work is greater than the irreversible work.

Figura 1.8: Lavoro di espansione di un gas contro pressione esterna costante (px) e contro pressione esterna che istantaneamente coincide con quella del gas ideale $p = \frac{nRT}{V}$ (dx) (da Atkins and DePaula [2010])

Espansione libera

Un caso particolare è quello della “**espansione libera**” cioè in assenza di pressione esterna. Si può rappresentarla così: un gas è in un contenitore chiuso da un setto e questo setto a un certo momento viene rimosso istantaneamente, permettendo al gas di accedere ad una camera vuota (vedi la figura 1.9). In questo caso $p_e = 0$ ed il lavoro è nullo.

Se l’espansione libera avviene in condizioni di isolamento, come rappresentato in figura, anche la variazione di energia interna è nulla, perché non c’è nessuno scambio con

l'esterno, né di lavoro né di calore:

$$0 = \Delta U = Q + W$$

$$Q = -W = 0$$

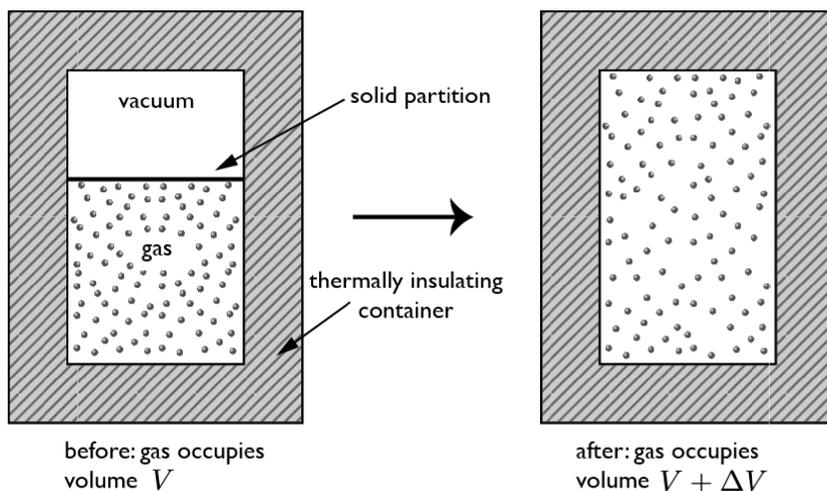


Figura 1.9: espansione libera di un gas isolato (da riguarda StackExchange, 2024)

1.3.4 Postulato 2: definizione di entropia.

Affrontiamo ora l'altra questione che ci siamo posti alla sezione 1.3.2. Sappiamo che l'energia del sistema si può modificare trasferendola al sistema stesso sia sotto forma di lavoro, cioè modificando le altre variabili di stato (meccaniche, chimiche, etc.), sia sotto forma di calore. La domanda è: se il sistema si trova nello stato A , posso portarlo in *qualunque* stato B ?

La risposta fornita dall'esperienza è: dipende dalle condizioni in cui si svolge la trasformazione.

Consideriamo per primo il caso in cui il sistema sia isolato e se ne modifichi il volume semplicemente lasciandolo espandere (si tratta dell'espansione libera illustrata poco sopra, v. la figura 1.9). Come abbiamo visto, per definizione, l'energia interna del sistema non può cambiare; dunque si ha

$$\begin{aligned} dV &> 0 \\ dU &= 0 \end{aligned} \quad (\text{espansione libera})$$

Può esistere, viceversa, una "compressione libera"? No, perché non si può comprimere un gas *isolato*. Lo si può fare solo applicando una pressione dall'esterno, maggiore di quella del gas; ma nelle condizioni date nessuna pressione esterna può essere attivata.

In altre parole, non è possibile fare una trasformazione con $dV < 0$ e $dU = 0$ su un sistema isolato. In questo caso dunque c'è un intero campo della variabile V , quello a volume minore di quello di partenza, che non è accessibile.

Ci possiamo allora chiedere come cambiano le cose se introduciamo la possibilità di modificare il volume meccanicamente, cioè tramite la pressione esterna, mantenendo però il sistema isolato termicamente. Come abbiamo visto alla sezione 1.3.1, le pareti che garantiscono isolamento termico si definiscono adiabatiche, e questo tipo di trasformazione è detta adiabatica:

È facile rendersi conto che, anche consentendo l'apporto di energia meccanica, ma escludendo lo scambio di calore, ci sono dei domini nel campo delle variabili di stato che non sono accessibili.

Consideriamo, infatti, il sistema visto sopra, nella figura 1.3: un gas in un contenitore con un pistone, precisando che il contenitore è **adiabatico**, cioè isolato termicamente. Il gas ha la pressione p . Come abbiamo visto, se applichiamo una pressione esterna $p_e > p$ il gas si comprime, cioè il suo volume varia di

$$dV < 0$$

e l'energia varia di

$$dU = -p_e dV > 0$$

Si possono variare sia dV che dU agendo su p_e : aumentando a volontà p_e otterrò sempre maggiore compressione e sempre maggiore aumento di energia interna. Viceversa, **non posso** diminuire p_e a piacimento: se $p_e < p$ non avrò compressione, ma espansione, e di conseguenza $dU < 0$.

Dunque **per $V_B < V_A$ sono “accessibili adiabaticamente” (con il puro lavoro meccanico) solo gli stati $U_B \geq (U_A - pdV) > U_A$** .

Con un ragionamento simile si può vedere che in un'espansione ($dV > 0$), cioè **per $V_B > V_A$, sono “accessibili adiabaticamente” solo gli stati $U_B \leq (U_A - pdV) < U_A$** .

In conclusione, l'esperienza ci dice che tramite il solo lavoro, non si possono accedere tutti i possibili stati di un sistema¹⁶.

Per descrivere in modo esatto quali stati sono accessibili a partire da uno stato di partenza facciamo ricorso ad una funzione dello stato termodinamico. Si tratta della funzione entropia, S , definita nel postulato n.2¹⁷:

¹⁶cfr «adiabatic accessibility» su Wikipedia

¹⁷La prima parte (definizione) segue l'enunciato di Chandler [1987], che deriva dalla teoria pionieristica di Carathéodory [1909]; la seconda (proprietà) segue il postulato III di Callen [1985]

POSTULATO 2

“Per ogni stato del sistema si definisce una grandezza S funzione delle variabili di stato $\{U, V, \mathbf{n}\}$ tale che per due stati A e B:

- $S_B \geq S_A \iff U_A \geq U_B$ (S è funzione monotona crescente di U)
- $S_B \geq S_A$ se B è **accessibile adiabaticamente** da A

S ha le seguenti proprietà:

- è funzione continua delle variabili di stato, derivabile e invertibile.
- è estensiva; per un sistema composto, S è additiva rispetto ai sottosistemi di cui il sistema è composto”

In simboli si può scrivere¹⁸:

$$(\Delta S_{AB})^{\text{adiab}} \geq 0 \quad (1.6)$$

1.3.5 Rappresentazioni grafiche del postulato 2. Trasformazione reversibile.

La figura 1.10 illustra graficamente il secondo postulato. Il punto (A) segna lo stato del sistema; la regione degli stati **adiabaticamente accessibili da A** è quella marcata in verde; sulla curva blu, $(\Delta S_{AB})^{\text{adiab}} = 0$

¹⁸Attenzione a non confondere questa diseuguaglianza con il secondo principio della termodinamica (“ S di un sistema isolato cresce nel corso di una trasformazione spontanea”) che invece corrisponde alla formulazione di questo postulato come principio di massima entropia, che è oggetto della prossima sezione

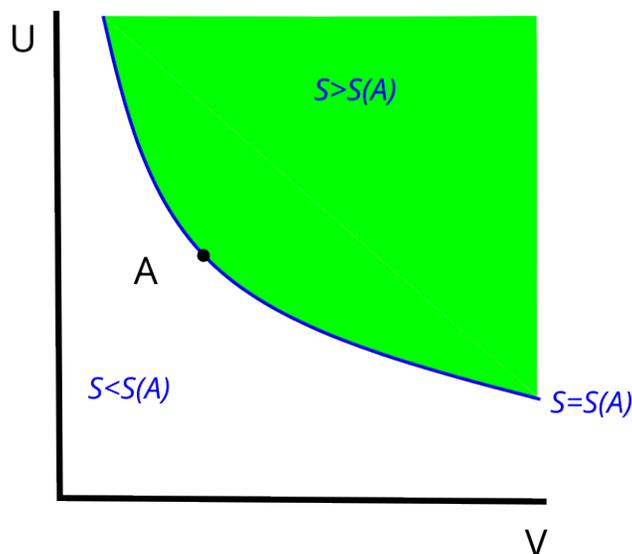


Figura 1.10: Illustrazione del secondo postulato sul piano V, U . Dallo stato A , senza trasferimento di calore (adiabaticamente), si possono raggiungere solo i punti della regione verde, inclusa la curva. La curva corrisponde qualitativamente a quella del gas ideale (vedi avanti la figura 1.18 e l'equazione 2.16).

Notare che:

- se anche A è accessibile da B , cioè il processo è **reversibile**, deve essere $\Delta S = 0$

Infatti

$$\begin{cases} \Delta S_{AB} \geq 0 \\ \Delta S_{BA} \geq 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta S_{AB} \geq 0 \\ -\Delta S_{AB} \geq 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta S_{AB} \geq 0 \\ \Delta S_{AB} \leq 0 \end{cases} \Rightarrow \Delta S_{AB} = 0$$

- una trasformazione reversibile è costituita da una successione di processi reversibili di dimensioni infinitesime. **Tutti gli stati attraversati sono stati di equilibrio**, e di conseguenza una trasformazione reversibile è una “curva” continua nello “spazio” $\{U, V, \mathbf{n}\}$.

È utile rappresentare la funzione $S(U, V, \mathbf{n})$ come una “superficie” (vedi la figura 1.11).

- i **punti di equilibrio** stanno sulla **superficie** S
- le curve dei processi **reversibili**, per cui $dS = 0$, si trovano su piani a S costante
- le trasformazioni che si svolgono tutte tra stati di equilibrio (e quindi sono rappresentate da curve continue), ma a $dS \neq 0$, sono propriamente dette **quasistatiche**.

- le trasformazioni **irreversibili** portano il sistema dal punto di equilibrio A al punto di equilibrio B passando da stati di **non-equilibrio** che stanno fuori della superficie S

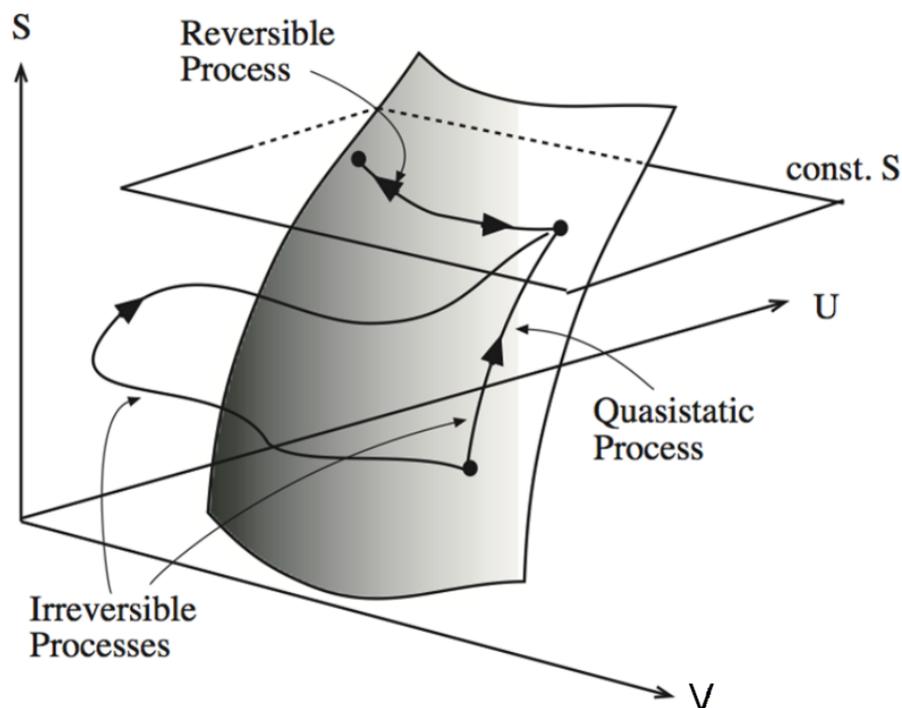


Figura 1.11: La funzione $S(U, V, \mathbf{n})$ rappresentata in funzione del piano di due variabili (da Gruebele, 2023)

1.3.6 Altra forma del postulato 2: principio di massima entropia rispetto ad un “vincolo interno”

Si può dimostrare che il postulato che abbiamo posto alla base del secondo principio implica necessariamente che in un sistema isolato l'entropia assume il valore massimo possibile (Chandler [1987]). Delineiamo qui lo schema della dimostrazione, il cui dettaglio è nel testo di Chandler.

Chiariamo subito cosa si intende per “possibile”. Un sistema isolato all'equilibrio ha un unico valore di $\{U, V, \mathbf{n}\}$, e il postulato 2 ci dice che di conseguenza esso ha un valore unico di S ; come “potrebbe” S essere diversa?

Ci riferiamo ad una possibile variabile “interna”, che descrive come il valore di U, V o \mathbf{n} può essere “ripartito” all'interno del sistema tra due o più sotto-sistemi. Ad esempio, immaginiamo di dividere il sistema in due sottosistemi, 1 e 2, inserendo un setto nel

mezzo del contenitore, con

$$\begin{aligned} U &= U_1 + U_2 \\ n &= n_1 + n_2 \\ V &= V_1 + V_2 \end{aligned}$$

Le condizioni date sul sistema non assegnano un valore preciso a U_1, n_1, V_1 ; specificare un valore preciso per queste variabili significa specificare un'ulteriore variabile di stato o **vincolo interno**.

Il sistema è all'equilibrio nello stato (U, V, \mathbf{n}) . Possiamo portarlo fuori dall'equilibrio senza variare il valore di U, V e \mathbf{n} semplicemente ridistribuendo questi valori tra i due sottosistemi (vedi la fig. 1.12).

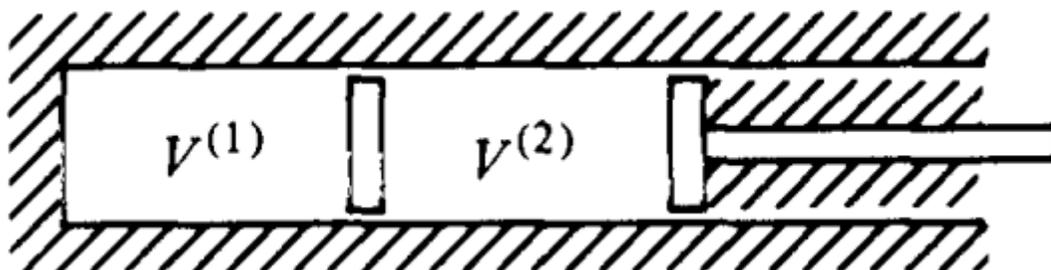


Figura 1.12: vincolo interno in un sistema composto (da Chandler, 1987)

Esisterà un valore di entropia per ciascuno di questi stati vincolati: $S(U, U_1, n, n_1, V, V_1)$, che altro non sarà che la somma delle entropie dei due sottosistemi, $S = S_1 + S_2$. Se si prepara il sistema con un certo valore del vincolo interno¹⁹ e poi si rimuove il vincolo in condizioni di isolamento termico e a $V, \mathbf{n} = \text{cost}$ ²⁰, il sistema totale all'inizio si troverà in uno stato di non-equilibrio, dopodiché si riporterà spontaneamente al suo valore di equilibrio. Il postulato n.2 (1.6) ci dice che questa fase, adiabatica e irreversibile, comporta necessariamente un aumento dell'entropia:

$$S(U, V, \mathbf{n}) > S(U, U_1, V, V_1, n, n_1)$$

Questo vale per qualunque valore della variabile interna; quindi

In un sistema isolato $S(U, V, \mathbf{n})$ all'equilibrio è massima rispetto a qualunque variazione di una variabile interna.

¹⁹Come nota Chandler [1987], per ottenere un valore dato di una variabile (es: $V_1 = 0$), in generale sarà necessario applicare un lavoro sul sistema, e per mantenere U costante ci dovrà essere un uguale e opposto flusso di calore; perciò questa fase deve essere svolta in condizioni non-adiabatiche

²⁰La condizione che il sistema sia *isolato* discende dalla necessità di garantire che in questa fase del processo lo stato del sistema non cambi; diversamente, per effetto del rilascio del vincolo si potrebbe avere una variazione di U, V e/o \mathbf{n} , ad esempio se il pistone a destra nella figura fosse lasciato libero.

Lo si può scrivere sinteticamente così²¹

POSTULATO 2 (forma variazionale)	
$(\delta S)_{U,V,n} \leq 0$	(1.7)
all'equilibrio variaz. vincolo interno	

Notare che **il principio di massima entropia riguarda un sistema isolato**. Infatti la variazione del vincolo interno avviene senza modificare U, V, n , come evidenziato dagli indici in basso a destra.

La dimostrazione svolta sopra è illustrata nella figura 1.13. La superficie in grigio è l'entropia S riportata in funzione di U (si trascurano per chiarezza di esposizione V e n) e di una variabile interna $X_j^{(1)}$ che potrebbe essere U_1 del nostro esempio. Il piano verticale rappresenta $U = \text{cost}$. Il punto A di questo piano è in corrispondenza del valore di equilibrio di U_1 nel sistema composito. Se si varia U_1 ci si sposta da A lungo l'intersezione della superficie con il piano, portandosi ad esempio nel punto Y. Per far questo è necessario applicare un vincolo interno. Rimosso il vincolo interno, il sistema da Y ritornerà necessariamente in A, a cui, quindi, in base al postulato n.2, corrisponde un valore di S maggiore dei quello del sistema vincolato:

$$S(A) > S(Y)$$

per qualunque valore del vincolo interno $X_j^{(1)}(Y)$ diverso da quello di equilibrio $X_j^{(1)}(A)$.

²¹Questa in Chandler [1987] è presentata come una diversa formulazione del postulato n.2, mentre in Callen [1985] è l'unica forma in cui il postulato II viene posto; Callen [1985] non presenta mai la forma di Carathéodory-Chandler del postulato dell'entropia. Vedi sotto per i postulati II e III di Callen.

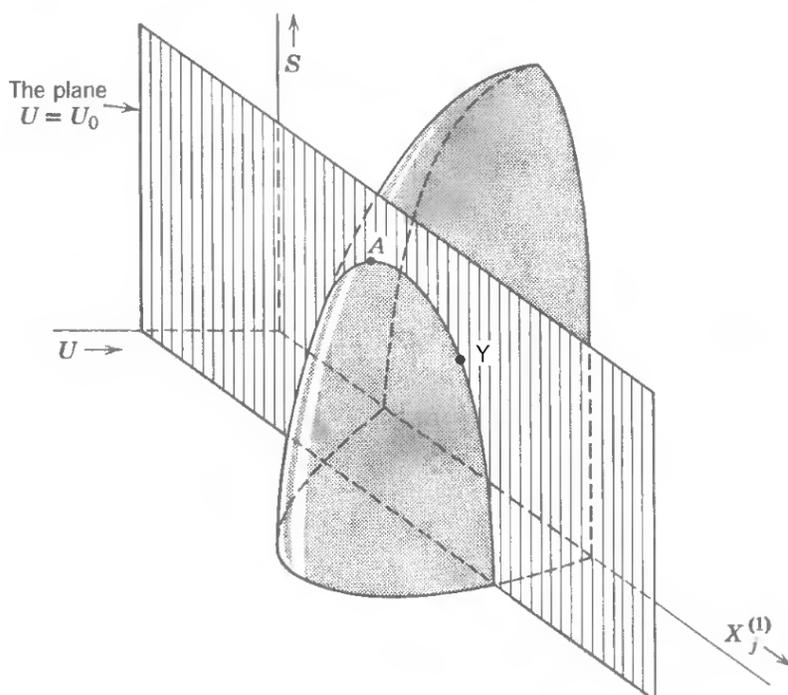


Figura 1.13: *Principio di massima entropia rispetto ad un vincolo interno (da Callen, 1985)*

Il postulato n.2, espresso nella forma del **principio di massima entropia rispetto ad un vincolo interno** 1.7 è di fatto il **Secondo Principio della Termodinamica**^a.

^aLa proposizione 1.7 prende in alcuni autori il posto del postulato 2. Callen (1985) pone i seguenti due postulati, il cui effetto combinato è formalmente equivalente al postulato 2 nella forma 1.6:

- “Esiste una funzione (detta entropia, S) delle variabili di stato di un qualunque sistema composto, definita per tutti gli stati di equilibrio e che possiede la seguente proprietà: i valori assunti dalle variabili di stato in assenza di un vincolo interno sono quelli che massimizzano l’entropia sull’insieme degli stati vincolati”
- “L’entropia di un sistema composto è additiva rispetto a quella dei sottosistemi che lo costituiscono. L’entropia è continua e differenziabile ed è una funzione crescente dell’energia”

La nozione di **vincolo interno** ha un’importanza fondamentale nella teoria termodinamica. È uno strumento concettuale che permette di impostare correttamente le trasformazioni tra stati di equilibrio.

Come abbiamo avuto già modo di dire, partendo da un sistema in equilibrio non possiamo pensare che il sistema evolva *da sé* verso un altro stato di equilibrio; all'origine di una trasformazione c'è sempre

- (a) una variazione delle forze esterne come p_e , oppure,
- (b) un partizionamento del sistema in due sottosistemi, o l'unione di due sistemi originariamente separati

Ad esempio, studiando l'equilibrio tra una fase liquida e una gassosa della stessa sostanza (vedi la figura 1.14), possiamo raffigurare la situazione così:

1. inizialmente le due fasi costituiscono due sotto-sistemi isolati, ciascuno in equilibrio, di un unico sistema totale; la separazione dei due sistemi costituisce un vincolo interno del sistema totale (il vincolo è costituito dal valore delle variabili di stato di ciascun sottosistema: U_1, n_1, V_1 e U_2, n_2, V_2 , con $U_1 + U_2 = U = \text{cost}$, etc.).
2. le due fasi vengono messe a contatto rimuovendo il vincolo (cioè permettendo a frazioni di U , n , e V di fluire tra le due fasi); al momento del contatto il sistema totale non è in equilibrio
3. il sistema totale si porta verso l'equilibrio, che corrisponde al massimo dell'entropia rispetto a tutti i possibili valori del vincolo (cioè di U_1, n_1, V_1 , con $U_2 = U - U_1$, etc.)

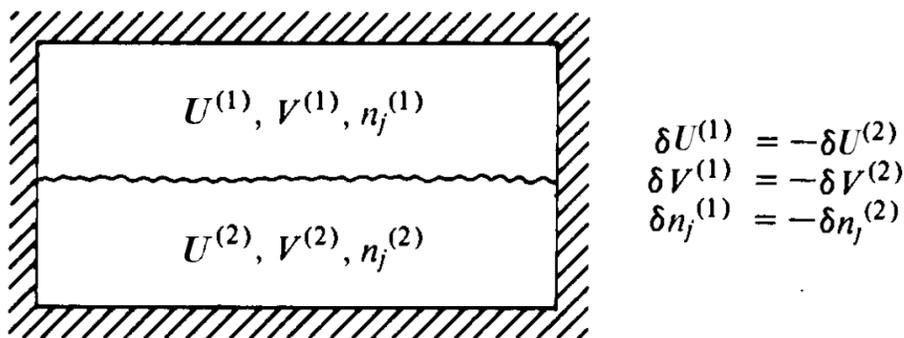


Figura 1.14: *sistema di due fasi di una stessa sostanza (da Chandler, 1987, con modifiche)*

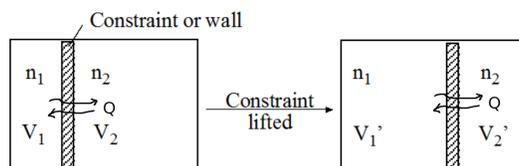
Esempio: calcolo del massimo di S rispetto ad un vincolo interno

Figura 1.15: Massimizzazione di S rispetto a vincolo interno per un gas ideale in due camere separate da un setto mobile e diatermico. (adattato da Gruebele, 2023)

Come **esempio di calcolo di massimizzazione dell'entropia rispetto ad un vincolo interno** (Gruebele, 2023, example 2.1, e Callen, 1985, sec. 2-7) consideriamo un gas ideale monoatomico in un contenitore rigido e isolato ($n, V, U = \text{cost}$). Inseriamo un vincolo interno costituito da un setto *diatermico* che divide il sistema nei sottosistemi 1 e 2; il setto si può muovere in modo reversibile (i volumi parziali possono variare, con $V_1 + V_2 = V$) (Figura 1.15). A causa della reversibilità, in ogni punto $T_1 = T_2$; la porzione che si espande cede energia come lavoro e si raffredderebbe ma ne acquista (non necessariamente la stessa quantità) come calore per mantenere invariata la T .

Vedremo più avanti (2.1.1) che per $n_i = \text{cost}$ l'entropia di ciascun sottosistema dipende da V_i come (cfr. 2.3)

$$S_i = n_i R \ln V_i + C$$

L'entropia totale è quindi ($V_2 = V - V_1$)

$$S = R(n_1 \ln V_1 + n_2 \ln (V - V_1)) + 2C$$

Quale valore del vincolo V_1 dà il massimo di S ? Nel punto di massimo, la derivata è 0:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_{U, V, n} &= 0 \\ R \left(\frac{n_1}{V_1} - \frac{n_2}{(V - V_1)} \right) &= 0 \\ \frac{V_1}{V - V_1} &= \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \end{aligned}$$

Ma: è un massimo o un minimo? Perché sia un massimo la derivata seconda deve essere negativa. Calcoliamola:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V_1^2} &= R \left(-\frac{n_1}{V_1^2} + \frac{n_2}{(V - V_1)^2} \right) \\ &= -R \frac{n_1}{V_1^2} \left(1 + \frac{n_1}{n_2} \right) < 0 \end{aligned}$$

Quindi è un massimo. Il valore di V_1 che massimizza S è quindi $\boxed{\frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}}$ cioè $\rho_1 = \rho_2$ (densità). Nel gas ideale questo implica anche $p_1 = p_2$.

Un altro importante esempio del concetto di vincolo interno è l'identificazione della derivata di U rispetto ad S con la temperatura termodinamica, che dimostreremo in seguito (1.3.13)

1.3.7 Commento al principio di massima entropia

Il postulato 2 nella forma di principio di massima entropia (ovvero, il Secondo Principio della Termodinamica), induce molti ad affermare, erroneamente, che “l'entropia di un sistema aumenta sempre”. Sappiamo che non è così: dato che S è una proprietà di un sistema in equilibrio, se non modifico questa condizione S rimane costante; solo se si effettua una trasformazione l'entropia può cambiare.

Il principio stabilisce chiaramente quale tipo di trasformazione porta ad un aumento di entropia: *in un sistema isolato, se si rimuove un vincolo su una variabile interna, questa assume spontaneamente il valore per cui l'entropia è massima.*

Non deve sfuggire il carattere generale di questo principio. Abbiamo visto poco sopra che due sistemi isolati, ciascuno in equilibrio, possono essere considerati come un unico super-sistema in cui l'isolamento tra l'uno e l'altro rappresenta un vincolo “interno”. Se i due sistemi si portano “a contatto” (termico, meccanico, e/o chimico), cioè si rimuove almeno una parte del vincolo, mantenendo comunque l'isolamento verso l'esterno, il super-sistema non è più in equilibrio; un nuovo equilibrio verrà ristabilito tramite una “redistribuzione” della variabile (energia, volume, e/o materia) tra i due sottosistemi, e nello stato finale l'entropia totale -ci dice il principio- sarà maggiore o uguale a quella di partenza.

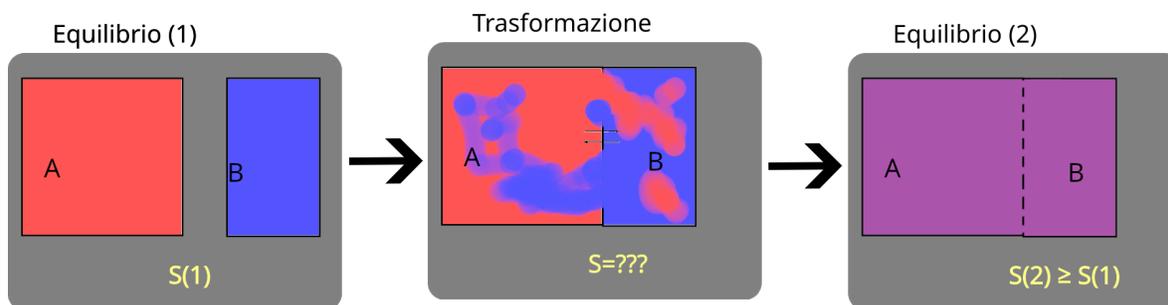


Figura 1.16: *Trasformazione tra due stati di equilibrio con rimozione di un vincolo interno in un sistema composto. Il colore grigio rappresenta il mezzo isolante. I sottosistemi A e B sono inizialmente isolati l'uno dall'altro (a sinistra); rimuovendo il vincolo, dopo una fase di non-equilibrio (al centro) il sistema composto assume uno stato a entropia maggiore (a destra)*

Immaginiamo ora che uno dei due sistemi di partenza sia il “sistema” del laboratorio, inizialmente isolato, e l'altro lo spazio intorno o “ambiente”. Se l'isolamento tra sistema e ambiente viene tolto, entrambi si modificano, con il risultato che all'equilibrio

l'entropia *totale* è più alta. Quindi, in generale: *non è l'entropia di un qualunque sistema che tende ad aumentare, ma quella di un sistema immerso in un ambiente, entrambi in equilibrio e isolati, quando si altera l'equilibrio consentendo uno scambio tra i due.*

Attenzione: durante la trasformazione *il supersistema non è in equilibrio e quindi S non è definita.*

Spesso si identifica il super-sistema isolato con l'universo e il principio appena espresso viene formulato come "*l'entropia dell'universo cresce sempre*". Ora, non ci sono dubbi che -per definizione- l'universo sia isolato; tuttavia è arduo sostenere che esso sia in equilibrio. Dunque, mentre ci possiamo aspettare che quando l'universo avrà raggiunto l'equilibrio la sua entropia sarà maggiore di quella di partenza (ma qual è lo stato di partenza?), poco possiamo dire sull'evoluzione del suo attuale valore; e infatti molti autori rifiutano la stessa definizione di "entropia dell'universo"²².

.

1.3.8 Corollario: principio di minima U

Dal criterio di massima entropia 1.7 appena esposto, combinato con la condizione che S è una funzione monotona crescente di U che fa parte del postulato 2, si deriva che (vedi la figura 1.17; vedi Chandler [1987] §1.3; Callen [1985] §5.1)

$$\boxed{\begin{array}{l} (\delta U)_{S,V,n} \geq 0 \\ \text{all'equilibrio} \\ \text{variaz. vincolo interno} \end{array}} \quad (1.8)$$

cioè, $U(S, V, n)$ **all'equilibrio è minima rispetto a qualunque variazione di una variabile interna.**

Infatti: come abbiamo visto $S(Y) < S(A)$; esisterà un punto B al valore di equilibrio del vincolo interno tale che $S(B) = S(Y)$. Quindi $S(B) < S(A)$. Qui è decisiva la proprietà che S è funzione monotona crescente di U : se $S(B) < S(A)$, allora anche $U(B) < U(A)$. Da questo discende che

$$U(B) < U(A)$$

per qualunque valore del vincolo interno $X_j^{(1)}(Y)$ diverso da quello di equilibrio $X_j^{(1)}(A) = X_j^{(1)}(B)$.

²²Vedi ad es. Grandy, 2008: "We wonder how one might define thermodynamic entropy for a universe and its major constituents that have never been in equilibrium in their entire existence".

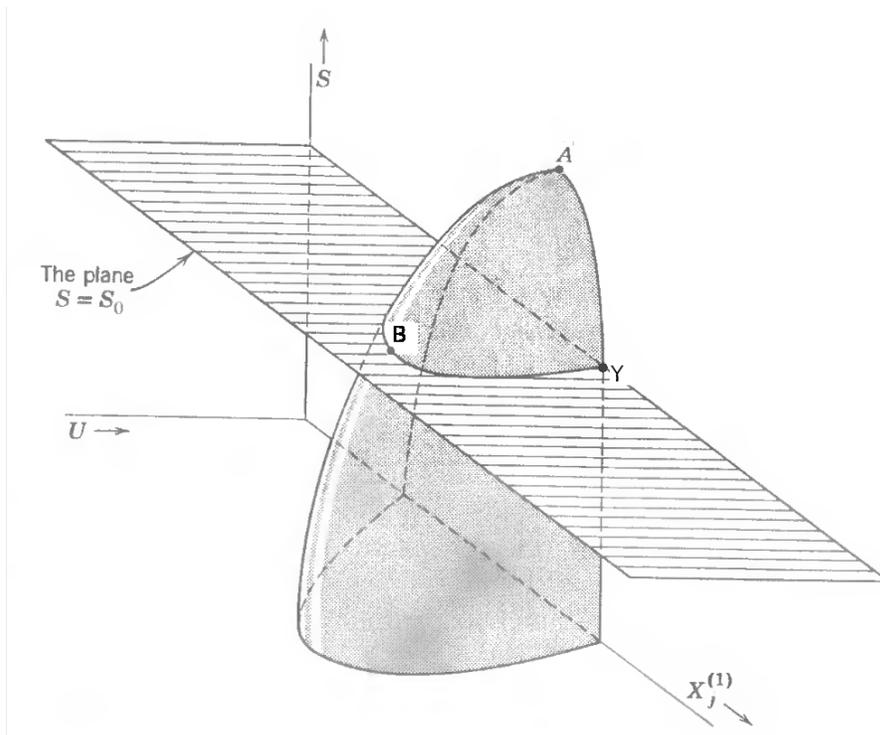


Figura 1.17: Principio di minima energia interna U (da Callen, 1985)

1.3.9 Equazione di stato

L'equazione

$$S = S(U, V, \mathbf{n}) \quad (1.9)$$

è la legge che lega tra loro le variabili di stato e la funzione di stato del sistema ed è detta *equazione di stato* del sistema; altri (cfr. Callen [1985]) la chiamano *equazione fondamentale*, termine che in genere è usato invece per un'equazione in forma differenziale che lega tra loro le variabili di stato, e che è l'argomento della prossima sezione.

Due riflessioni importanti sull'equazione di stato:

1. L'equazione di stato, che è diversa per ogni sistema, **contiene tutta l'informazione termodinamica sul sistema**, ed è unica. Tutte le grandezze di interesse termodinamico possono essere ricavate da essa.
2. Come qualunque equazione del tipo $y = f(x)$, che può essere scritta²³ anche $x = f^{-1}(y)$, l'equazione di stato può essere scritta esprimendo una qualunque

²³se f è una funzione invertibile; S possiede per definizione questa proprietà, cfr. 1.6

delle variabili in funzione delle altre e della funzione di stato. Molto utile è scriverla come

$$U = U(S, V, \mathbf{n}) \quad (1.10)$$

Esempio: gas ideale. La forma più nota della sua equazione di stato è

$$pV = nRT$$

Questa è un'equazione in cui (ad esempio) le variabili di stato p, V, n sono legate attraverso T :

$$T(p, V, n) = \frac{pV}{nR}$$

(cfr Atkins and DePaula [2010] figura 1.9).

Nello spazio $\{S, U, V, \mathbf{n}\}$, si dimostra (vedi avanti, sez. 2.1.1) che l'equazione di stato del gas ideale (monoatomico) può essere scritta in funzione di S, U, V, n come

$$S(U, V, n) = nR \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln U - \frac{5}{2} \ln n + C \right)$$

che per $n = \text{cost}$ prende la forma

$$S(U, V) = \frac{3}{2}nR \ln U + nR \ln V + C$$

Il grafico di quest'ultima funzione è grossomodo così:

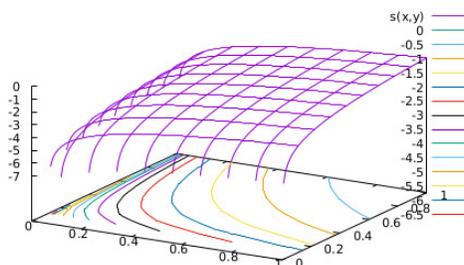


Figura 1.18: *Rappresentazione schematica di $S(U, V)$; le curve colorate sul piano orizzontale (U, V) sono curve di livello di S (cfr. la figura 1.10)*

e nella rappresentazione in $U(S, V)$ appare così:

Fig. 4.1 The fundamental surface $U = U(S, V)$ for an ideal gas

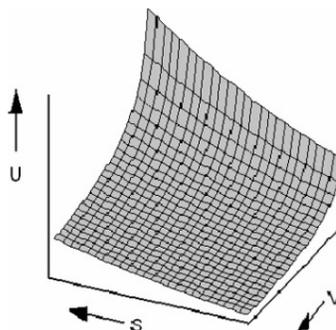


Figura 1.19: *Rappresentazione schematica di $U(S, V)$ (da Helrich, 2008)*

1.3.10 Equazione fondamentale (forma differenziale)

Generalmente si chiama *equazione fondamentale* (v. ad es. Atkins and DePaula, 2010) un'equazione in forma differenziale che combina il secondo principio col primo, legando tra loro le variabili e la funzione di stato, e contiene la definizione di importanti grandezze: la temperatura e la pressione del sistema.

Proviamo a vedere che relazione esiste tra una variazione di $S(U, V)$ e la corrispondente variazione di U e V . Per semplicità di esposizione, e senza perdita di generalità, in quanto segue trascuriamo il termine in \mathbf{n}^{24} .

Scriviamo, formalmente, il differenziale di S :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

- poniamo per definizione

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \equiv \frac{1}{T} > 0 \quad (1.11)$$

(anche questo è una sorta di postulato; vedremo tra poco -nella 1.3.13- che questa definizione coincide con la nozione sperimentale di temperatura)

- se il processo è *adiabatico* (v. pagina 28) $dQ = 0$ e per la conservazione dell'energia (primo principio) eq. 1.4

$$dU = dW$$

ovvero, secondo la l'equazione (1.5)

$$dU = -p_e dV$$

e quindi

$$dS = \frac{1}{T} (-p_e dV) + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

- se è anche *reversibile*

$$dS = 0$$

$$p_e = p$$

(infatti p_e in questo caso eguaglia in ogni istante quella del sistema; dunque, è una proprietà del sistema. Possiamo comunque prendere questo come *definizione* di p). Quindi

$$0 = \frac{1}{T} (-pdV) + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

²⁴In sostanza seguiamo, semplificando le espressioni, l'elegante trattazione di Chandler [1987], sec. 1.2 "Second Law"

L'ultima equazione ci permette di conoscere l'altra derivata presente nell'equazione differenziale di S :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$$

e l'equazione diventa

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV} \quad (1.12)$$

- N.B. che dato che S è funzione di stato, quest'ultima equazione vale anche per trasformazioni *non* reversibili e *non* adiabatiche. È generale.

Vedremo in seguito che è molto utile scrivere la 1.12 come equazione differenziale di $U(S, V)$:

$$\boxed{dU = TdS - pdV} \quad (1.13)$$

con

$$\left. \begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ -p &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{aligned} \right\} \quad (1.14)$$

Quest'ultima equazione è considerata l'*equazione fondamentale della termodinamica*.

È un'equazione differenziale alle derivate parziali la cui risoluzione fornisce l'equazione di stato.

In teoria, se conosco analiticamente la forma di $T(S, V)$ e $p(S, V)$ di un sistema posso conoscere la sua energia interna $U = U(S, V)$ integrando l'equazione fondamentale 1.13²⁵.

In pratica, le funzioni $T(S, V)$ e $p(S, V)$, da cui si ottiene l'equazione fondamentale per un determinato sistema, o l'equazione di stato direttamente, si ricavano:

- da misurazioni sperimentali, oppure
- da un modello del sistema (per es., gas ideale), oppure
- dall'analisi (con i metodi della meccanica statistica) di simulazioni numeriche del sistema

²⁵Più precisamente: se conosco $U(S, V)$ conosco esattamente sia $T(S, V)$ che $p(S, V)$ che ne sono le derivate; viceversa, per conoscere $U(S, V)$ devo conoscere *entrambe* $T(S, V)$ e $p(S, V)$ e il risultato è a meno di una costante di integrazione. Vedi Callen [1985], Sec. 3.3 "Summary of formal structure" per una discussione più approfondita.

L'equazione fondamentale, sia nella rappresentazione "entropica" $S(U, V)$ che in quella "di energia interna" $U(S, V)$, ha due significati, uno più matematico e uno più fisico.

Il primo è quello appena esposto: per ottenere l'equazione di stato (che è sempre l'obiettivo ultimo della termodinamica) non si deve necessariamente conoscere la funzione stessa, ad es. $U = U(S, V)$, per via teorica o misurando terne $\{U_i, S_i, V_i\}$; ma basta anche conoscere $T(S, V)$ e $p(S, V)$ (sia per via teorica che misurando terne $\{T_i, S_i, V_i\}$ e $\{p_i, S_i, V_i\}$): l'unico svantaggio è che (a) devo conoscere due funzioni invece che una, e (b) il risultato è a meno di una costante di integrazione.

Il secondo aspetto dell'equazione fondamentale è che essa permette di legare quantità sperimentali a funzioni calcolabili: mentre la

$$dU = dQ + dW$$

implica che, per conoscere la variazione di U relativa ad una certa trasformazione dallo stato 1 allo stato 2, $\int_1^2 dU = \int_1^2 (dQ + dW)$, si devono necessariamente misurare dQ e dW relativi a quella particolare trasformazione, con la

$$dU = TdS - pdV$$

(ovviamente a patto di conoscere le funzioni $p(V)$ e $T(S)$) si può ricavare il risultato per via analitica, indipendentemente dal particolare processo che mi ha portato da 1 a 2:

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 TdS - \int_1^2 pdV$$

Esempio: calcolo alternativo del massimo di S

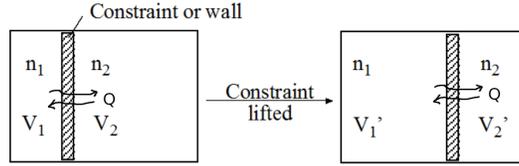


Figura 1.20: *Massimizzazione di S rispetto a vincolo interno per un gas ideale in due camere separate da un setto mobile e diatermico. (adattato da Gruebele, 2023)*

Utilizzando l'equazione fondamentale in S (1.12) si può risolvere in maniera più semplice e con risultati più generali il problema posto sopra (1.3.6): un gas in un contenitore rigido e isolato con un setto *diatermico ma mobile in modo reversibile* che divide il sistema nei sottosistemi 1 e 2. Si cerca il valore del vincolo interno, V_1 , a cui corrisponde la massima entropia totale.

Applicando ad entrambi i sottosistemi l'equazione fondamentale

$$dS_i = \frac{1}{T_i} dU_i + \frac{p_i}{T_i} dV_i$$

si ha

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 \\ &= \frac{(p_1 - p_2)}{T} dV_1 \end{aligned}$$

dove abbiamo usato $T_1 = T_2 = T$ (ricordiamo che il processo si svolge in condizioni reversibili). Il valore di V_1 che dà il massimo di S è quello per cui

$$\frac{dS}{dV_1} = \frac{(p_1 - p_2)}{T}$$

è = 0, cioè

$$p_1 = p_2$$

che è il risultato ottenuto sopra. Notare che non è stato necessario ipotizzare niente sulla natura del gas; se il gas è ideale allora $p_i V_i = n_i R T$ (v. 2.1) e si ha anche

$$\frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}$$

1.3.11 Entropia e calore acquisito reversibilmente

Per stabilire il collegamento con grandezze misurabili, l'equazione fondamentale 1.13 va confrontata con il primo principio 1.4.

Innanzitutto osserviamo che in generale

$$\bar{d}W = -p_e dV$$

ma, come abbiamo visto, se svolgo la trasformazione in modo *reversibile* la pressione esterna p_e uguaglia sempre quella del gas, cioè $(p_e)^{rev} = p$, e quindi

$$\bar{d}W^{rev} = -pdV \quad (1.15)$$

Quindi il primo principio per la trasformazione reversibile²⁶ è

$$dU = \bar{d}Q^{rev} - pdV$$

e dal confronto di questa con l'equazione fondamentale si ricava

$$\begin{aligned} TdS &= \bar{d}Q^{rev} \\ dS &= \frac{\bar{d}Q^{rev}}{T} \end{aligned} \quad (1.16)$$

Quest'ultima è una **definizione di entropia** in funzione di una grandezza misurabile, definizione adottata dalla maggioranza dei testi di termodinamica che seguono l'approccio fenomenologico, e che qui invece risulta come conseguenza del set di postulati.

Riflessione: l'equazione fondamentale non dice quale è la forma della funzione di stato di un determinato sistema, ma solo la relazione che deve esistere tra la funzione e le variabili. La forma della funzione si ricava, come detto, o da un modello o da misure sperimentali. Possiamo vedere un'analogia di questo con le leggi fondamentali della meccanica, come $F = m\mathbf{a}$ o $E_{tot} = E_{pot} + E_{cin} = \text{cost}$, che non dicono qual è l'espressione di F o di E_{pot} in un determinato problema, ma solo come esse devono essere legate alle variabili cinetiche (\mathbf{a} o E_{cin}).

Ad esempio, la 1.16 ci fornisce il mezzo di ricavare sperimentalmente il valore di S , per integrazione di misure di calore assorbito reversibilmente a piccoli intervalli di temperatura:

$$S = \int \frac{\bar{d}Q^{rev}}{T} + C$$

Tabulando questi valori si può costruire un andamento sperimentale di $T(S, V)$ e $p(S, V)$, e risolvere l'equazione fondamentale tramite integrazione numerica.

²⁶per quanto riguarda $\bar{d}Q$, sarebbe più corretto dire "quasistatico", perché per una trasformazione "reversibile" è sempre $\bar{d}Q = 0$. Qui ci si riferisce più precisamente ad una trasformazione fatta in due parti: nella prima, reversibile, $dU = -pdV$; nella seconda, quasistatica a $V = \text{cost}$, $dU = \bar{d}Q^{qs} = TdS$

1.3.12 Il termine TdS come lavoro meccanico “sprecato”

L'equazione fondamentale 1.13 ha un semplice significato fisico. La si può scrivere come

$$dU - (-pdV) = TdS$$

dove $(-pdV)$ è il lavoro reversibile. In una trasformazione adiabatica, $TdS \geq 0$:

$$dU - (-pdV) = TdS \geq 0$$

Dunque il termine entropico, sempre non-negativo, è la differenza tra la variazione di energia del sistema, cioè il lavoro fatto sul sistema, in condizioni adiabatiche non-reversibili ($dU = -p_e dV$), e il lavoro fatto per ottenere la stessa trasformazione meccanica in condizioni adiabatiche e reversibili ($-pdV$). È un lavoro “sprecato”, cioè lavoro in più che si fornisce (per una compressione) o in meno che si ricava (da un'espansione).

Consideriamo un processo **adiabatico, non reversibile**. Ad esempio, una **espansione** con una $p_e < p$. Abbiamo

$$dU = -p_e dV$$

(infatti non c'è passaggio di calore), e l'equazione fondamentale è

$$\begin{aligned} -p_e dV &= TdS - pdV \\ -p_e dV - (-pdV) &= TdS \end{aligned} \tag{1.17}$$

L'ultima equazione si può scrivere

$$\bar{d}W^{irrev} - \bar{d}W^{rev} = TdS$$

Il termine a sinistra è $-(p_e - p) dV$, e dato che $p_e < p$ e $dV > 0$ (espansione)

$$\begin{aligned} -(p_e - p) dV &= TdS > 0 \\ \bar{d}W^{irrev} - \bar{d}W^{rev} &= TdS > 0 \\ \bar{d}W^{irrev} &> \bar{d}W^{rev} \end{aligned}$$

Entrambi termini di lavoro sono negativi. Quindi in valore assoluto

$$|\bar{d}W^{irrev}| < |\bar{d}W^{rev}|$$

Dunque

il lavoro di **espansione** (negativo) fatto **dal** sistema contro una pressione esterna $p_e < p$, in modo **irreversibile**, è in valore assoluto **minore di quello fatto in modo reversibile**. La differenza $TdS > 0$ è lavoro “sprecato” dissipato come calore.

Si usa dire che **il lavoro reversibile è il lavoro massimo fatto dal sistema durante una espansione.**

In una **compressione**, $p_e > p$ e $dV < 0$, ed il risultato è sempre

$$\begin{aligned}-(p_e - p) dV &= TdS > 0 \\ \delta W^{irrev} - \delta W^{rev} &= TdS > 0 \\ \delta W^{irrev} &> \delta W^{rev}\end{aligned}$$

nell'ultima equazione entrambi i termini sono positivi, perciò la

$$|\delta W^{irrev}| > |\delta W^{rev}|$$

il lavoro di **compressione** (positivo) fatto **sul** sistema da una pressione esterna $p_e > p$, in modo **irreversibile**, è **maggiore di quello fatto in modo reversibile**. La differenza $TdS > 0$ è lavoro “sprecato” dissipato come calore.

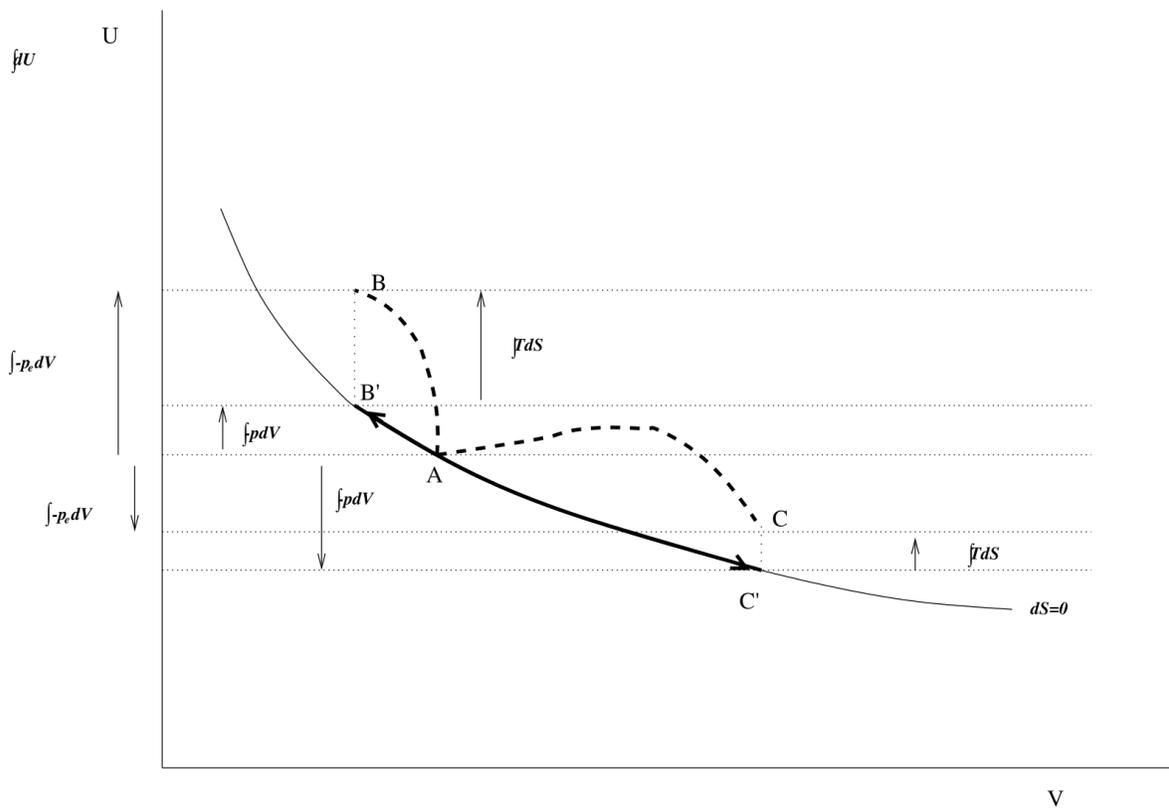


Figura 1.21: Rappresentazione sul piano $\{V, U\}$ dei termini dell'equazione 1.17, integrati, per due trasformazioni **adiabatiche irreversibili** ($A - B$, $A - C$). Il termine $-\int pdV$ è il lavoro delle corrispondenti trasformazioni **adiabatiche reversibili** ($A - B'$, $A - C'$); e $\int TdS > 0$ è il calore assorbito nelle trasformazioni **nonadiabatiche reversibili** $B' - B$, $C' - C$, a $\Delta V = 0$.

1.3.13 Equivalenza di T con la temperatura sperimentale

Dobbiamo ancora giustificare il fatto che abbiamo identificato la derivata $(\frac{\partial U}{\partial S})_V$, definita T , con la temperatura termodinamica o sperimentale.

Se metto in contatto termico due sottosistemi 1 e 2, ciascuno di per sé in equilibrio, di un sistema complessivo isolato, di fatto rimuovo quello che è un vincolo interno del sistema complessivo; il quale dopo la rimozione del vincolo si modificherà in modo da aumentare la sua entropia $S = S_1 + S_2$ fino a raggiungere il suo massimo rispetto al vincolo. La variazione (dal non-equilibrio verso l'equilibrio, quindi in senso inverso rispetto a quella dell'equazione (1.7)!) sarà

$$dS \geq 0$$

Poniamo $T_1 < T_2$; e immaginiamo che si abbia un flusso di calore dQ_{rev} tra i due sotto-sistemi, a cui corrispondono le variazioni di entropia di ciascuno

$$\begin{aligned} dS_1 &= \frac{dQ_{rev}}{T_1} \\ dS_2 &= \frac{-dQ_{rev}}{T_2} \end{aligned}$$

e del sistema totale

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 \\ &= dQ_{rev} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned}$$

Ora, perché sia $dS \geq 0$, con $T_1 < T_2$ (e quindi $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$), deve essere

$$dQ^{rev} \geq 0$$

cioè, il calore fluisce verso il sottosistema a T minore, il sistema 1; all'equilibrio

$$dS = 0$$

e perché ciò valga per qualunque valore di dQ_{rev} deve essere

$$T_1 = T_2$$

In sostanza, T è quella grandezza che causa il trasferimento di calore dal corpo a T maggiore verso quello a T minore.

Cioè, proprio la temperatura (assoluta) termodinamica.

1.4 Altre rappresentazioni del sistema. Potenziali termodinamici.

1.4.1 La funzione U come “potenziale termodinamico”.

Scriviamo ora la forma più generale dell'equazione fondamentale in funzione di U considerando anche la dipendenza di U dalla composizione chimica espressa dalle quantità molari n_i :

$$\boxed{dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i} \quad (1.18)$$

dove le quantità T , $-p$ e μ_i rappresentano le derivate parziali di $U(S, V, \mathbf{n})$:

$$\left. \begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \\ -p &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \\ \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \end{aligned} \right\} \quad (1.19)$$

e μ_i è, per definizione, il *potenziale chimico* della specie chimica i .²⁷

Notiamo che, in questa forma estesa, il lavoro reversibile è

$$dW^{rev} = -p \cdot dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.20)$$

cioè contiene anche la variazione di energia subita dal sistema a causa di una variazione delle quantità delle specie chimiche n_i .

L'equazione fondamentale 1.18 evidenzia un'analogia tra l'energia interna U di un sistema termodinamico e l'energia potenziale di un sistema conservativo in meccanica classica (cfr. Helrich, 2008).

Ricordiamo che in un sistema *conservativo* le componenti cartesiane della forza \vec{F} sono le derivate parziali dell'energia potenziale Φ (cambiate di segno); ad esempio, in due dimensioni si ha:

$$\left. \begin{aligned} F_x &= - \left(\frac{\partial \Phi(x, y)}{\partial x} \right)_y \\ F_y &= - \left(\frac{\partial \Phi(x, y)}{\partial y} \right)_x \end{aligned} \right\} \quad (1.21)$$

ed il differenziale totale di $\Phi(x, y)$ è

$$d\Phi = -F_x dx - F_y dy$$

La forza che agisce su un corpo è nella direzione della diminuzione di Φ (cfr. la 1.21) ed è nulla al minimo di Φ , dove le derivate sono uguali a zero.

Confrontando le ultime relazioni con le 1.18 e 1.19 vediamo che U si comporta come un'energia potenziale e T , $-p$, μ_i agiscono come componenti di una "forza" termodinamica sulle variabili da cui U dipende: S, V, n_i . Inoltre, il principio di minima energia interna 1.8 mostra che la direzione di un processo spontaneo è quella della minima U (rispetto a un vincolo interno). In considerazione di queste analogie, si usa classificare U come un "**potenziale termodinamico**".

²⁷Notare che è anche $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$, perché la dipendenza di G da n_i è la stessa di quella di U . Tra l'altro dal teorema di Eulero (Chandler [1987] §1.7) sulle funzioni lineari si ricava che $G = \sum \mu_i n_i$, cioè che per un sistema monocomponente μ_i è **semplicemente la G molare**.

1.4.2 Se il sistema *non* è isolato

Per semplicità di scrittura in quanto segue, quando opportuno, useremo una notazione compatta (vettoriale) per il contributi al potenziale termodinamico dovuto alla composizione chimica:

$$\sum_i \mu_i dn_i \rightarrow \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{n}$$

Qui, $\boldsymbol{\mu}$ e \mathbf{n} sono vettori di dimensioni uguali al numero di componenti chimiche ed il segno \cdot indica il prodotto scalare che come è noto è la somma dei prodotti a due a due delle componenti omologhe dei due vettori

$$dU = TdS - pdV + \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{n}$$

Riflettiamo su quanto visto fin qui.

Abbiamo considerato un sistema di cui, all'equilibrio, sono **definite** le grandezze U, V, \mathbf{n} . In pratica, questo significa che ci riferiamo ad una situazione in cui è possibile **controllare** queste grandezze (vedi la sezione 1.3.1): lo si può fare fissando il volume V del contenitore (possibilmente con un sistema aggiustabile come un pistone in un cilindro), bloccando il flusso di materia (\mathbf{n}) con opportune chiusure/aperture, e regolando l'energia interna U , oltre che tramite V e \mathbf{n} , con un isolamento termico eventualmente rimovibile. Per ogni valore fissato di U, V, \mathbf{n} il sistema all'equilibrio è dunque un sistema **isolato**; per esso è definita una funzione **entropia** $S(U, V, \mathbf{n})$ che può essere ricavata dall'equazione fondamentale.

Quanto appena detto, ovviamente, vale anche se come funzione di stato adottiamo, invece di S , il potenziale termodinamico U (e come variabili S, V, \mathbf{n}), come mostrato in 1.22 a sinistra.

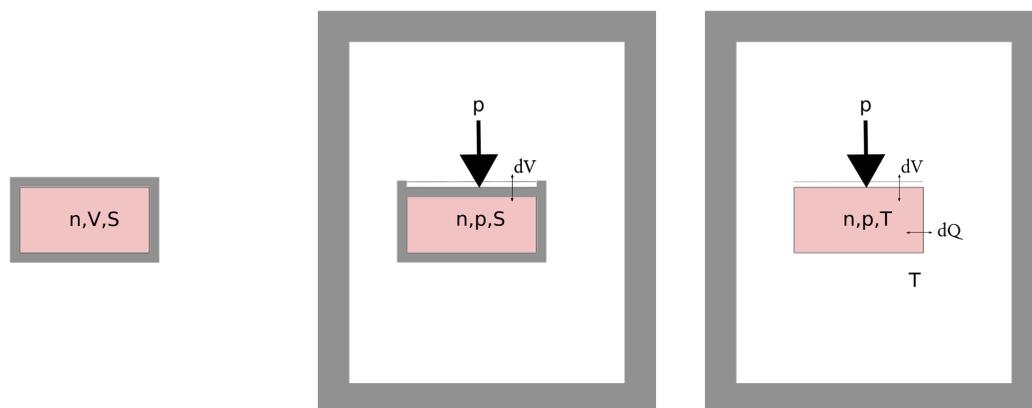


Figura 1.22: Il sistema (rettangolo piccolo) in tre diverse condizioni: isolato (dx), isolato termicamente e con pressione controllata dall'ambiente (centro), con temperatura e pressione controllate dall'ambiente (dx). Le pareti grigie sono adiabatiche. Il rettangolo grande rappresenta l'ambiente, le cui dimensioni sono enormemente maggiori di quelle del sistema: il complesso sistema+ambiente è isolato.

Consideriamo adesso una situazione leggermente diversa. Immaginiamo lo stato di equilibrio di un sistema non più isolato ma “immerso” in un **ambiente** di dimensioni molto più grandi, il contatto con il quale garantisce il mantenimento di certe grandezze del sistema, anche a fronte di piccole variazioni delle variabili di stato, ma senza che il valore totale di queste (cioè la somma dei valori del sistema e dell'ambiente) sia alterato.

Ad esempio, possiamo immaginare che il sistema possa scambiare energia meccanica con l'esterno, ovvero che le pareti del sistema non siano più rigide ma il volume possa variare in accordo con la pressione dell'ambiente. Se l'ambiente è così grande che la sua pressione non è modificata dalle variazioni di volume del sistema, si comporta come un regolatore di pressione o **pressostato**. Notare che l'energia dell'ambiente in generale cambia quando cambia il volume del sistema; ma se l'ambiente, incluso il sistema, è isolato (figura 1.22, centro) i due cambiamenti, di sistema e ambiente, sono uguali e opposti e si compensano.

Analogamente, si può considerare il caso in cui il sistema è in contatto con un bagno termico o **termostato** che è alla stessa temperatura del sistema e, date le sue dimensioni immensamente superiori, può assorbire o cedere quantità di calore dal/al sistema, senza aumento di temperatura. Un sistema sottoposto in tal modo alla regolazione della temperatura, e dove sia presente anche la regolazione della pressione descritta al capoverso precedente, è rappresentato nella figura 1.22 a destra.

Un opportuno serbatoio di materia può, allo stesso modo, garantire il mantenimento del potenziale chimico μ di ciascun componente.

In tutti questi casi, il sistema **non è più isolato**; non ha più un valore determinato per U (o S), V ed n . Tuttavia, possiamo applicare tutto quanto abbiamo visto finora al **complesso (sistema+ambiente)** che come abbiamo detto mantiene un valore fisso per la somma delle grandezze come $V^{tot} = V^{amb} + V$, etc., ed è quindi un **super-sistema isolato** per il quale vale esattamente la trattazione vista fin qui.

Questo scenario è abbastanza frequente in laboratorio e pertanto merita di essere esaminato con attenzione.

La prima domanda che ci dobbiamo porre è: quali **variabili di stato** differenti da S, V, n caratterizzano lo stato di un sistema in queste condizioni?

È ragionevole aspettarsi che in situazioni in cui del sistema si controllano le variabili T e/o p , invece che S e/o V , siano le prime a dovere essere assunte come variabili di stato al posto delle seconde. Lo definiremo in modo più formale a breve.

La seconda domanda è: quale **funzione di stato**, o potenziale termodinamico, al posto di U , può essere utilizzata per predire il comportamento del sistema alla rimozione di un vincolo interno?

1.4.3 Altri potenziali termodinamici: $H(S, p, n)$ e $G(T, p, n)$

La necessità di nuove variabili di stato e di una nuova funzione di stato appropriati per sistemi non isolati può essere vista sotto il profilo formale.

Usiamo la “rappresentazione” in U . Nel sistema isolato abbiamo (ad es. nel caso di una sola componente)

$$U = U(S, V, n) \quad (1.22)$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (1.23)$$

Questa equazione descrive (S, V, n) come le variabili *naturali* di U , e (T, p, μ) come le relative variabili *coniugate*:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{n,V}$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{n,S}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}$$

Ora consideriamo le situazioni sperimentali descritte sopra, in cui il sistema è in contatto con un ambiente.

Se, ad esempio, il sistema è collegato ad un **pressostato** con pressione p , il volume V non è definito (non è definito *esplicitamente*) e quindi non costituisce più una variabile di stato mentre lo è p . Cerchiamo una funzione di stato di S, p, n .

Per trovarla usiamo un'operazione matematica detta *trasformazione di Legendre*. Definiamo la funzione **entalpia**, H :

$$\boxed{H = U + pV} \quad (1.24)$$

Il suo differenziale dH risulta

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (1.25)$$

e sostituendo $dU = TdS - pdV + \mu dn$

$$dH = TdS - \cancel{pdV} + \mu dn + \cancel{pdV} + Vdp$$

$$\boxed{dH = TdS + Vdp + \mu dn} \quad (1.26)$$

L'ultima equazione mostra che la funzione di stato H è funzione *naturale* di S, p, n

$$H = H(S, p, n)$$

mentre T, V, μ sono le variabili *coniugate*.

Analogamente, nel caso in cui il sistema sia collegato ad un **termostato**, che consente uno scambio di calore (che reversibilmente è $\delta Q^{rev} = TdS$), l'entropia S non è più definita mentre lo è T , che deve essere quindi presa come variabile di stato al posto di S .

Il sistema collegato sia al pressostato che al termostato ha come variabili naturali T, p, n . Come funzione di stato definiamo la funzione **energia libera di Gibbs**, G :

$$\boxed{\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= U + pV - TS \end{aligned}} \quad (1.27)$$

Differenziando e sostituendo dU come sopra si ha

$$\boxed{dG = -SdT + Vdp + \mu dn} \quad (1.28)$$

Come si vede da quest'ultima forma della equazione fondamentale, G è funzione naturale di T, p, n

$$G = G(T, p, n)$$

mentre S, V, μ sono le variabili coniugate:

$$\left. \begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n,V} \\ V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{n,S} \\ \mu &= \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{S,V} \end{aligned} \right\} \quad (1.29)$$

Con le trasformazioni appena viste abbiamo dunque che:

- in un sistema in contatto con un pressostato, ma isolato termicamente e senza scambi di materia con l'esterno, il potenziale termodinamico è $H(S, p, \mathbf{n})$
- in un sistema in contatto sia con un termostato che con un pressostato, ma senza scambi di materia con l'esterno, il potenziale termodinamico è $G(T, p, \mathbf{n})$

Dato che nella pratica sperimentale del chimico e del biologo è abbastanza comune operare in un ambiente a $p = \text{cost}$ e $T = \text{cost}$, la funzione G avrà un ruolo prevalente nella nostra trattazione.

1.4.4 Principi di minimo in H e G

Ricaviamo ora le condizioni di equilibrio nei due sistemi appena descritti, i sistemi (S, p, \mathbf{n}) e (T, p, \mathbf{n}) . La dimostrazione è su Callen [1985], cap. 6.

Poiché il complesso formato da sistema+ambiente è *esso stesso un sistema isolato*, possiamo scrivere la condizione di minimo di U per questo super-sistema. Ci limiteremo ad uguagliare a 0 il suo differenziale; così facendo consideriamo il limite della condizione (1.8) per variazioni infinitesime, e assicuriamo che lo stato corrisponde ad un estremo della funzione²⁸. Poniamo dunque

$$dU^{tot} = 0$$

Nel caso di H si ha un sistema in contatto adiabatico con un "a"mbiente che costituisce un "serbatoio" di $p = p^a$, il tutto isolato

$$U^{tot} = U + U^a$$

²⁸matematicamente, come è noto, per assicurare che questo estremo sia un *minimo* e non un *massimo* occorre ancora che la derivata seconda sia positiva; non affrontiamo questo aspetto qui

e la condizione di minimo è

$$\begin{aligned} 0 &= dU^{tot} = d(U + U^a) \\ &= dU + T^a dS^a - p^a dV^a \\ &= dU - p^a dV^a \end{aligned}$$

Notare che nell'ultimo passaggio abbiamo usato la condizione che non vi è flusso di calore nel serbatoio (il contatto con il sistema è adiabatico), perciò $T^a dS^a = 0$

Consideriamo ora che $dV^a = -dV$ (infatti $V^{tot} = \text{cost}$, quindi le variazioni di sistema e ambiente sono uguali e opposte); inoltre notiamo che per effetto del serbatoio pressostatico la pressione del sistema è mantenuta costante al valore di $p = p^a$. Pertanto abbiamo

$$\begin{aligned} 0 &= dU + pdV \\ &= d(U + pV) \end{aligned}$$

(dove abbiamo utilizzato il fatto che $dp = 0$ e quindi $d(pV) = pdV + Vdp = pdV$). Il membro a destra dell'ultima equazione è esattamente il differenziale di H , perciò la condizione di minimo della U^{tot} del super-sistema implica la seguente condizione di minimo della H del sistema:

$$\boxed{dH = 0}$$

Passando al caso di G , si parte da un sistema in contatto termico e meccanico con un serbatoio che mantiene costanti sia p che T . In questo caso abbiamo

$$\begin{aligned} 0 &= dU^{tot} = d(U + U^a) \\ &= dU + T^a dS^a - p^a dV^a \end{aligned}$$

Ora, $T^a = T$ (effetto del termostato) e $(\dot{d}Q^{rev})^a = -(\dot{d}Q^{rev})$, ovvero $T^a dS^a = -T dS$ perché i flussi di calore sono uguali e contrari; e il termine $-p^a dV^a = pdV$ come abbiamo già visto in presenza di pressostato. Dunque

$$\begin{aligned} 0 &= dU - T dS + pdV \\ &= d(U + pV - TS) \end{aligned}$$

Utilizzando $dp = 0$ (pressostato) come prima, e in questo caso anche la termostattizzazione $dT = 0$, verifichiamo che il membro a destra è il differenziale di $G = U + pV - TS$, e quindi in questa situazione la condizione di minimo della U^{tot} porta ad una condizione di minimo della G del sistema:

$$\boxed{dG = 0}$$

1.4.5 Significato fisico delle variazioni di H e G

La condizione di minima G appena vista può essere ricavata in un modo alternativo, collegandola alla condizione di massima entropia invece che a quella di minima U . Si vede infatti che dG rappresenta la variazione di entropia del complesso sistema+ambiente, cambiata di segno e moltiplicata per T .

Iniziamo scrivendo un'utile relazione su H che ne chiarisce anche il significato fisico.

La variazione di H è il calore assorbito reversibilmente a p costante (e n_i costanti)

(cfr. Callen [1985], cap 6.)

Ricordiamo l'equazione (1.25)

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Confrontando con

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q^{rev} + \delta W^{rev} \\ &= \delta Q^{rev} - pdV \end{aligned}$$

si ha

$$\begin{aligned} dH &= \delta Q^{rev} - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp \\ &= \delta Q^{rev} + Vdp \end{aligned}$$

Dall'ultima equazione ricaviamo che **per una trasformazione a pressione costante e senza variazione di composizione**, cioè in condizioni in cui $dp = 0$ e $dn_i = 0$, la variazione di H è semplicemente

$$\boxed{dH = (\delta Q^{rev})_{p=const}}$$

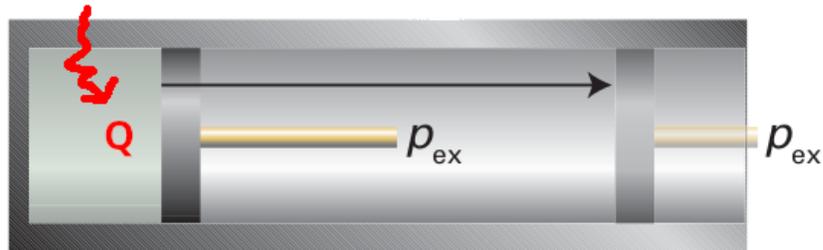
Per un sistema ad una sola componente questa relazione si scrive brevemente

$$\begin{aligned} dH &= \delta Q_p \\ \text{trasf. reversibile} \end{aligned} \tag{1.30}$$

o per variazioni non infinitesime

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta H &= Q_p \\ \text{trasf. reversibile} \end{aligned}} \tag{1.31}$$

cioè la variazione di H è uguale al calore scambiato reversibilmente a pressione costante (e n_i costanti).

Esercizio svolto

Ad un gas chiuso in un cilindro con un pistone che esercita la pressione costante di $p_e = 100 \text{ kPa}$ viene fornito in modo reversibile un calore di $Q^{rev} = 10 \text{ kJ}$. Il gas si espande in modo tale che tutto il calore viene trasformato in lavoro espansivo

1. Qual è la variazione di energia interna del gas, ΔU ?

$$\Delta U = Q^{rev} + W^{rev} = 0 \text{ per definizione del problema}$$

2. Di quanto si espande il gas?

Abbiamo

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q^{rev} - \int p_e dV \\ 0 &= Q^{rev} - p_e \Delta V \\ \Delta V &= \frac{Q^{rev}}{p_e} \end{aligned}$$

$$\text{dunque } \Delta V = \frac{10 \text{ kJ}}{100 \text{ kPa}} = 0.1 \text{ m}^3$$

3. Qual è la variazione di entalpia, ΔH ?

$$\begin{aligned} \Delta H &= Q^{rev} \\ &= 10 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Si può provare a risolvere il problema opposto: il gas viene raffreddato e si contrae.

La variazione di G misura la variazione di entropia dell'insieme sistema+ambiente

Scriviamo ora l'equazione fondamentale in funzione di G nella forma (cfr. l'equazione (1.27))

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Ricordiamo che G è la funzione termodinamica adatta per un sistema in contatto con un ambiente in cui si mantengono costanti temperatura e pressione. Osserviamo che per una trasformazione a $T = \text{cost}$

$$dG = dH - TdS \quad (1.32)$$

e a $p = \text{cost}$ (vedi 1.30)

$$dH = \bar{d}Q_p$$

In queste relazioni dS rappresenta, per definizione, la variazione di entropia del sistema, mentre dH rappresenta il calore assorbito reversibilmente dal sistema stesso.

Qual è la variazione di entropia dell'ambiente?

$$dS^{amb} = \frac{\bar{d}Q_p^{amb}}{T}$$

ma il calore assorbito dall'ambiente è quello emesso dal sistema, cioè

$$\bar{d}Q_p^{amb} = -\bar{d}Q_p$$

quindi

$$\begin{aligned} dS^{amb} &= -\frac{\bar{d}Q_p}{T} \\ &= -\frac{dH}{T} \end{aligned}$$

Risulta dunque che $\frac{dG}{T}$ è la somma della variazione entropica dell'ambiente e del sistema, cambiate di segno:

$$\begin{aligned} dG &= -TdS^{amb} - TdS \\ \frac{dG}{T} &= -d(S + S^{amb}) \end{aligned}$$

Dunque, **in condizioni di p e T costanti, la variazione di G rappresenta la variazione totale di entropia del complesso (sistema+ambiente), diviso per T e cambiato di segno.**

La variazione di G a $p, T = \text{cost}$ è la variazione di energia interna associata a lavoro nonespansivo

Sviluppiamo ancora il differenziale di G

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \end{aligned} \quad (1.33)$$

Ricordiamo ora che per il principio di conservazione dell'energia 1.4

$$dU = dQ + dW$$

In generale, il termine di lavoro contiene un contributo espansivo-compressivo più eventualmente uno nonespansivo dW^{nonesp} , ad esempio il lavoro chimico (vedi 1.3)

$$dW = -p_e dV + dW^{\text{nonesp}}$$

e quindi considerando una trasformazione reversibile (cui corrisponde il massimo lavoro ottenibile, cfr. sezione 1.3.12) possiamo scrivere

$$dU = TdS - pdV + dW^{\text{nonesp,rev}}$$

Se sostituiamo quest'ultima espressione nella 1.33 abbiamo

$$dG = Vdp - SdT + dW^{\text{nonesp,rev}}$$

quindi a $p, T = \text{cost}$

$$\boxed{dG = dW^{\text{nonesp,rev}}}$$

$p, T = \text{cost}$

In accordo con questo risultato, molti testi (ad es., Atkins and DePaula [2010], sec. 3.5) riportano che la variaz di G a $p, T = \text{cost}$ è uguale al “massimo lavoro nonespansivo ottenibile”.

Notare che se $\Delta G < 0$ anche il lavoro nonespansivo è negativo, cioè è **energia ceduta dal sistema** all'ambiente. Nel caso più comune in cui il solo lavoro nonespansivo è quello legato ad una reazione chimica

$$dW^{\text{nonesp,rev}} = \sum_i \mu_i dn_i$$

un ΔG negativo (che come vedremo nella sezione 4.2 indica una reazione spontanea) è una “riserva” di energia a disposizione dell'ambiente per compiere lavoro (meccanico, elettrico, etc.)

Esercizio svolto



Esempio:

Il cervello umano lavora ad una potenza di circa 25 W [Atkins and DePaula 2013, Example 3D.1]; l'energia viene fornita dall'ossidazione del glucosio ed è misurata dalla relativa ΔG .

La variazione di G associata all'ossidazione del glucosio a 37°C e 1 atm è $\Delta G = -2888\text{ kJ/mol}$ [Atkins and DePaula 2010, p.118]

- **Quanto glucosio consuma il nostro cervello in un'ora?**

- Risposta:

- lavoro in un'ora = $25\text{ W} \times 3600\text{ s} = 90\text{ kJ}$;

- glucosio consumato = $90\text{ kJ} / 2888\text{ kJ mol}^{-1} = 0.0312\text{ mol} = 180.16\text{ g mol}^{-1} \times 0.0312\text{ mol} = \boxed{5.61\text{ g}}$ (circa un cucchiaino da tè)

cfr. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_ChemPRIME_\(Moore_et_al_v._DeVoe \[2001\], sec 5.2, oltre a e Callen \[1985\]\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_ChemPRIME_(Moore_et_al_v._DeVoe_[2001],_sec_5.2,_oltre_a_e_Callen_[1985]))

1.4.6 Importanza delle diverse rappresentazioni

Avere definito delle nuove funzioni e variabili di stato ci permette di utilizzare sempre il riferimento appropriato per le condizioni sperimentali in cui ci si trova. Sottolineiamo ancora, infatti, che in un sistema in equilibrio con un ambiente che mantiene costanti (ad esempio) p e T , le variabili V ed S non sono esattamente determinate, ma avranno

piccole oscillazioni intorno al valore medio. Quindi rigorosamente non è corretto considerarle come variabili di stato, anche se si può vedere che in un sistema macroscopico le oscillazioni sono di dimensione irrisoria e quindi irrilevanti nella pratica²⁹.

Ricordiamo anche che, qualunque sia il riferimento usato, il numero di variabili *indipendenti* del sistema termodinamico in esame rimane lo stesso. Nel caso di un sistema ad un componente ci sono **tre variabili di stato e una funzione di stato**:

$$U = U(S, V, n)$$

oppure

$$H = H(S, p, n)$$

oppure

$$G = G(T, p, n)$$

1.5 Entropia statistica

Come le altre grandezze termodinamiche, l'entropia ha un importante significato dal punto di vista microscopico (ricordare la sezione 1.1.3). In un sistema isolato di N particelle uguali con energia totale E e volume V , l'entropia si definisce come

$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N) \tag{1.34}$$

dove

$$\Omega(E, V, N) = \text{numero di microstati del sistema}$$

cioè, il numero di configurazioni microscopiche del sistema compatibili con E, V, N , e

$$k_B = \frac{R}{N_A};$$

con R = costante del gas ideale e N_A = numero di Avogadro; $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ed è detta "costante di Boltzmann".

Notiamo subito che

- $E = U$ della termodinamica
- $N = n \cdot N_{Avogadro}$ (cfr la l'equazione (1.2))

²⁹le si può evidenziare molto bene, invece, in simulazioni numeriche, dove in generale il campione è dell'ordine delle migliaia di atomi

Per chiarire meglio cosa rappresenta Ω , facciamo un esempio elementare.

Immaginiamo un sistema *isolato* composto da tre molecole $\{a, b, c\}$ ciascuna delle quali può assumere uno tra 4 livelli di energia: $\{0, 1, 2, 3\}$.

Immaginiamo anche che l'energia totale $E = 3$. La figura riporta tutte le configurazioni molecolari (i microstati) possibili che danno $E = 3$. In questo caso

$$\Omega = 10$$

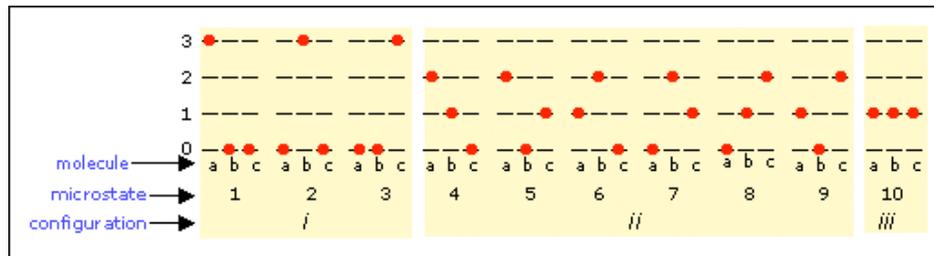


Figura 1.23: *Microstati in un sistema di 3 particelle distinguibili con energia totale $U = 3$ (da University of Texas, 2024)*

Supponiamo di imporre un vincolo interno: ad esempio, la condizione che due molecole devono avere $\epsilon = 0$ e una $\epsilon = 3$. Come si vede, questa condizione è un vincolo interno perché specifica un'ulteriore proprietà del sistema senza alterare il valore della variabile macroscopica U . In questo caso si vede che

$$\Omega = 3$$

(raggruppate sotto il termine “configuration ‘i’” nella figura); quindi

$$\begin{aligned} S_{\text{vincolo}} &< S \\ k_B \ln 3 &< k_B \ln 10 \end{aligned}$$

Se rimuoviamo il vincolo, il sistema torna spontaneamente nella situazione di partenza, a cui compete una S maggiore.

Questo risultato è generale: ogni volta che si specifica un vincolo si riduce il numero di possibili microstati, e quindi si riduce S .

Oltre ad esibire un massimo rispetto al valore di un vincolo interno, la funzione S definita dalla equazione (1.34) possiede tutte le altre proprietà dell'entropia termodinamica S . In effetti, la definizione dell'equazione (1.34) è semplicemente la definizione microscopica di entropia.

1.5.1 Entropia e “disordine”

Alla luce della sua interpretazione statistica, si afferma spesso - anche in testi scolastici - che l'entropia misura il “disordine” di un sistema e la sua naturale (e un po' inquietante!) tendenza a crescere.

Si tratta di un'affermazione quantomeno inesatta (cfr. Signorini, 2024).

Innanzitutto, perché il concetto di “disordine” è, con tutta evidenza, in gran parte soggettivo e come tale inadatto a definire una grandezza fisica misurabile. Ad esempio, è difficile stabilire quale dei due stati rappresentati dai due microstati riportati in figura 1.24 è più “disordinato”.

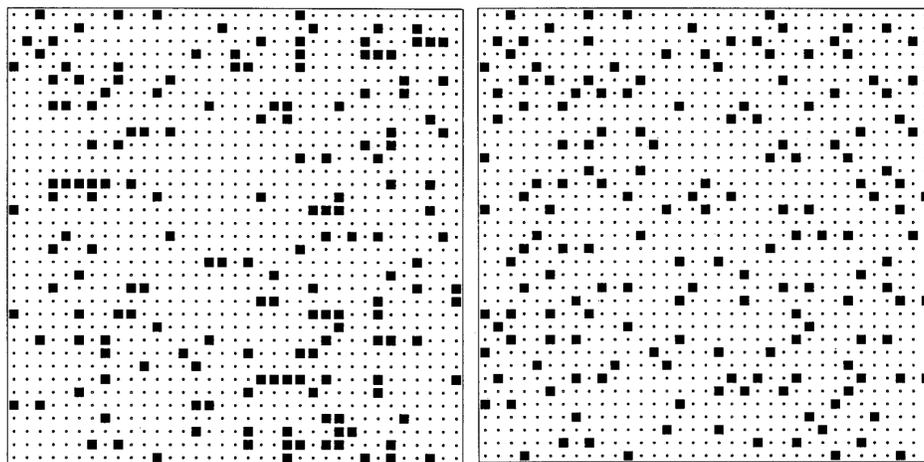


Figura 1.24: *Due microstati rappresentativi di due diversi stati di un lattice gas con 169 “atomi”. In entrambi, le posizioni atomiche sono generate in modo casuale, ma nello stato di destra si è imposto il vincolo che non ci siano due atomi adiacenti. Nonostante che quello di sinistra corrisponda allo stato a maggiore entropia statistica, la maggioranza delle persone tende ad associare maggiore “disordine” a quello di destra. (Da Styer, 2000).*

Secondariamente, perché il criterio del massimo disordine non rende conto di tante classi di processi che avvengono spontaneamente. Ad esempio: è abbastanza naturale giudicare un liquido più “disordinato” del corrispondente cristallo, ed interpretare il processo naturale di fusione come causato da un “aumento del disordine” che si verifica passando dal solido al liquido. Tuttavia questa linea di ragionamento non è assolutamente in grado di spiegare il fenomeno inverso, quello della cristallizzazione di una sostanza liquida, che invece come sappiamo si verifica naturalmente in certe condizioni, anche in un sistema isolato per il quale non può essere invocato l'aumento di entropia dell'ambiente (cfr. sez. 1.4.5). Per un'efficace lista di processi spontanei per i quali la variazione da ordine a disordine è quantomeno discutibile, si veda Lambert [2002].

Occorre soprattutto tenere presente che, come è evidente dalla sua definizione (1.34), **S non si riferisce alle caratteristiche di un singolo microstato, ma a quelle**

di un macrostato compatibile con tanti microstati; in particolare, misura non il disordine, ma la **complessità** del macrostato, intesa come il **numero dei microstati** ad esso accessibili³⁰. Il principio di massima entropia (1.7), considerato alla luce della 1.34 rappresenta semplicemente una banale **tendenza del sistema, in assenza di vincoli, ad assumere i macrostati più probabili**, cioè quelli a cui corrisponde il massimo numero di microstati ([DeVoe, 2001] sec. 4.8).

I testi più recenti, più opportunamente, tendono ad associare l'entropia non al disordine ma al **grado di dispersione della materia e dell'energia** (ad es. Atkins and DePaula, 2010, Lambert, 2002).

1.5.2 Sistemi non isolati. Distribuzione di Boltzmann

Anche un sistema non isolato si può descrivere da un punto di vista microscopico. La trattazione statistica, in questo caso, porta ad un'espressione che lega variabili di stato e potenziale termodinamico ad una grandezza statistica opportuna, in analogia con la 1.34. Ad esempio, per l'energia libera di Gibbs si ha

$$G(p, T, N) = -k_B T \ln Z(p, T, N)$$

dove Z è analoga a Ω della 1.34 e misura la complessità del sistema nelle condizioni date (in qs caso: p , T e N).

C'è una relazione, di importanza basilare in chimica fisica, che vale per un sistema mantenuto a temperatura T e che dà la probabilità di occupazione di un microstato ν del sistema:

$$p_\nu \propto e^{-\frac{E_\nu}{RT}} \quad (1.35)$$

dove E_ν è l'energia del microstato (ricordiamo che in un sistema in contatto con un termostato l'energia totale non è fissa); R è la costante dei gas ideali. In base alla 1.35 il rapporto tra le probabilità di due stati i e j è

$$\frac{p_i}{p_j} = e^{-\frac{E_i - E_j}{RT}} \quad (1.36)$$

Il significato delle precedenti equazioni 1.35 è che, data una certa temperatura, è più probabile che il sistema si trovi in un microstato ad energia bassa rispetto ad uno ad energia alta; inoltre, per due stati fissati, il rapporto tra le probabilità cresce con la T e tende a 1 per $T \rightarrow \infty$ (vedi figura 1.25)

³⁰“entropy [...] originates in our view as a measure of uncertainty about the specific microstate in which we might expect to find a local thermodynamic system defined by a small number of macroscopic variables.” Grandy, 2008

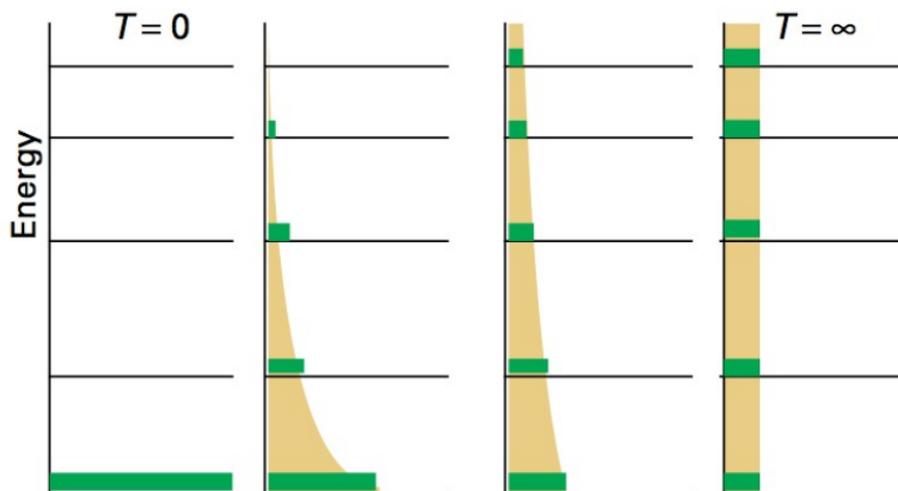


Figura 1.25: [da Atkins and DePaula [2013]] La distribuzione di Boltzmann delle popolazioni di 5 stati all'aumento della temperatura

La legge di distribuzione di Boltzmann ha una validità generale; in sostanza, la si può applicare a una qualunque situazione in cui un sistema scambia in modo casuale piccole quantità di energia (o di un'altra quantità) con un serbatoio enormemente più grande, sotto l'unica condizione che l'energia totale non cambi (un istruttivo esempio è costituito da un insieme di pedine distribuite tra le caselle di una scacchiera Signorini, 2005). Così, in un sistema di particelle *non interagenti*³¹ mantenute a T costante, le energie delle singole particelle, ϵ_ν , hanno una distribuzione che è l'equivalente su scala molecolare della 1.35:

$$p_\nu \propto e^{-\frac{\epsilon_\nu}{k_B T}} \quad (1.37)$$

Quest'ultima legge è spesso utilizzata nella trattazione di sistemi quantici molecolari, ad esempio nei processi di assorbimento e decadimento dell'energia che si verificano in spettroscopia ottica.

1.5.3 Interpretazione microscopica di lavoro e calore

La visione microscopica del sistema ci permette anche di comprendere meglio la distinzione tra i meccanismi di variazione dell'energia interna U tramite lavoro e tramite calore, distinzione che è alla base della formula di conservazione dell'energia nota come “Primo principio della termodinamica” (vedi la sezione 1.3.2).

La figura 1.26 rappresenta un sistema quantistico, in cui le molecole (noninteragenti) occupano una serie di livelli energetici separati. Alla temperatura T le particelle si

³¹vedi [Callen, 1985] sec 16.2 per la giustificazione di questa restrizione

dispongono sui livelli energetici ϵ_ν secondo la distribuzione di Boltzmann “molecolare” vista alla sezione precedente (1.37).

Consideriamo il pannello (a) in figura: nel diagramma in basso le molecole sono disposte secondo la distribuzione di Boltzmann: il trasferimento di calore, alzando la temperatura, promuove le molecole a energie più alte, senza però modificare la disposizione dei livelli.

Quando invece compiamo lavoro sul sistema, pannello (b), ne modifichiamo la struttura energetica senza cambiare la distribuzione delle molecole sui livelli. Un caso tipico è costituito dalla cosiddetta “particella nella scatola (monodimensionale)”, i cui livelli energetici sono dati da una formula del tipo (vedi Atkins and de Paula, 2009)

$$\epsilon_n \propto \frac{n^2}{L^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

con L = alla lunghezza della dimensione della scatola, mentre la spaziatura tra due livelli contigui è

$$(\epsilon_{n+1} - \epsilon_n) \propto \frac{(2n + 1)}{L^2}$$

Se si comprime la scatola tramite una forza esterna, la lunghezza L viene ridotta e di conseguenza -in accordo con la formula precedente- i livelli diventano più spazati.

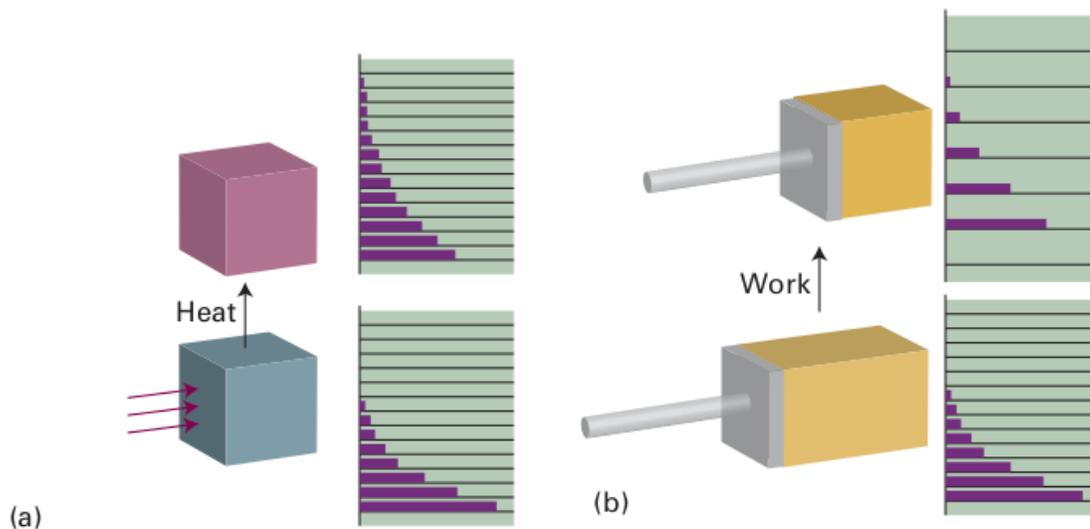


Figura 1.26: Da Atkins and DePaula [2010]

1.5.4 Entropia assoluta. Terzo Principio della termodinamica

Le funzioni termodinamiche come U, H, G (ma non le grandezze definite come loro derivate, come T, p , o le variabili di stato V, \mathbf{n}) sono determinate a meno di una costante.

Come abbiamo già visto nel caso di Q_p (l'equazione (1.31)), e vedremo regolarmente nella soluzione di problemi, le grandezze osservabili sono in generale uguali a *differenze* di funzioni termodinamiche, non a valori assoluti di queste ultime.

Formalmente, questo dipende dal fatto che le funzioni di stato sono la soluzione di un'equazione differenziale come la l'equazione (1.13), che, come è noto dall'analisi matematica, è una famiglia di funzioni costituite da una primitiva più una costante arbitraria.

L'entropia S fa eccezione, nel senso che è possibile attribuire un valore assoluto all'entropia a $T = 0$. Secondo la definizione *statistica* di entropia 1.34 allo zero delle temperature, dove tutti gli atomi si trovano sul livello fondamentale dell'energia³², esiste un solo microstato ($\Omega = 1$) e quindi (dato che $k_B \ln 1 = 0$)

$$\boxed{S(T = 0) = 0}$$

Per fissare l'entropia *termodinamica* a questo valore è invece necessario porre un ulteriore principio, che prende il nome di **Terzo Principio della termodinamica**. Ai nostri fini, questo postulato non ha particolari conseguenze, tranne il fatto che grazie ad esso è possibile misurare un'**entropia assoluta**:

$$S(T) \equiv \Delta S(T, 0)$$

1.6 I postulati e i principi classici della termodinamica

Come si è detto all'inizio di questo capitolo, nella maggioranza dei testi la termodinamica è presentata secondo l'approccio tradizionale, basato su tre principi, più uno detto "principio zero". Si può vedere come questi principi sono in parte derivabili dai postulati presentati sopra, in parte impliciti in altre leggi fisiche fondamentali.

Il confronto che segue è basato sul testo di Swendsen [2012], con la sola differenza che quel libro presenta e numera i postulati in modo leggermente diverso da (ma formalmente equivalente a) quello adottato qui, che rappresenta una sintesi tra la trattazione di Chandler [1987] e quella di Callen [1985]. Per la precisa formulazione dei principi della termodinamica facciamo invece riferimento ad uno dei testi più diffusi in ambito universitario, Atkins and DePaula [2010].

³²e non sono intercambiabili perché fermi

1.6.1 Principio "zero"

“se A è in equilibrio con B, e B con C, anche A è in equilibrio con C” [Atkins and DePaula, 2010]

Questa assunzione assicura che se accertiamo che la temperatura di A e C è la stessa mettendoli, separatamente, in contatto con un termometro (B), si può assumere che mettendo in contatto A con C il loro stato di equilibrio non cambierebbe.

Nella formulazione assiomatica, abbiamo visto (sezione 1.3.13) che se A e B costituiscono sottosistemi di un sistema composito e sono in equilibrio termico, allora dal principio di minima entropia, che deriva dal postulato 2 (sez. 1.3.6), si ricava

$$T_A = T_B$$

Se ripetiamo lo stesso per i sottosistemi B e C abbiamo

$$T_B = T_C$$

e dunque

$$T_A = T_C$$

ovvero: A e C sono in equilibrio, in totale coerenza con il Principio “zero”.

*Non esiste invece nella trattazione tradizionale un principio che postuli l'esistenza dello stato di equilibrio e ne enunci le variabili rilevanti, come avviene nella formulazione assiomatica con il **postulato n.1** (sezione 1.2.1).*

1.6.2 Primo Principio

“L'energia interna U di un sistema isolato è costante” [Atkins and DePaula, 2010]

Questa non è un'assunzione aggiuntiva ma discende dalle leggi della meccanica di sistemi non-dissipativi: E_{tot} di un sistema isolato è costante.

1.6.3 Secondo Principio

“L’entropia S di un sistema isolato cresce nel corso di una trasformazione spontanea” [Atkins and DePaula, 2010]

Definizione di entropia:

$$dS = \frac{dQ^{rev}}{T}$$

*Nell’approccio assiomatico, come abbiamo visto (la sezione 1.3.11), questa definizione è una conseguenza del **postulato n.2**, che nella sua formulazione come principio di massima entropia è sostanzialmente uguale al Secondo Principio: “L’entropia è massima rispetto a qualunque variazione di un vincolo interno” [Chandler, 1987, Callen, 1985]. Infatti un vincolo interno è per definizione una variabile che non ha effetto sul valore globale delle variabili U, V, \mathbf{n} , quindi la variazione di un vincolo interno corrisponde ad una trasformazione in un sistema isolato.*

Definizione di entropia: “ $S_B \geq S_A$ se B è accessibile adiabaticamente da A”, etc.

1.6.4 Terzo Principio

“L’entropia di un cristallo perfetto è nulla a $T = 0$ ” [Atkins and DePaula, 2010]

Corrisponde ad un ulteriore postulato nella trattazione assiomatica: “l’entropia di un sistema si annulla per lo stato in cui la derivata $(\frac{\partial U}{\partial S})_{V, \mathbf{n}} = 0$ ” [Callen, 1985]. Tale derivata, come abbiamo visto (1.3.13), è la temperatura assoluta.

1.7 Schema riassuntivo del capitolo 1

- La termodinamica studia i trasferimenti di energia, meccanica o termica, che avvengono in sistemi macroscopici.
- Un sistema termodinamico è un corpo macroscopico costituito da ~ 1 mol di particelle microscopiche che obbediscono alle leggi della meccanica (classica o quantistica)
- Un sistema termodinamico tende a raggiungere, in un tempo finito, uno stato di **equilibrio** caratterizzato da un determinato valore delle variabili macroscopiche che lo caratterizzano: $\{U, V, n\}$, dette **variabili di stato** [**POSTULATO 1**]
- La variazione infinitesima di energia totale del sistema è $dU = dQ + dW$ [**CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA (PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA)**]
 - dQ (calore trasferito) e dW (lavoro compiuto sul sistema) sono quantità infinitesime, ma non sono differenziali esatti di una funzione delle variabili di stato (o **funzione di stato**)
 - Il lavoro espansivo-compressivo (infinitesimo) è sempre espresso da $(dW)^{\text{espansivo}} = -p_e dV$
 - Il lavoro chimico è espresso da $(dW)^{\text{chimico}} = \sum_{i=\text{specie chimiche}} \mu_i dn_i$
 - Il calore trasferito è **definito** come la variazione di **energia interna** meno il **lavoro**: $dQ = dU - dW$

- Per ogni stato di equilibrio esiste un valore della funzione di stato S (**entropia**); la legge $S = S(U, V, n)$ è detta **equazione di stato** e da essa si possono ricavare tutte le proprietà termodinamiche del sistema;
- Definizione di entropia: $S_B - S_A \geq 0$ se B è accessibile adiabaticamente da A ; etc.

[**POSTULATO 2**]

- Si dimostra che in un sistema composto all'equilibrio $(\delta S)_{U,V,n} \leq 0$ (S è massima) rispetto alla variazione di un qualunque **vincolo interno**.
 - Questa è una forma alternativa del postulato 2 e corrisponde esattamente al **SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA** (“L’entropia S di un sistema isolato cresce nel corso di una trasformazione spontanea”)
- Scambiando S e U si ottiene l’equazione di stato in funzione di U : $U = U(S, V, n)$
 - All’equilibrio $(\delta U)_{S,V,n} \geq 0$ (U è minima) rispetto alla variazione di un qualunque vincolo interno
- **equazione fondamentale** in funzione di U :

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

- $TdS = dQ^{rev}$ (energia sprecata)
- $-pdV = dW^{rev}$ (lavoro massimo)

- Altri potenziali termodinamici: (vedi tabella)

definizione e variabili naturali	equazione fondamentale	principio di minimo	descrizione sistema
$S = S(U, V, n)$	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn$	$(\delta S)_{U,V,n} \leq 0$ (max)	isolato e a $V = \text{cost}$
$U = U(S, V, n)$	$dU = TdS - pdV + \mu dn$	$(\delta U)_{S,V,n} \geq 0$ (min)	
$H(S, p, n) = U + pV$	$dH = TdS + Vdp + \mu dn$	$(\delta H)_{S,p,n} \geq 0$ (min)	in contatto adiabatico con pressostato, il tutto isolato
$G(T, p, n) = H - TS$ $= U + pV - TS$	$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$	$(\delta G)_{T,p,n} \geq 0$ (min)	in contatto termico con pressostato e termostato, il tutto isolato

Tabella 1.1: Entropia S e potenziali termodinamici U, H, G : definizione e proprietà

- la variazione di entalpia misura il calore trasferito al sistema a $p = \text{cost}$

$$dH = dQ_p$$

- la variazione di G misura la variazione di S dell'insieme sistema+ambiente

$$(dG)_{T,p} = dQ_p - TdS$$

$$\frac{dG}{T} = -d(S + S^{amb})$$

- la variazione di G a $p, T = \text{cost}$ è la variazione di energia interna associata a lavoro nonespansivo

$$\boxed{dG = dW^{nonesp,rev}}$$

$$p, T = \text{cost}$$

Capitolo 2

Sistemi semplici

A partire da questo capitolo, analizzeremo come le leggi della termodinamica esposte nel capitolo precedente trovano applicazione nella realtà fisica.

Iniziamo da sistemi semplici: quelli ad una sola componente, che però possono assumere diversi stati fisici (solido, liquido, gas) e/o diverse “fasi”.

“fase”:

porzione omogenea di una sostanza, di dimensioni macroscopiche, delimitata da una superficie (o “interfase”) ben definita

Questo tipo di sistemi è descritto da 2 variabili di stato (tipicamente, p e T), più una variabile per ogni fase, che indica la quantità di sostanza che è presente in ciascuna; le variabili sono legate tra loro e alla funzione di stato (ad es., $G(T, p, n)$) dall’equazione di stato.

In pratica, dato che la o le grandezze estensive sono direttamente proporzionali alla quantità di sostanza, non è necessario considerarne la quantità assoluta: ci si può riferire ad una mole, eventualmente divisa in due o più fasi, nel qual caso è sufficiente indicare la frazione molare di ciascuna fase:

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

con

$$\sum_{fasi} x_i = 1$$

In questo modo le variabili di stato sono 2 più il numero di fasi meno 1. Torneremo su questo argomento quando affronteremo la “regola delle fasi” (vedi 2.5.4 e 3.4.1).

Per questi sistemi semplici ci proponiamo di ricavare alcuni risultati interessanti, sia nel caso generale, sia riferendosi a modelli per i quali sia possibile una trattazione analitica: in particolare, al modello del cosiddetto “gas ideale”.

2.1 Gas ideale

[Atkins and de Paula [2009], chap. 1]

Un gas ideale (o “gas perfetto”) è un modello teorico di gas che, per definizione, è composto da molecole prive di dimensioni e che non esercitano reciprocamente alcuna forza attrattiva o repulsiva. Le particelle sono in movimento, e interagiscono esclusivamente attraverso urti elastici, tra loro e con le pareti del recipiente in cui il gas è contenuto.

Le molecole del gas ideale possiedono quindi solo energia cinetica, non energia potenziale (al netto dell’energia dovuta al campo gravitazionale che alle temperature di laboratorio è trascurabile rispetto all’energia cinetica).

Questo modello è particolarmente appropriato per i gas nobili (elementi del gruppo 18 nella tabella periodica) che formano molecole monoatomiche con atomi chimicamente stabili, dotati di un guscio elettronico completo e compatto. Sperimentalmente si osserva che per molti scopi può essere trattato come gas ideale un qualunque gas formato da molecole semplici (O_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O , ...) e sufficientemente rarefatto. Le deboli forze intermolecolari, infatti, responsabili della non-idealità del gas, si estendono su un raggio di pochi diametri atomici, ed al disopra di una certa distanza media sono praticamente nulle.

Del gas ideale è universalmente nota l’equazione di stato

$$\boxed{pV = nRT} \quad (2.1)$$

gas ideale

($R =$ costante dei gas $= N_{Avog}k_B = 8.31447 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) che è desunta da osservazioni sperimentali sui gas rarefatti. L’equazione è rappresentata graficamente nello spazio V, T, p in figura 2.1. Si nota come

- a $V = \text{cost}$, p è direttamente proporzionale a T
- a $p = \text{cost}$, V è direttamente proporzionale a T
- a $T = \text{cost}$, p è inversamente proporzionale a V

Come si è osservato sopra, la (2.1) è un’equazione di stato in forma anomala, perché pur mettendo in relazione tre grandezze, queste non rientrano in nessuna delle terne che costituiscono le rappresentazioni da noi descritte (tabella 1.1); ad esempio, alla coppia p, T dovrebbe essere associata la funzione G , di cui p, T sono le variabili *naturali*; ed invece V che compare nella (2.1) è una variabile *coniugata* (cfr. la (1.28) e la sezione relativa). Ovviamente, V e G non sono indipendenti, come vedremo tra poco¹

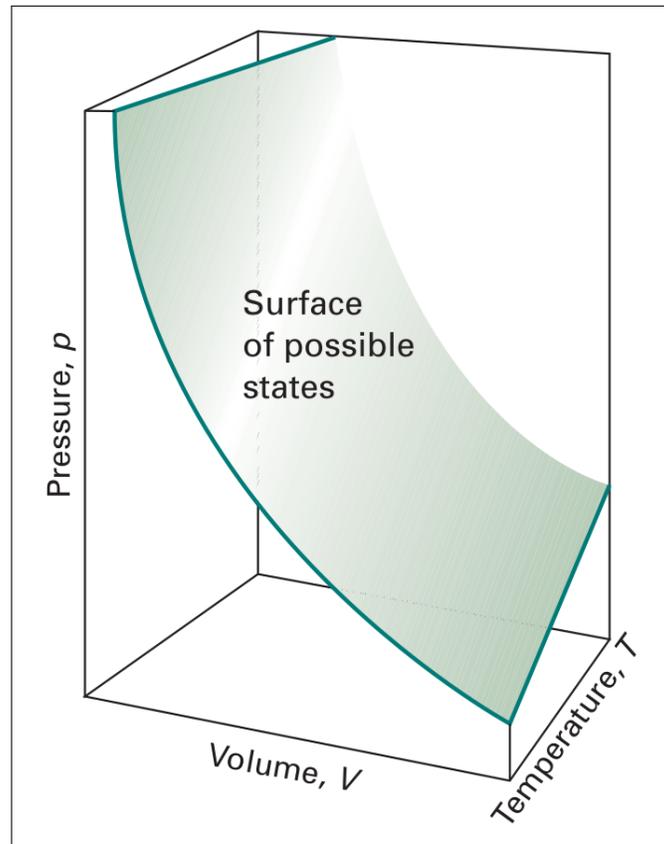


Figura 2.1: la superficie rappresenta l'equazione di stato del gas ideale (da Atkins and DePaula, 2010)

La seconda equazione nota per il gas ideale è quella dell'energia totale (che come detto, è solo cinetica) ovvero dell'energia interna del gas:

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad (2.2)$$

gas ideale monoatomico

che è invece un risultato teorico, ricavato da un calcolo sul modello e sulla cinetica delle particelle su un gas ideale **monoatomico**.

Quest'ultimo (noto anche come “teoria cinetica dei gas”) consiste nel calcolo della pressione esercitata dal gas ideale sulle pareti in base alla variazione media della quantità di moto delle molecole attraverso gli urti (vedi la figura 2.2).

¹Ricordiamo infatti che V è variabile coniugata di p in $G(p, T)$ (vedi la (1.28))

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

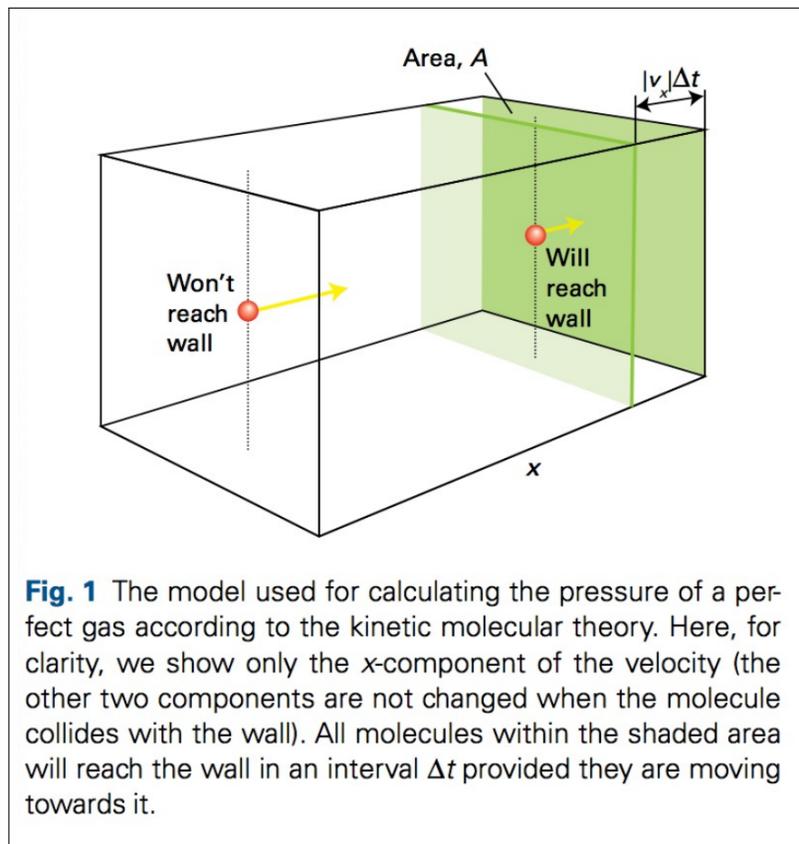


Figura 2.2: modello del gas ideale con l'impostazione del calcolo della pressione (da Atkins and DePaula, 2013)

Il risultato porta ad un'espressione della *velocità quadratica media* (v_{rms}) delle particelle, che, confrontata con l'equazione di stato del gas ideale, dà

$$v_{rms}^2 = \frac{3k_B T}{m}$$

con

$$v_{rms}^2 = \langle v^2 \rangle$$

$m = \text{massa atomica}$

e da

$$U = E_{cinetica}$$

$$= N \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right)$$

si ha

$$\begin{aligned} U &= \frac{N}{2} 3k_B T \\ &= \frac{3}{2} nRT \end{aligned}$$

(dove si è sfruttata la relazione $Nk_B = nR$).

Da tenere presente che il risultato (2.2) è valido per un gas ideale **monoatomico**. In gas poliatomici occorre tenere conto del contributo a E_{cin} di altri gradi di libertà della molecola. Per esempio, per un gas ideale di molecole **biatomiche rigide** si ha

$$U = \frac{5}{2} nRT$$

Dal punto di vista termodinamico, il fatto che U è direttamente proporzionale a T ha importanti conseguenze. Ad esempio, indica che in un'espansione libera adiabatica ($\Delta U = 0$ e $Q = W = 0$) anche la T non cambia. In sostanza, nell'espansione libera di un gas ideale l'adiabatica coincide con l'isoterma ($\Delta T = 0$).

2.1.1 Equazione di stato del GI nelle rappresentazioni $S(U, V, n)$ e $G(p, T, n)$

Più in generale, il fatto di conoscere l'equazione di stato (2.1) più un'altra relazione -l'equazione (2.2)- consente di ricavare il valore di tutte le funzioni termodinamiche a partire dall'**equazione fondamentale**. Ad esempio, per quanto riguarda l'entropia, l'equazione (1.12)

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

con l'inserimento della (2.1) diventa

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{nR}{V} dV$$

e tramite la (2.2)

$$dS = \frac{3nR}{2U} dU + \frac{nR}{V} dV$$

da cui

$$\boxed{S(U, V) = \frac{3}{2} nR \ln U + nR \ln V + C} \quad (2.3)$$

gas ideale monoatomico
 $n = \text{cost}$

Il grafico è quello della figura 1.18).

Notare che questo risultato è stato ottenuto per $n = \text{cost.}$ Se n è variabile, $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn$ e lo sviluppo è diverso: come anticipato nella sezione 1.3.9, l'equazione che si ottiene è²

$$\boxed{S(U, V, n) = nR \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln U - \frac{5}{2} \ln n + C \right)} \quad (2.4)$$

gas ideale monoatomico

di cui la precedente è un caso particolare.

²v. Callen, 1985, sez 3-4, eq 3.34 (Sarebbe $S(U, V, n) = nS_0 + nR (\ln V + \frac{3}{2} \ln U - \frac{5}{2} \ln n + C)$, ma il primo termine può essere inglobato nella C); cfr. anche Gould and Tobochnik, 2010, chap.4, eq. 4.63. Questa equazione è anche nota con il nome di "equazione di Sackur-Tetrode" dal nome degli autori che la svilupparono indipendentemente nell'ambito della meccanica statistica.

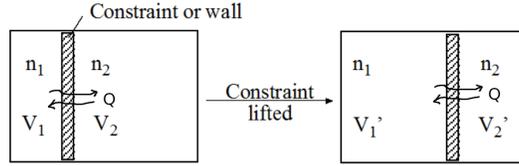


Figura 2.3: Copia della figura 1.15. Le energie U_1 e U_2 non sono vincolate, ma restano costanti per effetto dell'equalizzazione delle due temperature (vedi testo).

Si possono scrivere forme semplificate dell'equazione di stato 2.4 in altri casi particolari. Consideriamo nuovamente il sistema composto di cui alla sezione 1.3.6 abbiamo calcolato il massimo dell'entropia: un gas ideale monoatomico in un contenitore rigido e isolato, con un vincolo interno costituito da un setto *diatermico* mobile. Notare che i due sottosistemi possono scambiarsi lavoro oltre che calore.

Per ciascun sotto-sistema n_i è costante e per la (v. 2.3)

$$S_i = n_i R \left(\ln V_i + \frac{3}{2} \ln U_i + C \right)$$

Invece, V_1 e V_2 possono variare, e lo stesso vale (almeno in linea di principio: vedi sotto) per U_1 e U_2 , con la condizione che $V = V_1 + V_2$ e $U = U_1 + U_2$.

Dato che vi è equilibrio termico tra le due camere,

$$T_2 = T_1 = T$$

e le rispettive energie interne sono

$$U_1 = \frac{3}{2} n_1 RT$$

$$U_2 = \frac{3}{2} n_2 RT$$

da cui

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{n_2}{n_1}$$

e

$$\begin{aligned} U_1 + U_2 &= U \\ U_1 \left(1 + \frac{n_2}{n_1} \right) &= U \\ U_1 &= U \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \text{cost} \end{aligned}$$

Notiamo quindi il risultato (non banale) che in questa situazione U_i non varia con il variare della posizione del setto; perciò il relativo termine può essere inglobato in C . L'entropia di ciascun sottosistema è in definitiva

$$S_i = n_i R \ln V_i + C$$

che è la formula che abbiamo utilizzato nella sezione 1.3.6 per ricavare che il massimo di S totale è dato da $\frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}$. In effetti $\frac{n_1}{V_1} = \frac{p_1}{RT}$, $\frac{n_2}{V_2} = \frac{p_2}{RT}$, e quindi $p_1 = p_2$, che è coerente con il fatto che al massimo di S si ha equilibrio *meccanico*.

In modo simile, dalla definizione (1.27) di

$$G = U - TS + pV$$

usando le (2.2) e (2.3) si ricava l'equazione di stato in forma "canonica"³:

$$\boxed{G(T, p) = \frac{5}{2}nR(T - T \ln T) + nRT \ln p + C} \quad (2.5)$$

gas ideale monoatomico
 $n = \text{cost}$

È facile vedere che applicando la definizione di V come variabile coniugata di $G(T, p, n)$ (vedi la (1.28))

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

dall'ultima equazione ((2.5)), si recupera l'equazione di stato "classica":

$$V = \frac{nRT}{p}$$

mentre dalla

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n}$$

si recupera la (2.3).

Inoltre dalla (2.5) si ricava la dipendenza di G da p a temperatura (e n) costante, che si può esprimere

$$G(p_B) - G(p_A) = nRT \ln \frac{p_B}{p_A} \quad (2.6)$$

ed ha un'importanza primaria nella trattazione delle miscele (capitolo 3).

2.1.2 Deviazioni dall'idealità

Il modello del Gas Ideale approssima il comportamento dei gas reali solo a bassa densità; a densità più alte, se ne discostano più o meno significativamente, a causa della presenza di interazioni tra molecole.

L'energia potenziale di interazione tra due molecole dipende dalla loro distanza secondo l'andamento riportato nella figura:

³cfr [Helrich, 2008] eq. 4.45: $G(p, T) = [nR] \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} (T - T \ln T) + T \ln p \right)$

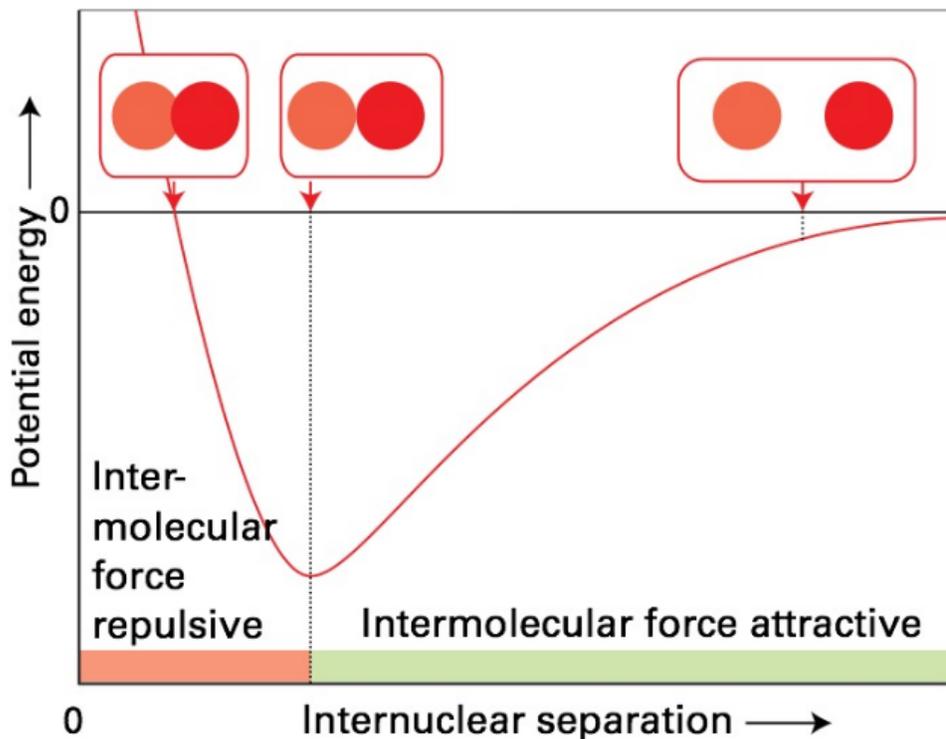


Figura 2.4: *Energia potenziale intermolecolare. La forza è data dall'opposto della derivata della funzione (da Atkins and DePaula, 2013)*

A piccole distanze prevalgono le repulsioni, a grandi distanze le attrazioni. Se la densità è bassa le distanze medie sono grandi, e vi è una debole attrazione; se è alta, la maggior parte delle coppie di molecole si trova nella regione repulsiva. La distanza a cui l'energia potenziale è minima può essere presa come la distanza di contatto, ovvero la dimensione (somma dei raggi) delle due molecole.

La deviazione dall'idealità di un gas reale si può quantificare, per $n = 1$, con il rapporto

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_{m,ideale}}$$

(con V_m = volume di una mole). detto "fattore di compressibilità", rapporto che per il gas ideale è $Z = 1$

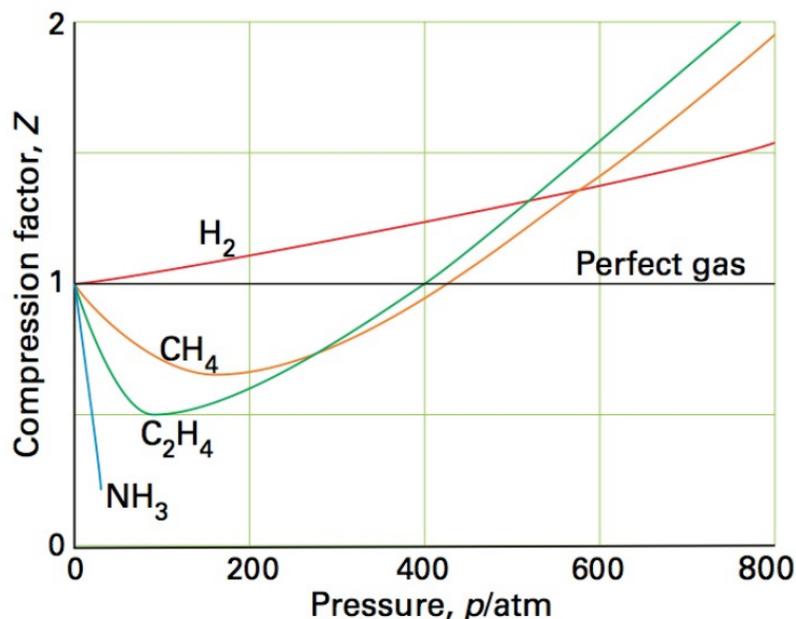


Figura 2.5: *Comportamento dei gas reali. A pressioni moderate, prevalgono le attrazioni ed il volume è minore rispetto all'idealità; alle alte p prevalgono le repulsioni ed il volume è maggiore di quello del GI. (Da Atkins and DePaula, 2013)*

2.2 Capacità termica

[Atkins and de Paula [2009], sec 2.4 e seguenti]

In sistemi reali il comportamento termodinamico del sistema, cioè la sua equazione di stato, in genere non è noto in forma analitica.

Come illustrato nel precedente capitolo, l'equazione viene costruita a partire da misurazioni di dati (calore e/o lavoro, temperatura, pressione, volume) che vengono inserite o nell'equazione di stato direttamente, o nell'equazione fondamentale da cui per integrazione numerica si ricava l'equazione di stato.

Una grandezza molto utilizzata è la capacità termica.

La **capacità termica** è definita come la quantità di calore ceduta ad un sistema (v. la figura 2.6) per provocarne l'innalzamento di un'unità di temperatura:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

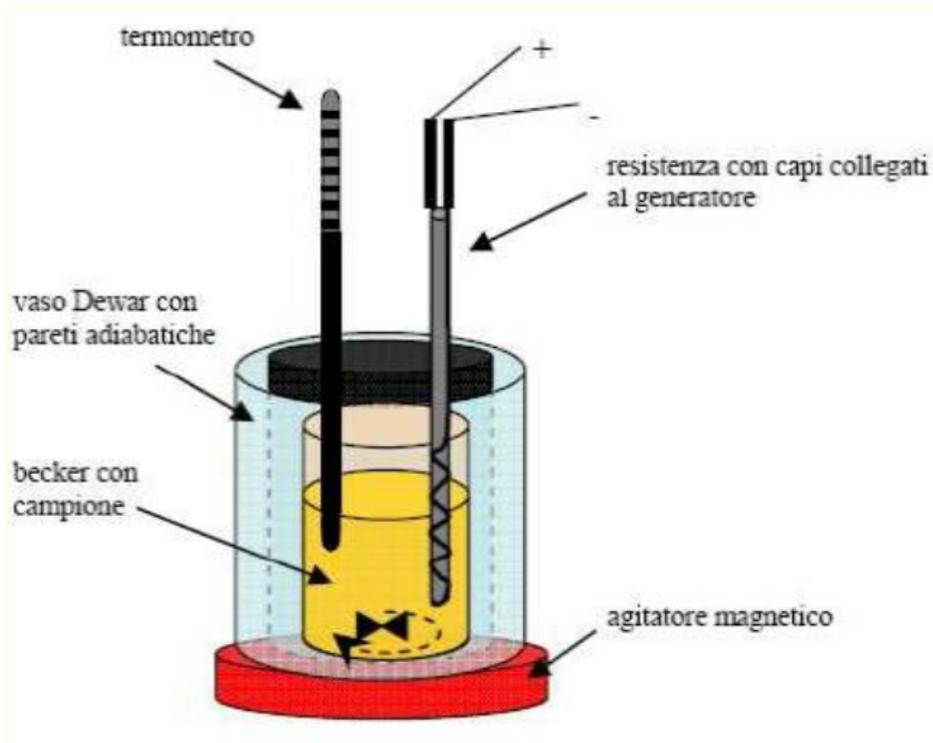


Figura 2.6: Misura di capacità termica con il calorimetro

È una grandezza che varia da sostanza a sostanza e anche a seconda della temperatura. Per definirla più precisamente ne consideriamo il limite per variazioni infinitesime

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Questo ancora dipende dalle condizioni in cui avviene il trasferimento. Se lo eseguiamo in modo reversibile

$$C = \frac{(dQ)^{rev}}{dT} = \frac{TdS}{dT} \quad (2.7)$$

Adottando la rappresentazione opportuna, a seconda delle condizioni in cui si svolge la variazione (infinitesima: è una trasformazione reversibile, o meglio quasi-statica), si ha

$$TdS = \begin{cases} dU + pdV & \text{ sistema isolato } \{S, V\} \\ dH - Vdp & \text{ sistema pressurizzato } \{S, p\} \end{cases}$$

Qui si possono seguire due percorsi diversi, a seconda delle condizioni in cui avviene la trasformazione:

$$\begin{cases} (V = \text{cost}) & (TdS)_V = dU \\ (p = \text{cost}) & (TdS)_p = dH \end{cases}$$

Notare che si tratta a questo punto di due valori *diversi* di TdS , misurati in condizioni diverse; più precisamente, è lo stesso differenziale, però proiettato su uno degli assi di due riferimenti diversi⁴; cfr. anche Chandler [1987], p.16.

Passando alla capacità termica nelle due trasformazioni, dall'equazione (2.7) abbiamo nei due casi:

$$C = \begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V & \equiv C_V \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p & \equiv C_p \end{cases} \quad (2.8)$$

Le due capacità termiche non sono quantità costanti, ma sono funzioni dello stato termodinamico, in particolare dalla temperatura. A seconda del sistema, si possono tuttavia considerare circa costanti in piccoli intervalli di temperatura⁵.

Esse sono legate tra loro, tramite una relazione che nel caso generale contiene il coefficiente di espansione termica α e la compressibilità isoterma κ_T :⁶

$$C_p = C_V + \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

Nel caso del gas ideale, dato che U dipende solo dalla temperatura (rammentare la (2.2)),

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

e

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ &= U + nRT \\ &= \frac{5}{2}nRT \end{aligned}$$

si ha

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{dU}{dT} \\ &= \frac{d\left(\frac{3}{2}nRT\right)}{dT} \\ &= \frac{3}{2}nR \end{aligned}$$

⁴Immaginiamo di dividere il differenziale $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$ nelle sue due componenti ortogonali, $dS_V = \frac{1}{T}dU$ e $dS_U = \frac{p}{T}dV$. Ai fini della variazione di U conta solo la variazione di S a $V = \text{cost}$, dS_V . Analogamente, dalla $dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dp$ si ricava che ai fini della variazione di H conta solo la variazione di S a $p = \text{cost}$, $dS_p = \frac{1}{T}dH$

⁵cfr. Atkins and DePaula, 2013, sec. 2D.3 e tab. 2D.1: le variazioni sono $< 1\%$ per grado

⁶ $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$; $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$; vedi Callen [1985], p. 86 o Chandler [1987], p. 21-22

e analogamente

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{dH}{dT} \\ &= \frac{5}{2}nR \end{aligned}$$

Le capacità termiche sono proprietà estensive; in genere si lavora con quantità molari che sono intensive

$$\begin{aligned} C_{V,m} &= \frac{C_V}{n} \\ C_{p,m} &= \frac{C_p}{n} \end{aligned}$$

perciò

$C_{V,m}$	$=$	$\frac{3}{2}R$
$C_{p,m}$	$=$	$\frac{5}{2}R$
$C_{p,m} - C_{V,m}$	$=$	R

gas ideale monoatomico

Notiamo che $C_p > C_V$. Questo è dovuto al fatto che per innalzare di un grado il gas ideale a pressione costante, si deve fornire la stessa quantità di calore necessaria per riscaldarlo di un grado a volume costante, più il calore per farlo espandere a pressione costante. Questo calore è esattamente R .

La capacità termica, che si misura con relativa facilità, fornisce importanti informazioni su alcune funzioni termodinamiche. Ad esempio, dalla (2.7), scritta come

$$dS = \frac{C}{T}dT$$

si vede che si può conoscere la variazione di entropia misurando la capacità termica a varie temperature, ed integrando:

$S_B - S_A = \int_A^B \frac{C}{T}dT$	(2.9)
--------------------------------------	-------

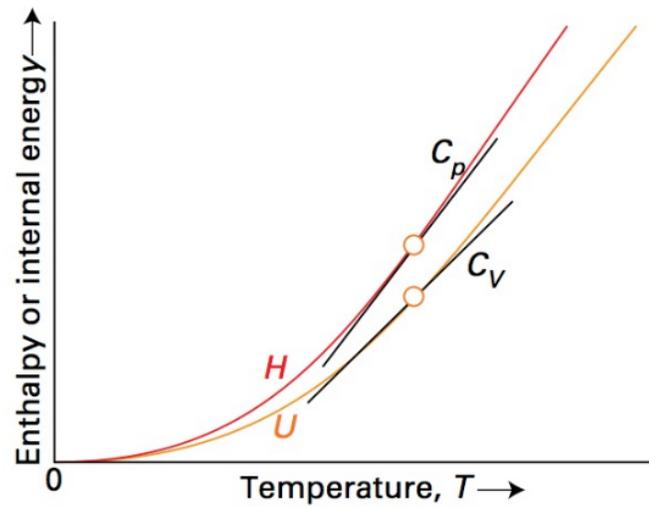


Fig. 3 The heat capacity at constant pressure is the slope of the curve showing how the enthalpy varies with temperature; the heat capacity at constant volume is the corresponding slope of the internal energy curve. Note that the heat capacity varies with temperature (in general), and that C_p is greater than C_v .

Figura 2.7: C_V e C_p come pendenza delle curve $U(T)$ e $H(T)$. Notare che $H = U + pV > U$ a tutte le temperature. Nel gas ideale, $H - U = pV = nRT$

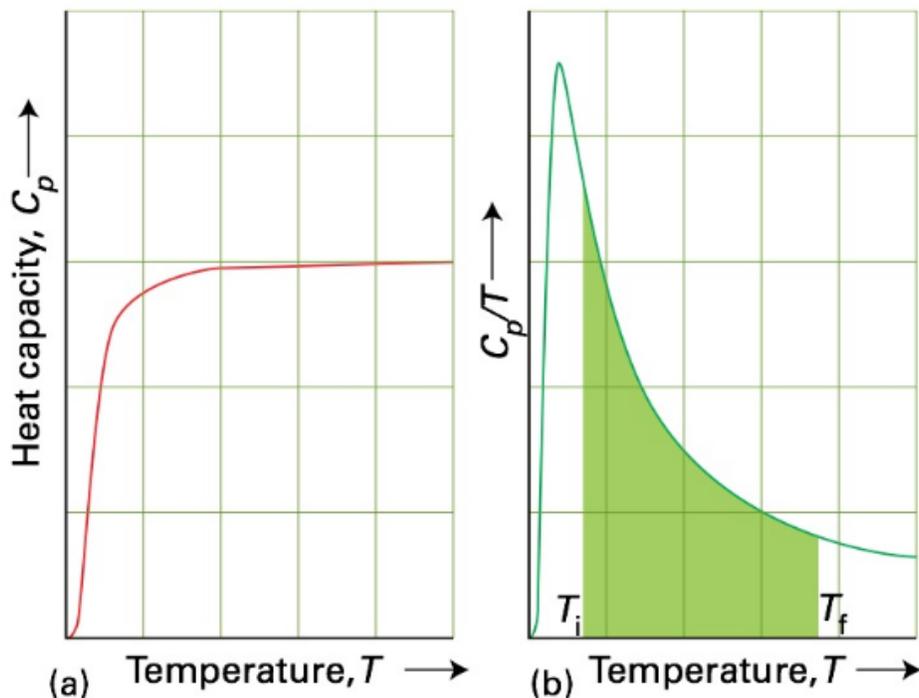


Fig. 3 The experimental determination of the change in entropy of a sample that has a heat capacity that varies with temperature involves: (a) measuring the heat capacity over

Normalmente, tra le due capacità termiche, si misura quella a pressione costante invece che a volume costante, per ovvi motivi pratici. La differenza tra C_p e C_V , comunque, è rilevante solo per i gas e per poche sostanze condensate; infatti il lavoro di espansione, che come si è detto è responsabile di questa differenza, è piccolo per solidi e liquidi. Alcuni valori sono nella tabella di fig 2.9.

Table 2B.1*Heat capacities of common materials*

Substance	Heat capacity	
	Specific, $C_{p,s}/$ ($\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$)	Molar, $C_{p,m}/$ ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)*
Air	1.01	29
Benzene, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	1.05	136.1
Brass (Cu/Zn)	0.37	
Copper, $\text{Cu}(\text{s})$	0.38	24.44
Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	2.42	111.46
Glass (Pyrex)	0.78	
Granite	0.80	
Marble	0.84	
Polyethylene	2.3	
Stainless steel	0.51	
Water, $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	2.03	37
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	4.18	75.29
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	2.01	33.58

* Molar heat capacities are given only for air and well-defined pure substances; see also the *Resource section*.

Figura 2.9: *Capacità termiche a pressione costante di alcune sostanze (da Atkins and DePaula, 2013)*

2.3 Determinazione di grandezze termodinamiche

In questa sezione illustriamo come si ricavano le funzioni termodinamiche di un certo sistema, a partire dall'equazione di stato per il Gas Ideale, o da misure.

2.3.1 lavoro

[Atkins and de Paula [2009], sec 2.3]

La variazione di energia del sistema dovuta a lavoro (d'ora in poi diremo: "il lavoro") di tipo **espansivo-compressivo** è sempre

$$dW = -p_e dV$$

Se svolto in modo reversibile, è

$$dW^{rev} = -pdV$$

Il lavoro reversibile totale da A a B è

$$(W^{rev})_{AB} = - \int_A^B p dV$$

che per un **gas ideale** è

$$(W^{rev})_{AB} = - \int_A^B \frac{nRT}{V} dV$$

gas ideale

se $T_A = T_B$ si può eseguire l'integrale, ricordando che $\int \frac{dx}{x} = \ln x$

$$(W^{rev})_{AB} = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

gas ideale
 $T = \text{cost}$

Ricordiamo che **il lavoro non è una funzione di stato**: il suo valore calcolato tra due punti A e B **dipende dal percorso fatto**. Questo è immediatamente evidente nella rappresentazione sul piano (V, p) (vedi la sezione 1.3.3); dato che il lavoro è l'area tra la curva $p(V)$ e l'asse V , è chiaro che diversi percorsi corrispondono a diversi valori del lavoro.

Ad esempio, sulla figura (2.10) il lavoro fatto dal sistema dal punto A al punto C è diverso se il percorso è la curva a $T = \text{cost}$ (isoterma) AC o la successione di segmenti AB-BC; in particolare, su AB il lavoro è nullo perché non c'è variazione di volume.

Ciò che invece è indipendente dal percorso è la differenza di valori di una funzione di stato come U . A volte può essere utile, per calcolare il lavoro o il calore di una certa trasformazione quando uno dei due sia noto, calcolare la variazione di U tra A e B e ricavare l'altro; all'opposto, si può ricavare la differenza di U tra due punti a partire da quantità note di lavoro e calore *riferite allo stesso percorso*.

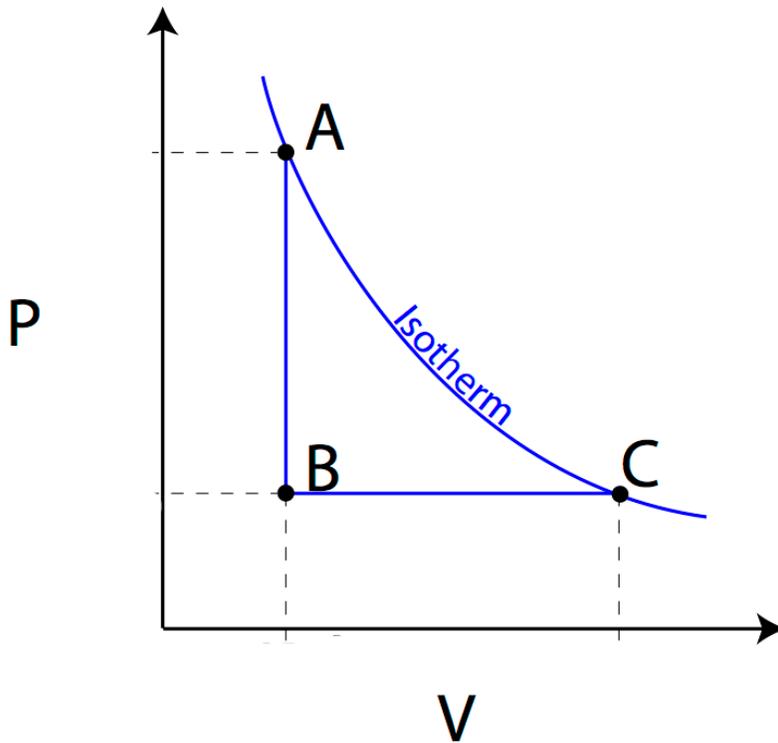


Figura 2.10: Il lavoro reversibile da A a C $-\int_A^C p dV$ è misurato dall'area sotto la curva $p(V)$, ed è differente se eseguito su un'isoterma $p = \frac{nRT_0}{V}$ (percorso diretto A \rightarrow C) o sulla successione A \rightarrow B ("isocòra") e B \rightarrow C (isobara)

esempio: una mole di gas ideale che si espande reversibilmente lungo una isoterma

Calcoliamo i valori di Q , W e $\Delta U = Q + W$ sui due percorsi (tutte le trasformazioni sono eseguite in modo reversibile; i risultati sono riassunti in tabella 2.1):

- in A \rightarrow B non c'è variazione di volume, e quindi $W = 0$; per abbassare la pressione il sistema cede una quantità di calore, che è uguale a

$$Q = \int_A^B C_V dT = C_V (T_B - T)$$

(indicando $T_A = T_C = T$)

- in B \rightarrow C la pressione è costante; il calore è

$$Q = \int_B^C C_p dT = C_p (T - T_B)$$

mentre il lavoro è

$$W = - \int_B^C p_B dV = -p_B (V_C - V_B)$$

- sull'isoterma $A \rightarrow C$ sappiamo che il lavoro (gas ideale) è

$$W = - \int_A^C p dV = -RT \ln \frac{V_C}{V_A}$$

- In tutti i segmenti, $\Delta U = Q + W$.

In particolare, sull'isobara $B \rightarrow C$ eseguendo questa somma si ha

$$\Delta U_{BC} = C_p (T - T_B) - p_B (V_C - V_B)$$

che, usando la relazione desunta dalla legge del gas ideale

$$p_B (V_C - V_B) = R(T - T_B)$$

diventa

$$\begin{aligned} \Delta U_{BC} &= C_p (T - T_B) - R(T - T_B) \\ &= C_V (T - T_B) \end{aligned}$$

(infatti $C_p - nR = C_V$)

	Q	W	$\Delta U = Q + W$
$A \rightarrow B$ ($V = \text{cost}$)	$C_V (T_B - T)$	0	$C_V (T_B - T)$
$B \rightarrow C$ ($p = \text{cost}$)	$C_p (T - T_B)$	$-p_B (V_C - V_B)$	$C_V (T - T_B)$
$A \rightarrow C$ ($T = \text{cost}$)	$RT \ln \frac{V_C}{V_A}$	$-RT \ln \frac{V_C}{V_A}$	0
$A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$	$-RT \left(\ln \frac{V_A}{V_C} + 1 - \frac{V_A}{V_C} \right)$	$RT \left(\ln \frac{V_A}{V_C} + 1 - \frac{V_A}{V_C} \right)$	0

Tabella 2.1: calcolo di Q , W e ΔU di un gas ideale sui percorsi della figura 2.10

Notare che mentre

$$W_{A \rightarrow B \rightarrow C} \neq W_{A \rightarrow C}$$

(e così deve essere anche per il calore), per U , funzione di stato, si ha

$$\begin{aligned} \Delta U_{A \rightarrow B \rightarrow C} &= \Delta U_{A \rightarrow C} \\ &= U(C) - U(A) \end{aligned}$$

In particolare, sommando i valori già ottenuti (cfr. la tabella) si ottiene

$$\Delta U_{AC} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} = 0$$

Cioè, si verifica che $\Delta U = 0$ lungo una isoterma del gas ideale.

A questo risultato eravamo già giunti considerando che per il gas ideale $U = \frac{3}{2}RT$. Grazie a questa proprietà, possiamo concludere che il calore assorbito lungo l'isoterma

è esattamente l'opposto del lavoro sulla stessa curva; lo abbiamo indicato tra [] in tabella.

Il problema appena studiato ci permette di possiamo valutare le quantità Q , W , e ΔU relative ad un **ciclo** di trasformazioni, cioè ad una sequenza che termini nello stesso stato da cui parte. Ad esempio, per il ciclo $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ (isoterma-isobara-isocora) si ottengono i valori riportati nell'ultima riga della tabella. Naturalmente la variazione di U è nulla, trattandosi di un percorso chiuso, mentre il lavoro è negativo (infatti la funzione $\ln x + 1 - x < 0$ per tutti gli $x \neq 1$) e di conseguenza il calore -uguale e opposto- è positivo. Notare che "lavoro negativo" significa energia trasferita all'esterno mentre "calore positivo" è calore assorbito dal sistema. In questo ciclo il sistema assorbe calore e produce lavoro, cioè si comporta da **macchina termica**; ritorneremo, brevemente, sulle macchine termiche nella sezione relativa (2.4).

Ci sono altri tipi di lavoro: elettrico, elastico, etc. Nella sua forma generale il lavoro "**nonespansivo**" (dW') è espresso come prodotto della variazione di una grandezza macroscopica *del sistema* (X) per una "forza" intensiva regolabile dall'esterno (f) ad essa accoppiata:

$$dW' = f \cdot dX$$

Ad esempio, per un sistema con momento magnetico dipolare I immerso in un campo magnetico esterno B_e il lavoro nonespansivo è (Callen, 1985, sec 3-8)

$$dW' = B_e \cdot dI$$

Una forma particolare di lavoro **nonespansivo** che abbiamo incontrato fin dall'inizio è il lavoro chimico $\sum_i \mu_i dn_i$ nella equazione fondamentale 1.20. Notare che si tratta di un lavoro sempre **reversibile**, dato che le "forze" μ_i non sono regolabili dall'esterno, ma sono una proprietà del sistema (cfr. Chandler [1987], p. 16).

2.3.2 calore

L'energia acquisita dal sistema sotto forma di calore (d'ora in poi "calore"), Q , non è funzione di stato e il suo valore dipende dal processo svolto.

In un processo infinitesimo il calore si indica con dQ ; se il processo è reversibile

$$dQ^{rev} = TdS$$

Il calore acquisito in una trasformazione da A a B è

$$\begin{aligned} Q^{rev} &= \int_A^B TdS \\ &= \begin{cases} U_B - U_A & (V = \text{cost}) \\ H_B - H_A & (p = \text{cost}) \end{cases} \end{aligned}$$

2.3.3 Variazione di energia interna

La somma di calore e lavoro dà la variazione di energia interna U :

$$dU = dQ + dW$$

Se il processo è reversibile, come abbiamo visto, i due termini a destra assumono la forma di differenziali di variabili di stato:

$$dU = dQ^{rev} + dW^{rev}$$

$$dU = TdS - pdV$$

In generale la variazione di U tra i due stati A e B è

$$\Delta U = \int_A^B (TdS - pdV)$$

Nel caso in cui $T = \text{cost}$ (isoterma) si ha in generale

$$\Delta U = T\Delta S - \int_A^B pdV$$

$T = \text{cost}$

Nel gas ideale (v. il calcolo nell'esempio sopra) la relazione precedente dà $\Delta U = 0$. Come già sottolineato, questo risultato vale rigorosamente **solo per il gas ideale**:

$$\boxed{\Delta U = 0}$$

gas ideale

$T = \text{cost}$

2.3.4 Entalpia

Abbiamo visto sopra (1.4.5) che la variazione di entalpia è uguale al calore acquisito dal sistema a pressione costante.

2.3.5 Variazione di entropia

Eseguiamo ora il calcolo di una variazione di entropia nel modello del gas ideale, utilizzando la formula introdotta (2.9).

Supponiamo di dovere risolvere il seguente problema:

“calcolare la variazione di entropia di una mole di gas ideale quando la temperatura passa da T_A a T_B ”

La **prima considerazione** che dobbiamo fare è che così come viene enunciato il problema è mal posto. Bisogna conoscere il valore almeno di un'altra variabile nei punti A e B ; altrimenti i punti A e B non sono univocamente determinati.

Trattandosi di un gas ideale, per la seconda variabile oltre a T_i è da aspettarsi che il problema fornisca una tra p_i o V_i ; ovviamente, la terza variabile è data dall'equazione di stato.

La **seconda considerazione** è che S non è funzione naturale di T : $S = S(U, V)$. In generale quindi anche se conosciamo l'equazione di stato del sistema siamo in grado di calcolare una variazione di S rispetto a variazioni di U o V , ma non di T . Per farlo, dobbiamo conoscere la relazione che lega, ad esempio, U a T .

Come abbiamo visto, questa relazione è la capacità termica e tramite la sua definizione abbiamo scritto una formula, la (2.9), che definisce S direttamente in funzione di T .

Parallelamente, nella rappresentazione tramite $H = H(S, p)$ abbiamo una dipendenza diretta di S da H e p , ed una relazione che lega a sua volta H a T : la C_p . Useremo l'una o l'altra rappresentazione a seconda che la variazione avvenga a V costante o a p costante.

La **terza considerazione** è che in un gas ideale le C_p e C_v sono costanti, e la (2.9) ha una soluzione analitica. Lo stesso vale per quelle sostanze e per quegli intervalli di temperatura in cui la capacità termica può essere considerata costante.

Per ricavare la soluzione, nella (2.9) si sostituisce

$$\begin{cases} C_V = \frac{3}{2}R & \text{se } V_B = V_A \\ C_p = \frac{5}{2}R & \text{se } p_B = p_A \end{cases}$$

Eseguendo l'integrale si ha

$$S_B - S_A = C \ln \frac{T_B}{T_A}$$

quindi, nei due casi:

$$\boxed{S_B - S_A = \frac{3}{2}R \ln \frac{T_B}{T_A}}$$

gas ideale monoatomico
 $V = \text{cost}$

(2.10)

e

$$\boxed{S_B - S_A = \frac{5}{2}R \ln \frac{T_B}{T_A}}$$

gas ideale monoatomico
 $p = \text{cost}$

(2.11)

Si nota che (ammettendo $T_B > T_A$) l'aumento di entropia è maggiore se la trasformazione è a $p = \text{cost}$ che se è a $V = \text{cost}$. Infatti nel primo caso si ha sia l'aumento di

entropia dovuto all'aumento di temperatura, come a $V = \text{cost}$, sia l'aumento di entropia dovuto all'aumento di volume. Rivedere anche la sezione 1.5.3.

Il grafico di S in funzione di T è riportato nella figura 2.11.

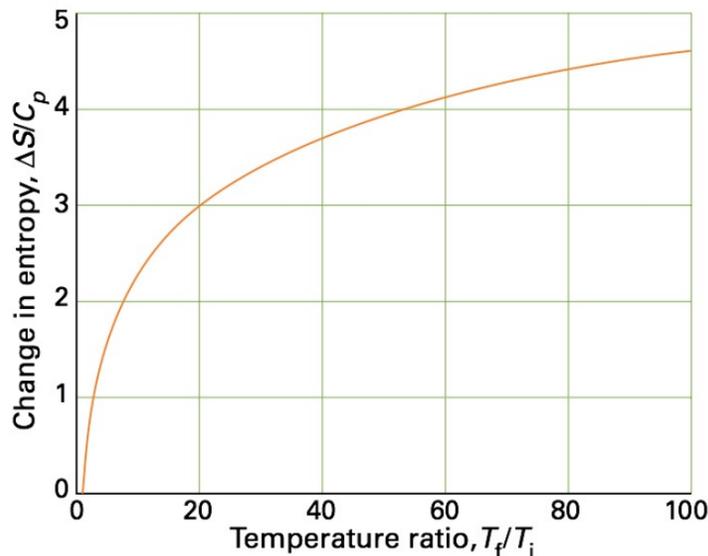


Figura 2.11: variazione di S con la temperatura per un sistema a $p = \text{cost}$ (Da Atkins and DePaula, 2013)

Se A e B differiscono per entrambe le variabili p, V (la T è data dall'equazione di stato) si fa il calcolo in due passi, attraverso una temperatura intermedia $T_{AB} = \frac{p_A V_B}{R}$:

1. pressione costante: $p_A, V_A, T_A \rightarrow p_A, V_B, T_{AB}$

$$S_{AB} - S_A = \frac{5}{2}R \ln \frac{T_{AB}}{T_A} = \frac{5}{2}R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

(dove si è usato $\frac{T_{AB}}{T_A} = \frac{p_A V_B}{p_A V_A}$)

2. volume costante: $p_A, V_B, T_{AB} \rightarrow p_B, V_B, T_B$

$$S_B - S_{AB} = \frac{3}{2}R \ln \frac{T_B}{T_{AB}} = \frac{3}{2}R \ln \frac{p_B}{p_A}$$

(dove si è usato $\frac{T_B}{T_{AB}} = \frac{p_B V_B}{p_A V_B}$)

Per il **processo completo** $p_A, V_A, T_A \rightarrow p_B, V_B, T_B$ si ha dunque:

$$\boxed{S_B - S_A = \frac{5}{2}R \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{3}{2}R \ln \frac{p_B}{p_A}} \quad (2.12)$$

gas ideale monoatomico

dove il primo termine a destra riguarda la trasformazione a $p = \text{cost}$ ed il secondo la trasformazione a $V = \text{cost}$. Questa espressione si può trasformare in vari modi utilizzando l'equazione di stato, ad esempio:

$$S_B - S_A = \frac{5}{2}R \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{3}{2}R \ln \frac{T_B}{T_A} \frac{V_A}{V_B}$$

ovvero

$$S_B - S_A = R \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{3}{2}R \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (2.13)$$

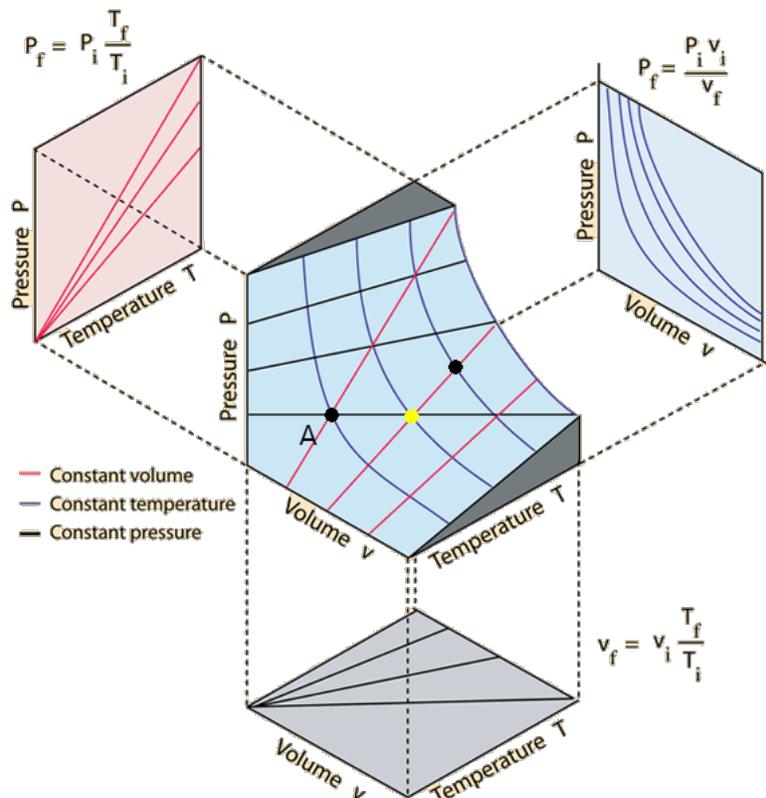


Figura 2.12: *Equazione di stato del gas ideale come superficie nello spazio p, V, T e sue proiezioni sui piani TV, Tp, Vp . Il sistema si porta dal punto A a un secondo punto segnato sulla superficie. In giallo un possibile punto intermedio che separa il primo tratto, a $p = \text{cost}$ dal secondo a $V = \text{cost}$*

Alle stesse formule si arriva anche, direttamente, dall'equazione di stato del gas ideale scritta in forma canonica 2.3

$$S(U, V, n) = \frac{3}{2}nR \ln U + nR \ln V + C$$

da cui

$$\Delta S = nR \left(\frac{3}{2} \ln \frac{U_2}{U_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

oppure ($U = \frac{3}{2}nRT$)

$$\Delta S = nR \left(\frac{3}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.14)$$

oppure ($V = \frac{nRT}{p}$)

$$\Delta S = nR \left(\frac{5}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{p_2}{p_1} \right)$$

etc.

L'equazione (2.12) è valida in modo approssimato per sistemi e per intervalli in cui le capacità termiche si possono considerare costanti:

$$\boxed{S_B - S_A \approx C_{p,m} \ln \frac{V_B}{V_A} + C_{V,m} \ln \frac{p_B}{p_A}} \\ [C_{p,m}, C_{V,m} \approx \text{costanti}]$$

Questo esempio mette in risalto una regola generale: se si vuole determinare la variazione di una grandezza (es. S) in funzione di una variabile che non è una sua variabile naturale, occorre “proiettare” questa variazione (es. dT) sul piano delle variabili naturali della grandezza (es. U, V o H, p) e scomporla in segmenti su ciascuno dei quali si esegue un calcolo nelle condizioni opportune: nel nostro caso, un segmento sul piano (U, V) a $V = \text{cost}$, ed uno sul piano (H, p) a $p = \text{cost}$.

Le formule 2.12 e 2.13 sono state ricavate dividendo il processo $p_A, V_A, T_A \rightarrow p_B, V_B, T_B$ in due stadi, uno a $p = \text{cost}$ e uno a $V = \text{cost}$. Tuttavia, poiché S è una funzione di stato, esse hanno validità generale e possono essere utilizzate per qualunque processo che porti dallo stato A allo stato B; ad esempio, in una trasformazione isoterma ($T = \text{cost}$) non è possibile ricavare ΔS dalla capacità termica come $\int \frac{C}{T} dT$, ma dalla 2.13 o 2.14 si ha

$$\boxed{S_B - S_A = R \ln \frac{V_B}{V_A}} \\ \text{gas ideale monoatomico} \\ T = \text{cost}$$

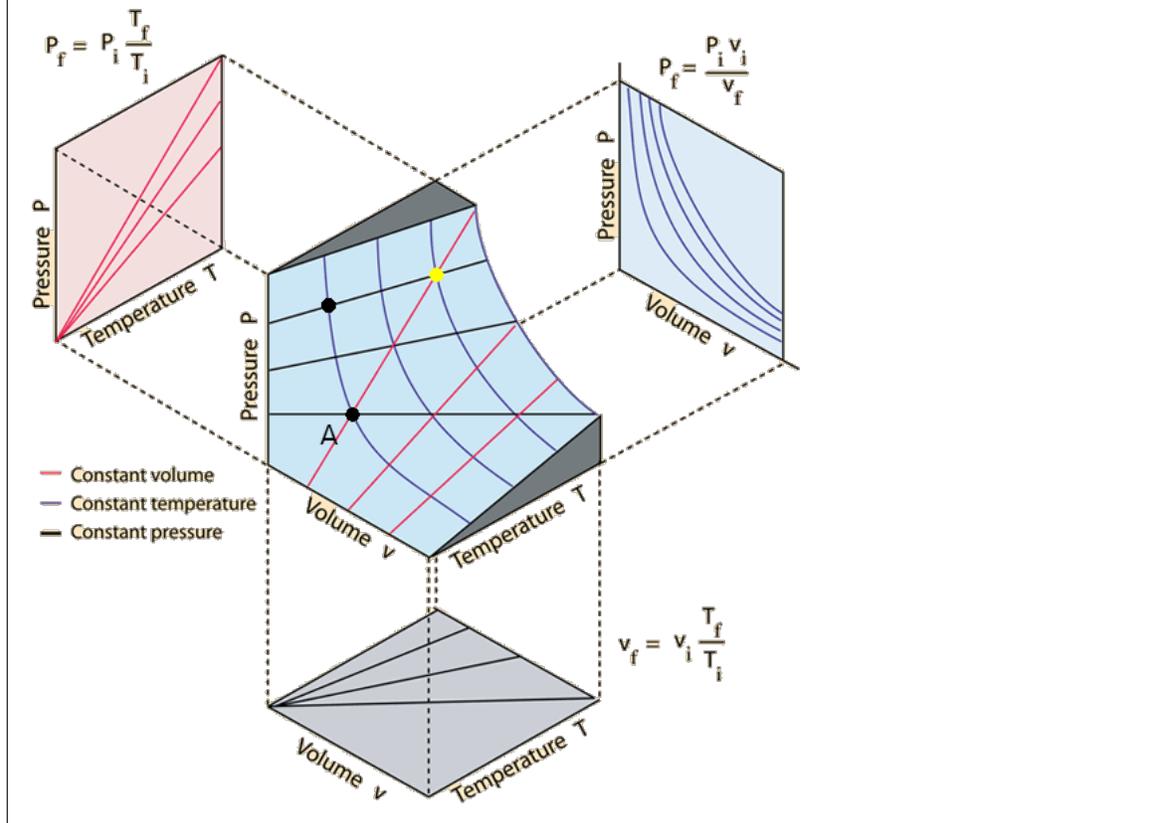
Si può verificare, per esercizio, che a questo stesso risultato si arriva anche eseguendo la trasformazione a $T = \text{cost}$ in due stadi (a cui si applicano le formule note 2.10 e 2.11):

- Il primo a $V = \text{cost}$ fino alla pressione finale p_B ($> p_A$ nella figura) con riscaldamento e aumento di temperatura fino ad un valore intermedio T_{AB} (punto giallo nella figura):

$$p_A, V_A, T_A \rightarrow p_B, V_A, T_{AB}$$

- Il secondo a $p = \text{cost}$ fino al volume finale V_B ($< V_A$ nella figura) con raffreddamento e diminuzione di temperatura fino a farla tornare dal valore intermedio T_{AB} a quello iniziale, T_A :

$$p_B, V_A, T_{AB} \rightarrow p_B, V_B, T_A$$



Esercizio svolto

Variazione di entropia totale di una trasformazione a $V = \text{cost}$

Un gas in un recipiente chiuso, a temperatura iniziale T_A , viene immerso in un bagno termico freddo a $T_B < T_A$.

- qual è la temperatura del sistema all'equilibrio?

$$T_B$$

- Considerando costante la capacità termica del sistema, qual è la variazione di entropia del sistema?

Abbiamo visto (eq. 2.10) che a $V = \text{cost}$

$$S_B - S_A = C_V \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Dato che $T_B < T_A$, abbiamo $S_B - S_A < 0$. Lo stato B è accessibile, in accordo con il postulato n.2, perché la trasformazione del sistema avviene in condizioni non adiabatiche.

- Qual è la variazione di entropia dell'ambiente? e quella totale?

$$\Delta S^{amb} = \frac{-Q}{T_B}$$

(ricordare che Q è il calore che entra nel sistema)

$$\begin{aligned} \Delta S^T &= S_B - S_A + \Delta S^{amb} \\ &= C_V \ln \frac{T_B}{T_A} - \frac{Q}{T_B} \end{aligned}$$

il valore di Q è dato da

$$Q = C_V (T_B - T_A)$$

Notare che se $T_B < T_A$ deve essere $Q < 0$ perché il calore è perso dal sistema (mentre $Q > 0$ se $T_B > T_A$); la variazione di S totale è quindi

$$\begin{aligned} \Delta S^T &= C_V \ln \frac{T_B}{T_A} - \frac{C_V (T_B - T_A)}{T_B} \\ &= C_V \left(\frac{T_A}{T_B} - \ln \frac{T_A}{T_B} - 1 \right) > 0 \end{aligned}$$

(segue)

(segue) **Variazione di entropia totale di una trasformazione a $V = \text{cost}$**

- **La variazione di S totale è positiva** perché la funzione $(x - \ln x - 1) > 0$ ovunque tranne che per $x = 1$. Ad es., se $T_A = 400$ e $T_B = 300$ con $C_V = \frac{3}{2}R$ si ha

$$\Delta S^T = +0.57 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

N.B. Lo stesso vale se $T_B > T_A$ (bagno caldo). Se $T_A = 300$ e $T_B = 400$, $\Delta S^T = +0.47 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Il complesso sistema + ambiente è isolato, quindi la trasformazione è accompagnata da aumento di entropia

Esercizio svolto

Variazione di entropia in un gas ideale per una compressione a $T = \text{cost}$

Una mole di gas ideale viene compressa a temperatura costante da 24 l a 12 l.

- Qual è la sua variazione di entropia?

Consideriamo la **variazione di entropia in un gas ideale per una compressione a $T = \text{cost}$** (2.14):

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

con $V_2 < V_1$, quindi $\Delta S < 0$. Eseguendo i calcoli:

$$\Delta S = 8.314 \text{ JK}^{-1} \times \ln \frac{12}{24} = -5.76 \text{ JK}^{-1}$$

- Qual è la variazione di entropia dell'ambiente?

Risposta: dobbiamo considerare il ΔS totale del sistema+ambiente. Il sistema deve essere immerso in un bagno termico, perché se il sistema fosse isolato termicamente

$$\begin{aligned} \Delta U &= 0 + W \\ &= - \int p_e dV > 0 \end{aligned}$$

ma se fosse $\Delta U > 0$ sarebbe anche $\Delta T > 0$ (ricordare che nel gas ideale $U = \frac{3}{2}RT$) e quindi non si potrebbe avere una compressione isoterma. In una compressione isoterma $\Delta U = 0$ e quindi $Q = -W = \int p_e dV < 0$. In altre parole, per mantenere costante la T bisogna sottrarre come calore l'energia acquisita come lavoro, in modo da mantenere costante la U . Il calore perso è minimo per la compressione reversibile, infatti

$$Q = \int p_e dV \leq \int p dV = Q^{rev}$$

(perché $p_e \geq p$ ma $dV < 0$), o

$$Q \leq RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(segue)

(segue) **Variazione di entropia in un gas ideale per una compressione a $T = \text{cost}$**

- L'entropia dell'ambiente (che naturalmente si trova a temperatura T) conseguentemente crescerà di

$$\Delta S^{amb} = -\frac{Q}{T} \geq -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S^{amb} \geq +5.76 \text{ JK}^{-1}$$

- **La variazione di entropia totale è positiva o negativa?**

$$\Delta S^T = \Delta S + \Delta S^{amb}$$

$$\geq R \ln \frac{V_2}{V_1} - R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

Abbiamo dunque (per qualunque valore di V_1 e V_2)

$$\Delta S^T \geq 0$$

2.3.6 Energia libera di Gibbs

Abbiamo visto sopra (1.4.5) che la variazione di G è l'opposto della variazione di entropia totale del complesso (sistema+ambiente) in condizioni di pressione e temperatura costanti, divisa per la temperatura.

Abbiamo anche visto 2.1.1 che nel gas ideale l'equazione di stato in funzione di $G(T, p, n)$ è

$$G(T, p, n) = \frac{5}{2}nR(T - T \ln T) + nRT \ln p + C$$

e che la variazione di G per $T = \text{cost}$ ha un'espressione semplice

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

2.3.7 Espansione libera nel GI

Abbiamo già parlato (sezione 1.3.3 e figura 1.9) dell'espansione libera, un processo in cui un gas si espande contro una pressione esterna nulla, e quindi

$$\delta W = p_e dV = 0$$

e

$$dU = 0 + \delta Q$$

$$\Delta U = Q$$

Tenendo a mente l'equazione di stato, notiamo che un' **“espansione libera”**, *senza ulteriori specificazioni* oltre a $p_e = 0$, non è completamente determinata dal punto di vista termodinamico: infatti il problema stabilisce il volume finale V_2 , ma se non si specifica il calore scambiato non si conosce U_2 . Di fatto non si conosce lo stato termodinamico “2”.

Se si conosce il calore scambiato, allora

$$\Delta U = \int_1^2 \delta Q$$

e calcolandolo su una trasformazione reversibile si ha

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 T dS$$

In un'espansione libera che avviene in condizioni **adiabatiche** (“espansione di Joule”) anche $Q = 0$ e quindi $\Delta U = W + Q = 0$.

ΔS di un'espansione libera adiabatica si può calcolare in un **gas ideale** perché se $\Delta U = 0$ allora $\Delta T = 0$ e quindi è $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$, (cfr 2.14) come su un'isoterma reversibile (che in questo caso coincide con l'adiabatica).⁷

2.3.8 Trasformazione isoterma

In una trasformazione isoterma, cioè a $T = \text{cost}$, la variazione di energia libera si può ottenere dall'equazione fondamentale 1.13 ed è data in generale da

$$\Delta U = \int (T dS - p dV)$$

⁷cfr. “the isothermal and adiabatic expansions of an ideal gas into a vacuum are equivalent processes” Physical Chemistry at LibreTexts

In un gas ideale U dipende solo da T e quindi per una trasformazione isoterma $\Delta U = 0$. L'equazione dell'isoterma nel gas ideale è

$$pV = nRT_0$$

e la curva sul piano V, p è

$$p = \frac{p_0 V_0}{V}$$

con T_0, p_0, V_0 valori di partenza.

2.3.9 Trasformazione adiabatica

È interessante confrontare la trasformazione **isoterma** del gas ideale con una trasformazione **adiabatica**, cioè svolta in condizioni di isolamento termico.

In generale le due trasformazioni seguono un percorso diverso (un'eccezione è costituita dall'espansione libera, v. sopra la figura 1.9).

Infatti, se si esegue una trasformazione adiabatica a partire da uno stato p_0, V_0, T_0 non abbiamo informazioni *esplicite* su come saranno i valori p, V, T nello stato finale; in particolare non sappiamo quale sarà il valore di T , che invece nell'isoterma è $T = T_0$. Possiamo ricavare lo stato finale utilizzando l'equazione fondamentale in cui si inserisca la condizione di adiabaticità.

In un'**espansione adiabatica**, l'energia interna diminuisce di una quantità uguale al lavoro compiuto contro la pressione esterna, $-p_e dV$; se l'adiabatica è reversibile

$$\begin{aligned} dU &= dW^{rev} = -pdV \\ 0 &= dQ^{rev} = TdS \end{aligned}$$

(perciò $dS = 0$: un'**adiabatica reversibile** è “**isoentropica**”). Questa diminuzione di U causa una diminuzione di temperatura, che è data da⁸

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= -pdV \\ C_V dT &= -pdV \\ \text{adiabatica reversibile} \end{aligned}} \quad (2.15)$$

⁸infatti, dalla definizione (2.8), si ha $dU = C_V dT$. Per comprendere meglio perché si usi la capacità termica a volume costante: si trasforma la $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$ facendo un cambiamento di variabile da U a T , cioè per quanto riguarda il differenziale

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) dT$$

La derivata parziale deve essere definita **tenendo costante l'altra variabile nell'equazione**, cioè V . L'eq fondamentale diventa

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{p}{T} dV \\ &= \frac{1}{T} C_V dT + \frac{p}{T} dV \end{aligned}$$

Dunque, se $dV > 0$ (espansione) allora $dT < 0$.

In un'espansione isoterma, per mantenere costante la temperatura, deve essere fornito calore al sistema, e il risultato è che si ha una diminuzione di U minore (meno negativa) dell'adiabatica

$$\left| (dU)^{isot} \right| < \left| (dU)^{adiab} \right| = pdV$$

espansione

e quindi in un diagramma sul piano (V, U) la curva dell'**isoterma reversibile** avrà pendenza $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)$ minore **di quella dell'adiabatica reversibile**. Per il gas ideale, come sappiamo, la pendenza di un'isoterma nel piano (V, U) è nulla perché $dU = 0$.

Con simile argomento si mostra che così avviene anche nel tratto di compressione.

adiabatica reversibile nel gas ideale

Dall'equazione 2.15 nella forma $dU = -pdV$ e dalle equazioni per il gas ideale $p = n\frac{RT}{V}$ e $U = \frac{3}{2}nRT$ si ricava la relazione tra U e V lungo l'adiabatica reversibile per il gas ideale:

$$\ln \frac{U}{U_0} = -\frac{3}{2} \ln \frac{V}{V_0}$$

o

$$U = \left(U_0 V_0^{\frac{2}{3}} \right) V^{-\frac{2}{3}} \quad (2.16)$$

adiabatica reversibile, gas ideale

che dà la forma della curva $U(V)$ sul piano V, U come nella figura 1.10.

Risulta più utile tuttavia ricavare l'adiabatica reversibile del gas ideale in funzione della grandezza T , più accessibile sperimentalmente, invece che in funzione di U . Sviluppando la (2.15) relativa alla trasformazione **adiabatica reversibile per il gas ideale** (una mole) si ha

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.17)$$

adiabatica reversibile, gas ideale

L'ultima relazione lega due variabili di stato del gas ideale, T e V ; la terza, p , si ottiene dall'equazione di stato. Dato che come abbiamo visto la curva $p(V)$ riveste un'importanza particolare perché permette una valutazione anche solo qualitativa del lavoro, ricaviamo per prima questa curva in forma esplicita; successivamente calcoliamo la forma esplicita di $T(V)$, riprendendo la (2.17).

da cui ponendo $dS = 0$ ed eliminando T si ricava l'equazione generale dell'adiabatica

$$C_V dT = -pdV$$

andamento di $p(V)$ (adiabatica reversibile del gas ideale)

Prendiamo la (2.17) e dal piano (T, V) “riproiettiamola” sul piano (p, V) :

$$\begin{aligned}
 C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} &= 0 & (2.18) \\
 C_V \ln \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} &= 0 \\
 \ln \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} + \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_2}{V_1} &= 0 \\
 \ln \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} + \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{R}{C_V}} &= 0 \\
 \ln \frac{p_2}{p_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1 + \frac{R}{C_V}} &= 0 \\
 \frac{p_2}{p_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1 + \frac{R}{C_V}} &= 1
 \end{aligned}$$

Possiamo scriverle l'ultima uguaglianza in forma più compatta utilizzando la definizione

$$\boxed{\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}} \quad (2.19)$$

da cui

$$\boxed{p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma} \\
 \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

adiabatica reversibile, gas ideale

che è una nota relazione tra p e V in due punti dell'adiabatica.

Un punto generico (p, V) rispetto ad uno stato di riferimento (p_0, V_0) è dato dalla

$$p = p_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\gamma} \quad (2.20)$$

che può essere confrontata (vedi la figura 2.13) con l'isoterma

$$p = p_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-1} \quad (2.21)$$

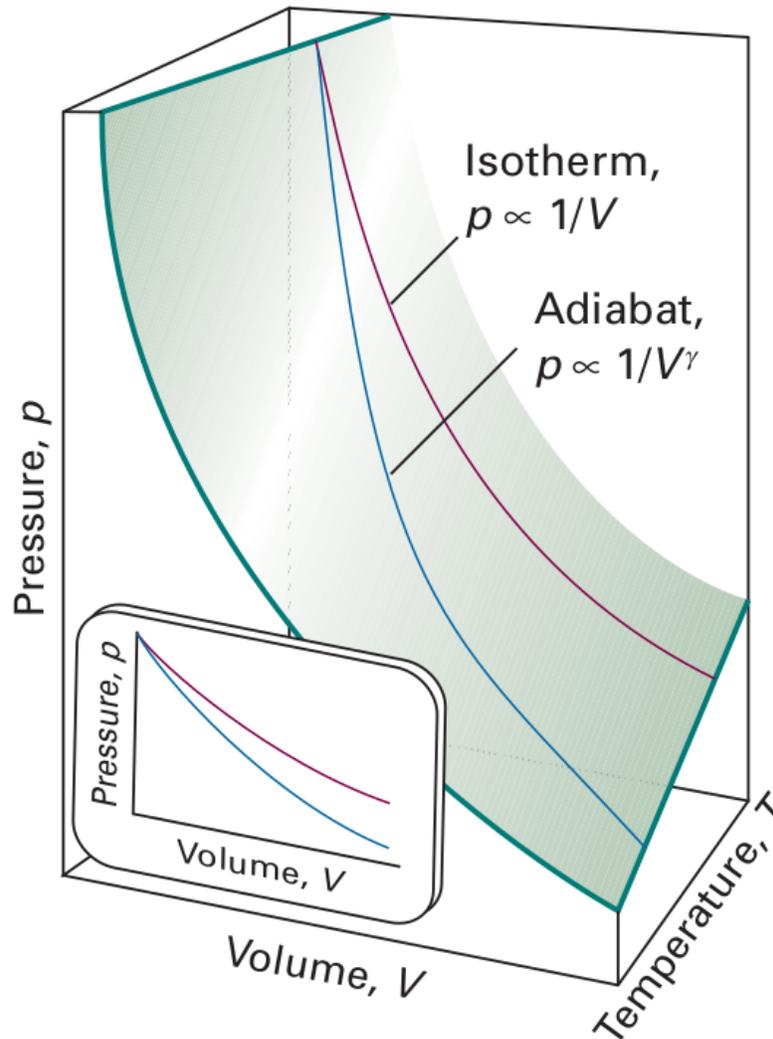


Figura 2.13: espansione adiabatica cfr. isoterma nel gas ideale

Come si vede (tenendo conto che $\gamma > 1$) **nell'espansione adiabatica reversibile di un gas ideale**, come nella corrispondente isoterma, **la pressione diminuisce**.

Il confronto della (2.20) con la corrispondente (2.21) mostra che **la pendenza dell'adiabatica è maggiore di quella dell'isoterma anche sul piano Vp** , un fatto che, tra l'altro, ha importanti conseguenze sui cicli termodinamici delle macchine termiche. Con semplici calcoli⁹ si può vedere che sul piano V, p la pendenza dell'adiabatica rispetto a quella dell'isoterma è

$$\frac{p'_{adiab}}{p'_{isot}} = \gamma \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1}$$

⁹è utile porre $v = \frac{V}{V_0}$

e ad esempio per $V = V_0$ vale

$$\left(\frac{p'_{adiab}}{p'_{isot}} \right)_{V=V_0} = \gamma = \frac{5}{3}$$

(entrambe le pendenze sono negative).

andamento di $T(V)$ (adiabatica reversibile del gas ideale)

Possiamo scrivere l'ultima relazione della (2.17) come

$$\begin{aligned} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} &= 0 \\ \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_2}{V_1} &= 0 \\ \ln \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{R}{C_V}} &= 0 \\ \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{R}{C_V}} &= 1 \end{aligned}$$

o, sempre tenendo conto della definizione di γ (2.19) da cui

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{C_V + R}{C_V} \\ &= 1 + \frac{R}{C_V} \\ \gamma - 1 &= \frac{R}{C_V} \end{aligned}$$

possiamo scrivere

$$\boxed{T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}} \quad (2.22)$$

adiabatica reversibile, gas ideale

Analogamente al caso della pressione possiamo scrivere l'andamento della temperatura con il volume come

$$T = T_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-\gamma} \quad (2.23)$$

cioè (tenendo conto che $1 - \gamma = -\frac{2}{3}$, vedi anche la figura 2.14) **nell'espansione adiabatica reversibile di un gas ideale la temperatura diminuisce** (e viceversa nella compressione).¹⁰

¹⁰cfr. Physical Chemistry from LibreTexts, sec 19.6

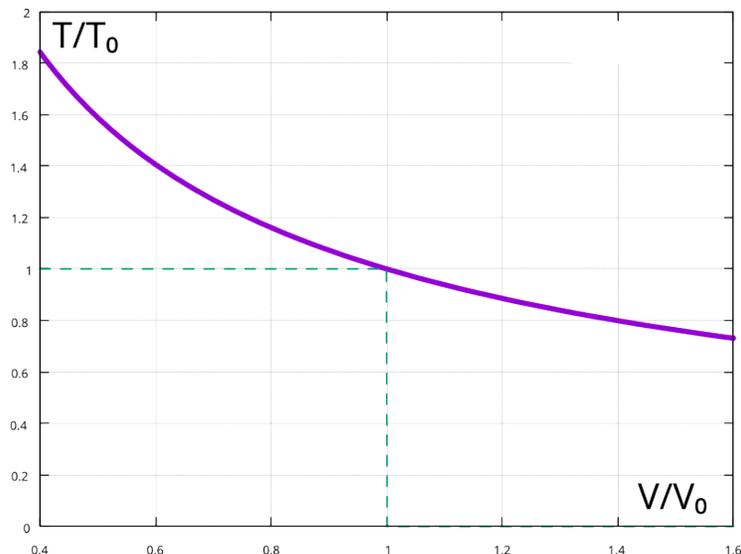


Figura 2.14: Andamento di T/T_0 in funzione di V/V_0 in una trasformazione adiabatica del gas ideale (eq. 2.23)

lavoro (adiabatica del gas ideale)

Consideriamo adesso gli aspetti energetici. Il lavoro W lungo un'adiabatica è

$$\begin{aligned} dW &= dU \\ &= C_V dT \end{aligned}$$

Nel gas ideale

$$\begin{aligned} dW &= \frac{3}{2} R dT \\ W &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{3}{2} R dT \\ &= \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

Possiamo visualizzare il lavoro adiabatico nella figura 2.15, dove il percorso tra due punti lungo un'adiabatica (B) è confrontato con il percorso tra gli stessi due punti, ma lungo un'isoterma (A) più un'isocòra (C).

Come sappiamo, mentre il lavoro dipende dal percorso

$$W_B \neq W_{A+C}$$

per U , funzione di stato, si ha

$$\begin{aligned} \Delta U_B &= \Delta U_{A+C} \\ &= \Delta U_C \end{aligned}$$

(infatti $\Delta U_A = 0$ perché A è isoterma), dunque

$$W_B + \cancel{Q_B} = \cancel{W_C} + Q_C$$

ma

$$Q_B = 0 \text{ (adiabatica)}$$

$$W_C = 0 \text{ (dV=0)}$$

quindi

$$\begin{aligned} W_B &= Q_C \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \\ &= \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

Per un'espansione, come nella figura, si tratta di un lavoro negativo perché $T_2 < T_1$.

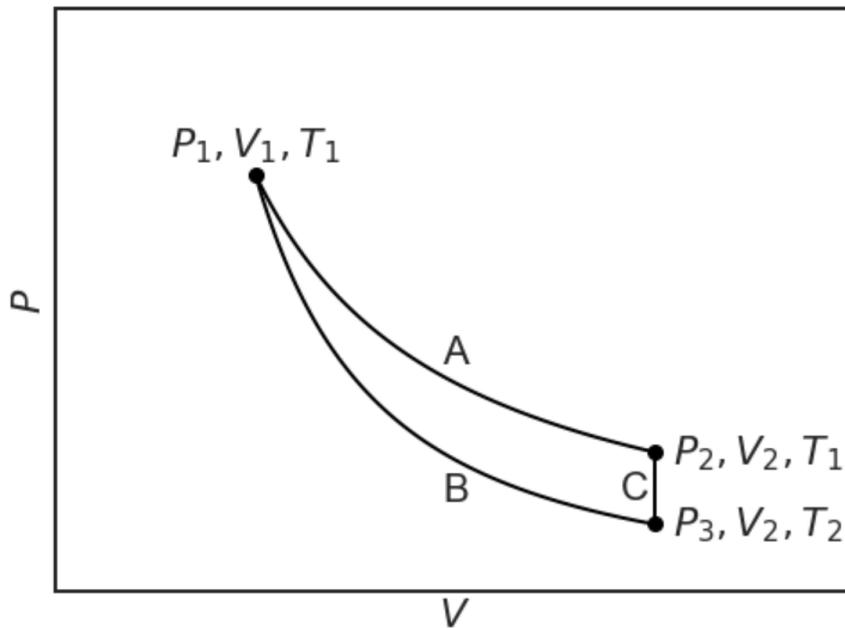


Figura 2.15: trasformazione (A) isoterma; (B) adiabatica; (C) isocora

I principali risultati relativi alla trasformazione adiabatica e alle trasformazioni isoterma + isocora sono riportati nella tabella seguente:

	Q	W	$\Delta U = Q + W$
A (espansione isoterma)	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0
B (esp. adiabatica)	0	$\frac{3}{2} nR (T_2 - T_1)$	$\frac{3}{2} nR (T_2 - T_1)$
C (raffreddamento isocoro)	$\frac{3}{2} nR (T_2 - T_1)$	0	$\frac{3}{2} nR (T_2 - T_1)$
A+C-B	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{3}{2} nR (T_2 - T_1)$ $Q_A + Q_C > 0$	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{3}{2} nR (T_2 - T_1)$ $W_A - W_B < 0$	0

Tabella 2.2: Gas Ideale: valori di Q, W e ΔU per le trasformazioni reversibili (quasistatiche): adiabatica (B), isoterma (A) e isocora (C). Le quantità negative sono indicate in rosso, le positive in blu.

2.3.10 TABELLA Espressioni per le grandezze t.d. (sistemi semplici)

	formula generale	Gas Ideale (m=monoatomico)	note
Lavoro reversibile (espansivo)	$W^{rev} = - \int_A^B p dV$	v. 2.3	
Calore scambiato reversibilmente	$Q^{rev} = \int_A^B T dS = T(S_B - S_A)$	v. 2.3	$T = \text{cost}$
	$= U_B - U_A$	v. 2.3	$V = \text{cost}$
	$= H_B - H_A$	v. 2.3	$p = \text{cost}$
Energia Interna	$\Delta U = \int (T dS - p dV)$	$U = \frac{3}{2} nRT$ (m)	t. cinetica dei gas
	$\Delta U = \int C_V dT$	v. 2.3	$V = \text{cost}$
	$\Delta U = T \Delta S - \int_A^B p dV$	v. 2.3	$T = \text{cost}$
Entalpia	$\Delta H = \int (T dS + V dp)$	$H = \frac{5}{2} nRT$ (m)	dalla $H = U + pV$
	$\Delta H = \int C_p dT$	$\Delta H = \frac{5}{2} nR \Delta T$ (m)	$p = \text{cost}$
	$\Delta H = T \Delta S + \int_A^B V dp$	$\Delta H = 0$	$T = \text{cost}$
Capacità termica	$C = \frac{dQ^{rev}}{dT}$ $C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ $C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$	$C_{V,m} = \frac{3}{2} R$ (m) $C_{p,m} = \frac{5}{2} R$ (m)	
Entropia	$S_B - S_A = \int_A^B \frac{1}{T} dU + \int_A^B \frac{p}{T} dV$	$S(U, V, n) = \frac{3}{2} nR \ln U + nR \ln V + C$ (m)	dalla 1.12 ΔS , cfr Callen [1985] p.67
	$S_B - S_A = \int_A^B \frac{C}{T} dT$	$\Delta S = n \left(\frac{5}{2} R \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{3}{2} R \ln \frac{p_B}{p_A} \right)$ (m)	v. (2.12)
	$S_B - S_A = \frac{1}{T} \left[(U_B - U_A) + \int_A^B p dV \right]$	$S(U_0, V_1 \{T_0 p_1\}) - S(U_0, V_0 \{T_0 p_0\}) = nR \ln \frac{V_1}{V_0}$	$T = \text{cost}$
	$S_B - S_A = \int_A^B \frac{C_V}{T} dT \approx C_v \ln \frac{T_B}{T_A}$	$S(U_1, V_0 \{T_1 p_1\}) - S(U_0, V_0 \{T_0 p_0\}) = \frac{3}{2} nR \ln \frac{T_1}{T_0}$ (m) $= \frac{3}{2} nR \ln \frac{p_1}{p_0}$	$V = \text{cost}$
	$S_B - S_A = \int_A^B \frac{C_p}{T} dT \approx C_p \ln \frac{T_B}{T_A}$	$S(U_1, V_1 \{T_1 p_0\}) - S(U_0, V_0 \{T_0 p_0\}) = \frac{5}{2} nR \ln \frac{T_1}{T_0}$ (m) $= \frac{5}{2} nR \ln \frac{V_1}{V_0}$	$p = \text{cost}$
Energia libera di Gibbs	$dG = -S dT + V dp$ $dG = dH - T dS - S dT$	$G(p, T) = nRT \left(\frac{5}{2} - \frac{5}{2} \ln T + \ln p \right) + C$ (m)	generale, dall'espressione di S e da $G = U + pV - TS$ $= \frac{5}{2} nRT - TS$
	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	$G(p_B) - G(p_A) = nRT \ln \frac{p_B}{p_A}$	$T = \text{cost}$

2.3.11 TABELLA Calcolo di Q , W , ΔU e ΔS in un gas ideale per varie trasformazioni

	$Q^{(rev)}$	$W^{(rev)}$	$\Delta U = Q + W$	ΔS
isocòra ($V = \text{cost}$)	$\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$ $= \frac{3}{2}V(p_2 - p_1)$ (m)	0	$\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$ $= \frac{3}{2}V(p_2 - p_1)$ (m)	$\frac{3}{2}nR \ln \frac{T_2}{T_1}$ $= \frac{3}{2}nR \ln \frac{p_2}{p_1}$ (m)
isobara ($p = \text{cost}$)	$\frac{5}{2}nR(T_2 - T_1)$ $= \frac{5}{2}p(V_2 - V_1)$ (m)	$-nR(T_2 - T_1)$ $= -p(V_2 - V_1)$	$\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$ $= \frac{3}{2}p(V_2 - V_1)$ (m)	$\frac{5}{2}nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ $= \frac{5}{2}nR \ln \frac{T_2}{T_1}$ (m)
isoterma ($T = \text{cost}$)	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	$nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ $= -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$
adiabatica	0	$\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$ $= \frac{3}{2}nRT_1 \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)$ (m)	$\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$ $= \frac{3}{2}nRT_1 \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)$ (m)	0

Tabella 2.3: calcolo di Q , W , ΔU e ΔS di un gas ideale. (m) = formula valida solo per GI monoatomico

2.4 Cenni su macchine termiche, refrigeratori, pompe di calore.

Come sappiamo, il primo impulso agli studi di termodinamica è stato dato nel XIX secolo dalla ricerca del massimo rendimento delle macchine termiche, che inizialmente producevano energia non per combustione, ma semplicemente per riscaldamento di un gas, il vapore acqueo: le “macchine a vapore”. Ridotto all’essenziale, il problema era: **data una certa quantità di calore disponibile, quanto lavoro si può ottenere dall’espansione di un gas riscaldato?**

L’esempio appena svolto (sezione 2.3.9) mostra qual è l’idea che sta alla base dello studio delle macchine termiche.

Facendo riferimento alla figura 2.15, immaginiamo di eseguire un **ciclo** dal punto iniziale p_1, V_1, T_1 al punto finale p_3, V_2, T_2 , seguendo il **percorso A poi il C, e infine il B all’inverso**.

Si svolge cioè la successione: espansione isoterma - raffreddamento isocoro - compressione adiabatica.

Il bilancio energetico del ciclo è nell’ultima riga della tabella 2.2. Notiamo che

- il **lavoro totale** eseguito sul sistema, $W = W_A - W_B$ è **negativo**.

infatti entrambi W_A, W_B sono < 0 ma i loro valori assoluti (come mostra la figura) sono $|W_A| > |W_B|$

- di conseguenza (perché $\Delta U^{tot} = 0$) il **calore totale** trasferito al sistema è **positivo**.

L'**ambiente** esterno, viceversa, **ha ceduto calore al sistema ed ha acquisito lavoro**. Dunque il ciclo eseguito così (in senso orario) costituisce il ciclo di una **macchina termica** che assorbe calore e restituisce lavoro, riportandosi al punto di partenza.

Se si esegue il ciclo in senso inverso, cioè la successione $B - (C + A)$ espansione adiabatica - riscaldamento isocoro - compressione isoterma, si ha l'effetto opposto sull'ambiente: da esso il sistema estrae calore a costo di un lavoro netto. Si comporta quindi da **refrigeratore**.

Per una concisa spiegazione sul funzionamento di macchine termiche, frigoriferi, pompe di calore in termini di entropia, calore, lavoro, vedi Atkins and de Paula [2009] box 4.1

2.5 Cambiamenti di stato

[Atkins and de Paula, 2009, chap 5]

Concludiamo il capitolo sui sistemi semplici considerando la situazione in cui il sistema, costituito da una sola sostanza, può assumere diversi **stati fisici** (gas, liquido, solido - quest'ultimo eventualmente in diverse forme, cristalline e non), sia isolati tra loro che in porzioni diverse dello spazio (**fasi**) in contatto reciproco.

La termodinamica ci indica **quale stato è stabile** per un sistema in determinate condizioni, e quali sono le **condizioni di coesistenza di fasi** diverse.

In generale il sistema si trova in condizioni di laboratorio in cui si controllano la temperatura e pressione, perciò la rappresentazione preferita sarà quella basata sulla energia libera di Gibbs $G(T, p, \mathbf{n})$ ¹¹

2.5.1 Condizioni di equilibrio: il potenziale chimico μ

[Atkins and de Paula, 2009, sez 5.1]

¹¹Ricordare la sezione (1.4.6)

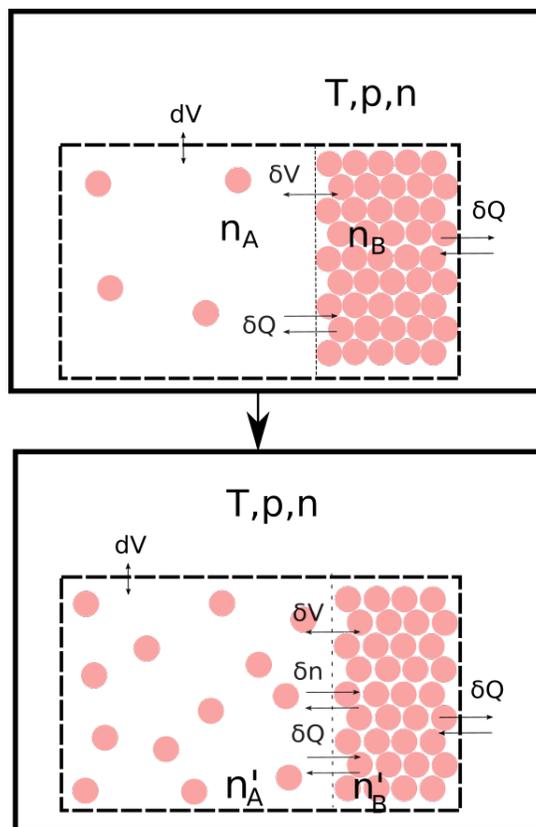


Figura 2.16: Una sostanza pura ripartita tra due fasi A e B che formano un sistema chiuso (linea tratteggiata spessa) immerso in un ambiente che funge da termostato e pressostato (linea continua molto spessa). T, p, n sono mantenuti costanti sia nell'ambiente che nel sistema attraverso flussi di calore δQ e aggiustamenti di volume δV . Il numero di moli totali $n = n_A + n_B$ è fisso. In alto: sistema vincolato rispetto alla variabile interna n_A (con $n_B = n - n_A$) tramite una membrana non permeabile alle molecole. In basso: alla rimozione del vincolo, si verificano flussi di materia δn fino al raggiungimento dell'equilibrio con i nuovi valori n'_A, n'_B .

Immaginiamo di avere una sostanza divisa in due porzioni, o sotto-sistemi, A e B (rispettivamente a sinistra e a destra nella figura 2.16).

Il sistema composto è mantenuto in condizioni di $p, T = \text{cost}$.

Sappiamo che la G del sistema composto è minima rispetto a qualunque variazione di un vincolo interno: in questo caso il vincolo è costituito dal numero di moli di sostanza che si trovano in A, n_A (o meglio dalla sua frazione molare: in ogni caso un solo dato è sufficiente, perché la restante $n_B = n - n_A$ ed n è costante). Supponiamo quindi di partire da un valore di n_A di nonequilibrio e di osservare la variazione di energia libera totale rispetto al vincolo.

La G totale è la somma di quella dei due sottosistemi, perciò la variazione totale rispetto al vincolo è

$$\delta(G_A + G_B)$$

Scriviamo δG invece che dG , perché il vincolo interno n_A non è una variabile da cui G^{totale} dipende esplicitamente¹².

In ciascun sottosistema i vale l'equazione fondamentale

$$dG_i = -S_i dT + V_i dp + \mu_i dn_i$$

ed in questo caso, dato che $p, T = \text{cost}$,

$$dG_i = \mu_i dn_i$$

Quindi la variazione infinitesima di G totale rispetto al vincolo è

$$\begin{aligned} \delta(G_A + G_B) &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \\ &= (\mu_A - \mu_B) dn_A \end{aligned}$$

in cui si è tenuto conto che

$$dn_B = -dn_A$$

(ogni molecola che entra nel sottosistema B esce da A).

Se i due sottosistemi sono separati, alla rimozione del vincolo secondo il principio di minima G (cfr. sezione 1.4.4) si avrà una diminuzione della G totale:

$$\begin{aligned} \delta G &< 0 \\ (\mu_A - \mu_B) dn_A &< 0 \end{aligned} \tag{2.24}$$

L'ultima relazione ci dice che, se la frazione di sostanza **in A** aumenta, cioè

$$dn_A > 0$$

deve essere

$$\mu_A < \mu_B$$

e naturalmente affinché aumenti la frazione di B deve essere l'opposto. In sostanza

$$\begin{cases} dn_A > 0 & \text{se } \mu_A < \mu_B \\ dn_B > 0 & \text{se } \mu_B < \mu_A \end{cases} \tag{2.25}$$

ovvero

Il sistema composito tende a spostare massa verso il sottosistema a μ minore

¹²cfr. Chandler [1987], p.32

Questo fatto spiega l'uso del termine "potenziale chimico" per μ , in analogia con quanto detto alla sezione "Potenziali termodinamici" del primo capitolo (vedi la sezione 1.4.1).

Il flusso di massa prosegue fino a che è valida la disuguaglianza 2.24.

Ricordiamo che in generale le grandezze μ_A, μ_B **non sono costanti ma variabili di stato** coniugate con le variabili n_A, n_B in G come negli altri potenziali termodinamici, in particolare (cfr. l'equazione (1.29)) per la fase i

$$\mu_i(T, p, n_i) = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, p}$$

È utile a questo punto osservare che in una sostanza pura μ rappresenta la G molare o G_m : essendo l'energia libera di Gibbs una quantità estensiva essa dipende in modo lineare da n ,

$$G = nG_m$$

e dunque a T, p costanti

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

Il potenziale chimico in una fase di una sostanza pura è quindi una quantità intensiva che non dipende dal numero di moli:

$$\mu_i(T, p, n_i) \rightarrow \mu_i(T, p)$$

In ciascuna delle due fasi, **a p e T costanti μ_i è costante** e la differenza ($\mu_A - \mu_B$) non cambia. Il flusso si arresta solo quando la fase a potenziale chimico maggiore si esaurisce.

L'equilibrio con **coesistenza delle due fasi si può raggiungere in particolari condizioni di p e/o T** . All'equilibrio

$$\delta G = 0$$

$$(\mu_A - \mu_B) dn_A = 0$$

e poiché questo deve avvenire per qualunque variazione infinitesima di composizione dn_A , sia positiva che negativa, deve essere

$$\boxed{\mu_A(T, p) = \mu_B(T, p)} \quad (2.26)$$

all'equilibrio

Nel sistema composito, **all'equilibrio il potenziale chimico di due sottosistemi (tra cui può avvenire trasferimento di sostanza) è uguale.**

Nonostante che i risultati precedenti (equazioni 2.25, 2.26) siano stati ottenuti per un sistema a p e T costanti, e quindi in termini di $G(T, p, n)$, alle stesse conclusioni si giunge per un sistema isolato e a volume costante, in cui si usa la rappresentazione in $S(U, V, n)$ (vedi fig. 1.14). Abbiamo (cfr. l'equazione 1.18)

$$dS_i = \frac{1}{T} [dU_i + pdV_i - \mu_i dn_i]$$

I due sottosistemi, essendo a contatto meccanico e termico, hanno stesse temperatura e pressione T, p ; per il sistema composito,

$$\delta(S_A + S_B) = \frac{1}{T} [d(U_A + U_B) + pd(V_A + V_B) - (\mu_A dn_A + \mu_B dn_B)]$$

Se il sistema è isolato e a volume costante

$$d(U_A + U_B) = d(V_A + V_B) = 0$$

e la variazione totale, tenendo conto che $dn_B = -dn_A$, è

$$T\delta(S_A + S_B) = -(\mu_A - \mu_B) dn_A$$

Dato che $T > 0$ sempre, se deve essere $\delta S > 0$

$$\begin{aligned} -(\mu_A - \mu_B) dn_A &> 0 \\ (\mu_A - \mu_B) dn_A &< 0 \end{aligned}$$

L'ultima equazione è la stessa della 2.25. All'equilibrio, quando $\delta S = 0$, deve essere

$$\mu_A = \mu_B$$

che è la 2.26.

2.5.2 Variazione di G con la pressione

Tramite l'equazione fondamentale per $G(T, p, n)$ è possibile studiare la dipendenza di G dalla pressione quando le altre variabili siano costanti. Dalla

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

ponendo $T, n = \text{cost}$ si ha

$$dG = Vdp \tag{2.27}$$

con

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} &= V \\ &> 0 \end{aligned}$$

Dato che $V > 0$ per qualunque sostanza, si vede che l'**energia libera di Gibbs cresce sempre con la pressione**.

L'importanza dell'equazione (2.27) risiede principalmente nel fatto che essa permette di confrontare la variazione di $G(p)$ in sistemi diversi. Ovviamente, ci si deve riferire a quantità fisse di sostanza, e la scelta naturale è quella di considerare grandezze molari.

Ad esempio, si osserva che nelle fasi condensate (liquido e solido) il volume molare varia molto poco con la pressione, e quindi G_m cresce in modo approssimativamente lineare:

$$\begin{array}{l} V_m \approx \text{cost} \\ \boxed{G_m(p) \approx V_m p + C} \\ T = \text{cost} \\ \text{fasi condensate} \end{array} \quad (2.28)$$

inoltre, in generale

$$V_{m,\text{liquido}} > V_{m,\text{solido}}$$

quindi la curva del liquido ha pendenza maggiore di quella del solido.

D'altra parte, per un gas

$$V_{m,\text{gas}} \gg V_{m,\text{liquido}} > V_{m,\text{solido}}$$

Nel gas ideale, dalla

$$dG_m = V_m dp$$

sostituendo

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

ricaviamo la $G(p)$ a temperatura costante:

$$\begin{array}{l} \boxed{G_m(p) = RT \ln p + C} \\ T = \text{cost} \\ \text{gas ideale} \end{array} \quad (2.29)$$

Considerato il rapporto tra le pendenze, le curve dei tre stati fisici della sostanza sono destinati ad incontrarsi in alcuni punti. In molti casi abbiamo quindi un andamento del tipo di quello delineato qualitativamente in figura (2.17)

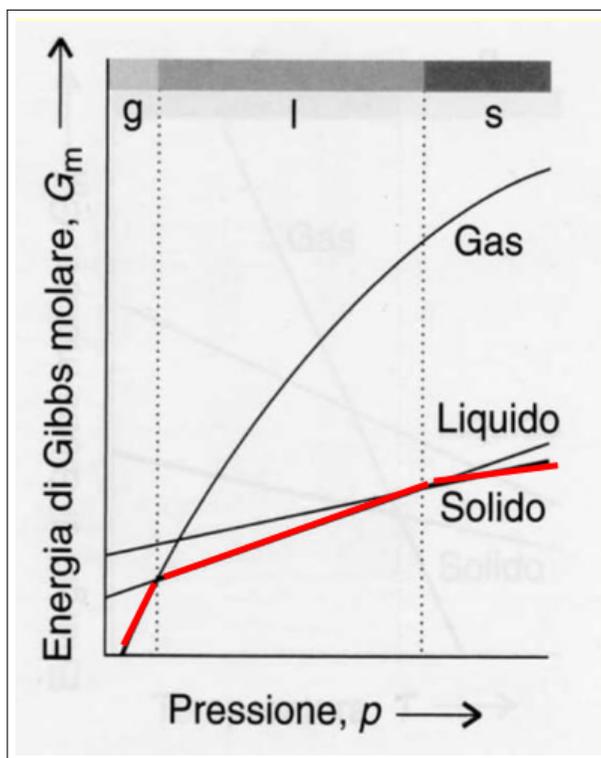


Figura 2.17: Andamento tipico di $G(p)$ nei tre stati fisici principali di una sostanza pura, ad una temperatura fissa T . La linea rossa indica lo stato più stabile alle varie pressioni.

Consideriamo ora una mole di sostanza. Se tramite un vincolo essa è distribuita tra due sottosistemi di stato fisico diverso, per esempio il gas e il liquido, alla rimozione del vincolo il sistema composito trasferirà quantità di sostanza verso lo stato fisico a potenziale chimico minore. Nella figura, a basse pressioni il sistema tenderà a prendere la forma gassosa rispetto a quella liquida che ha μ più alto. Nel punto di intersezione tra la curva dello stato A e quella dello stato B si ha

$$\mu_A = \mu_B \quad (2.30)$$

e quindi i due stati sono in equilibrio tra loro.

Nella figura è indicata con la linea rossa la curva dello stato favorito, ed è evidenziato il campo delle p dove è stabile rispettivamente il “g”as, il “l”iquido o il “s”olido.

Prima di procedere, una puntualizzazione sull’uso del potenziale chimico nell’ultima equazione, (2.30)¹³. **In una sostanza pura μ coincide con la G molare.** Infatti, $G = nG_m$ (a $p, T = \text{cost}$, G dipende dalla quantità di sostanza in modo proporzionale: è estensiva, come tutti i potenziali chimici), quindi

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

¹³cfr. Atkins and DePaula [2010], sec 5.1

La situazione sperimentale corrispondente al grafico della figura (2.17) è quella in cui la sostanza è in un contenitore rigido termostattizzato a T . La pressione viene regolata tramite un pistone che preme sul sistema composito; se non c'è vapore in equilibrio con la fase condensata il pistone preme direttamente su quest'ultima. In queste condizioni, a pressioni inferiori a quella di vaporizzazione a quella temperatura, $p < p_{vap}(T)$, la sostanza è solo gas. All'aumentare della pressione, quando $p = p_{vap}(T)$ la sostanza raggiunge la pressione del punto di intersezione tra la curva del gas e quella del liquido, e passa dallo stato gassoso a quello liquido (condensa); per $p > p_{vap}(T)$ è solo liquida. Analogamente per quanto riguarda il passaggio da stato liquido a stato solido a $p = p_{fus}(T)$.

2.5.3 Variazione di G con la temperatura

Allo stesso modo si può analizzare la dipendenza di G dalla temperatura a $p, n = \text{cost}$. In questo caso si ha

$$dG = -SdT \quad (2.31)$$

con

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S < 0$$

Ora $S > 0$ per qualunque sostanza, e quindi **l'energia libera di Gibbs diminuisce sempre con la temperatura.**

Per il resto, valgono approssimativamente le considerazioni fatte per $G(p)$. Ad esempio, si ha che nelle fasi condensate l'entropia molare varia molto poco con la temperatura, e quindi G_m diminuisce in modo approssimativamente lineare:

$$\begin{array}{c} S_m \approx \text{cost} \\ \boxed{G_m(T) \approx -S_m T + C} \\ p = \text{cost} \\ \text{fasi condensate} \end{array}$$

inoltre, si può mostrare¹⁴ che per un gas ideale vale approssimativamente la stessa

¹⁴Dalle espressioni riportate in (2.5) e nella tabella 2.3.10 si ricava

$$\begin{aligned} G_m(T) &= RT \left(\frac{5}{2} - \frac{5}{2} \ln T \right) + C \\ &\approx -\frac{5}{2} RT \ln T + C \\ &= -TS_m(T) + C \end{aligned}$$

relazione, dove però S_m dipende da T :

$$\boxed{G_m(T) \approx -S_m(T) \cdot T + C}$$

$p = \text{cost}$
gas ideale

In base a considerazioni qualitative si può affermare che ad ogni T

$$S_{m,\text{gas}} \gg S_{m,\text{liquido}} > S_{m,\text{solido}}$$

perciò la pendenza (in valore assoluto, cioè la pendenza *negativa*) delle tre fasi seguirà questo andamento. Per il gas ideale, nell'equazione fondamentale la dipendenza da T è del tipo $\sim T(a - \ln T)$ (vedi (2.5)) quindi sempre negativa per T sufficientemente alta¹⁵.

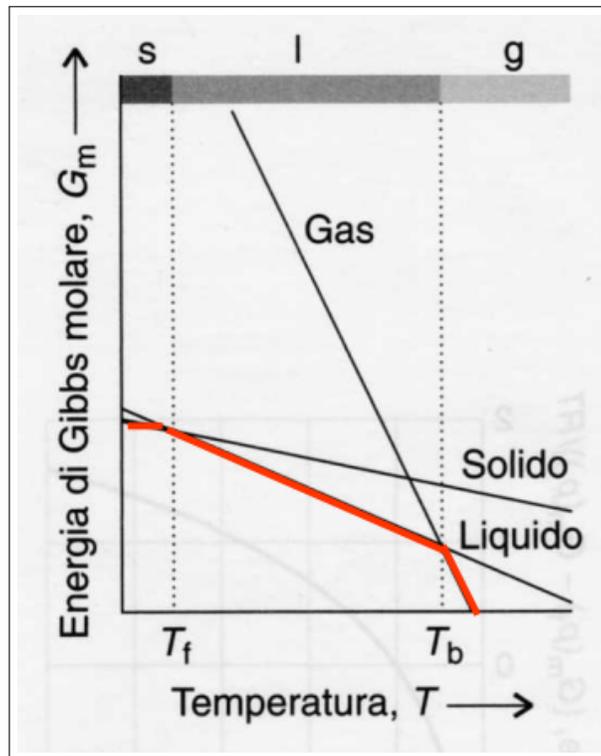


Figura 2.18: Andamento tipico di $G(T)$ nei tre stati fisici principali di una sostanza pura. La linea rossa indica lo stato più stabile alle varie temperature.

All'aumentare della temperatura la sostanza-tipo, incontrando i vari punti di intersezione tra le fasi, fonde e successivamente evapora.

Non sempre le curve di $\mu(T)$ sono disposte come nella figura 2.18. Se, ad esempio, la curva del solido intercetta la curva del gas a una T più bassa che quella del liquido,

¹⁵Più precisamente, dalla 2.5 si ottiene $G(T) = \frac{5}{2}nR \times T \left[\left(1 + \frac{2}{5} \ln p\right) - \ln T \right]$, che è < 0 per $T > \exp\left(1 - \frac{2}{5} \ln p\right)$

il sistema non liquefa ma sublima, cioè passa direttamente dalla fase solida a quella gassosa, come illustrato in figura 2.19.

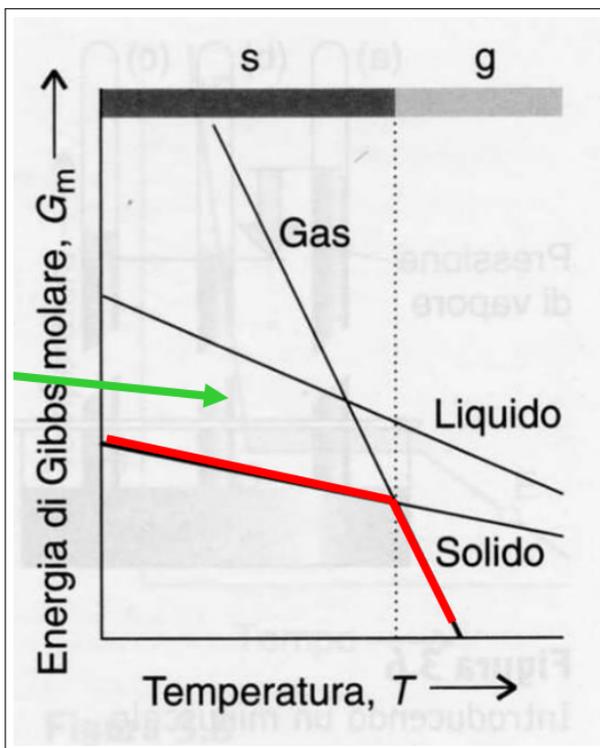


Figura 2.19: Andamento di $G(T)$ nei tre stati fisici principali di una sostanza pura che sublima. La linea rossa indica lo stato più stabile alle varie temperature. La freccia verde evidenzia la curva del liquido, che non è mai al di sotto delle altre.

2.5.4 Diagramma delle fasi e regola delle fasi

Interpolando le figure (2.17) e (2.18), cioè aggiungendo a ciascuna la dimensione mancante (p o T), si ottiene la variazione di G_m in funzione sia di p che di T . Avremo così per ogni stato fisico una superficie invece che una curva, come illustrato schematicamente nella figura 2.20. Due superfici si intersecano lungo una curva che contiene tutte le coppie T, p di coesistenza delle due fasi, e che può essere proiettata sul piano T, p come curva piana $p(T)$ (vedi figura).

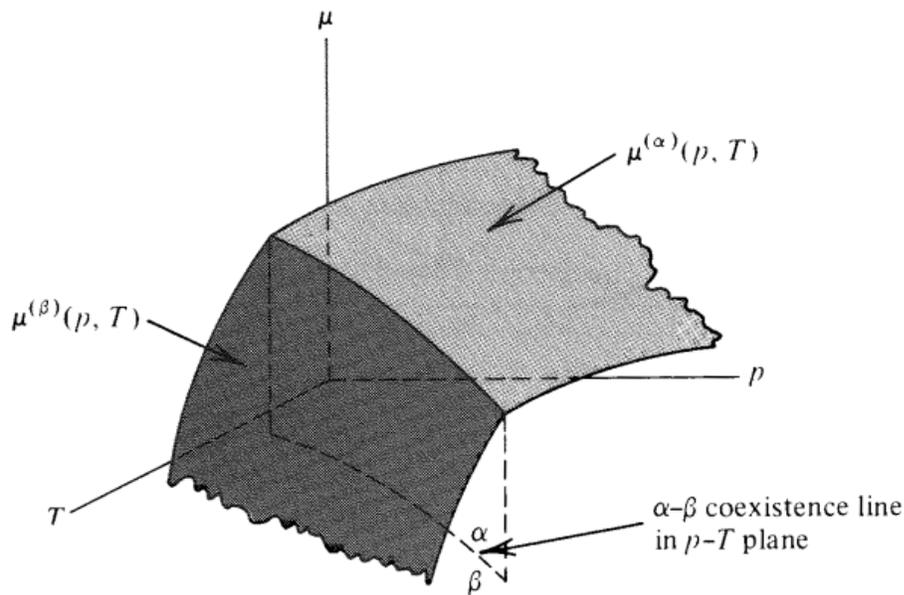


Figura 2.20: Energia di Gibbs molare G_m (o potenziale chimico μ) in funzione di T, p per due fasi α, β di una sostanza pura (da Chandler, 1987)

La rappresentazione di tutte le possibili coesistenze tra fasi nel piano T, p costituisce il cosiddetto **diagramma delle fasi** della sostanza in questione, ed ha un aspetto del tipo di quello riportato in figura 2.21. Come detto, per ogni coppia di fasi α, β per la quale è possibile una coesistenza il diagramma contiene una curva $p_{\alpha\beta}(T)$, rappresentata dall'equazione

$$\mu_{\alpha}(T, p) = \mu_{\beta}(T, p) \quad (2.32)$$

In certe condizioni e in certe sostanze, le superfici del potenziale chimico di tre fasi si incontrano in un punto T_{tp}, p_{tp} , detto “punto triplo”

$$\mu_{\alpha}(T, p) = \mu_{\beta}(T, p) = \mu_{\gamma}(T, p)$$

Le zone al di fuori delle curve di coesistenza corrispondono alle regioni di T, p in cui c'è una superficie $\mu_i(T, p)$ che si trova al di sotto di tutte le altre: in quella regione la fase i ha il potenziale chimico minore ed è l'unica stabile.

La dimensionalità delle zone del piano è dunque la seguente

- 1 sola fase: 2 variabili indipendenti, ovvero 2 gradi di libertà (p e T)
- coesistenza di 2 fasi: esiste 1 equazione del tipo della (2.32), 1 sola variabile indipendente, ovvero 1 grado di libertà
- coesistenza di 3 fasi: esistono 2 equazioni di coesistenza di fasi (la terza è implicita nelle prime 2), nessuna variabile indipendente, nessun grado di libertà

Indicando con P (“Phases”) il numero delle fasi: per P fasi coesistenti si hanno $(P - 1)$ equazioni quindi il numero di gradi di libertà (*degrees of “F”reedom*) è dato da 2 (cioè T, p) meno $(P - 1)$ che si può sintetizzare nella regola mnemonica

$$\boxed{F = 3 - P}$$

sistema a una componente (2.33)

Questa regola è un caso particolare della cosiddetta **regola delle fasi** la cui forma generale vedremo nel caso dei sistemi a più componenti ((3.4.1)).

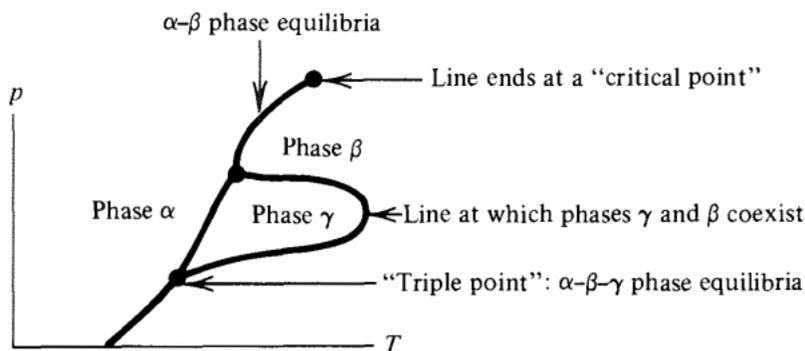


Figura 2.21: Esempio di diagramma delle fasi di una sostanza (da Chandler, 1987)

2.5.5 Equazione della curva di coesistenza di fasi (o “curva limite”)

La curva di coesistenza¹⁶ $p = p(T)$ tra due fasi α e β è determinata da grandezze termodinamiche proprie delle due fasi stesse.

Sappiamo che in ogni punto della curva

$$\mu_{\alpha}(T, p) = \mu_{\beta}(T, p)$$

questa uguaglianza vale anche per una variazione dei due μ dovuta a variazione di T e/o p

$$d\mu_{\alpha}(T, p) = d\mu_{\beta}(T, p)$$

Secondo la definizione di funzione di Gibbs molare a n costante

¹⁶usiamo il termine “coesistenza”, adottato da molti testi al posto di “equilibrio”, per rimarcare che non ci riferiamo ad un equilibrio qualunque, ma a quello tra due fasi

$$\begin{aligned}d\mu_\alpha(T, p) &= -S_{\alpha,m}dT + V_{\alpha,m}dp \\d\mu_\beta(T, p) &= -S_{\beta,m}dT + V_{\beta,m}dp\end{aligned}$$

da cui, uguagliando e riorganizzando,

$$\begin{aligned}(S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) dT &= (V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}) dp \\ \Delta S_m dT &= \Delta V_m dp\end{aligned}$$

(dove l'operatore Δ rappresenta la differenza di una grandezza tra la fase β e la fase α), o

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}} \quad (2.34)$$

equazione di Clausius-Clapeyron

Come si vede, la pendenza della curva $p(T)$ dipende dal rapporto tra la differenza (tra le due fasi) di entropia e volume molari.

In generale, nella fase ad alta temperatura, β , sia S_m che V_m sono maggiori che nella fase a bassa temperatura, α . Dunque $\Delta S_m, \Delta V_m$ sono entrambi positivi e la curva $p(T)$ **ha pendenza positiva**.

L'equazione di Clausius-Clapeyron (2.34) presuppone che lungo la curva di coesistenza tra le due fasi $V_{\alpha m} \neq V_{\beta m}$ cosicché $\Delta V_m \neq 0$; questo avviene in molti casi (le cosiddette transizioni di fase di primo grado) ma non sempre. In una sostanza che subisce una transizione di primo grado, si può rappresentare la variazione di volume in funzione della pressione ad una certa temperatura costante T ; ci poniamo cioè, nel diagramma $p(T)$ della figura 2.21, lungo una retta verticale $T = \text{cost}$ poco sotto il suo incrocio con la curva $\alpha - \beta$ (vicino alla freccia nella figura) e saliamo aumentando gradualmente la p . Il valore di $V_m(p)$ in questa sostanza ha l'andamento della figura 2.22 (il volume diminuisce con l'aumento della pressione); arrivati alla pressione di coesistenza, si incontra una discontinuità evidenziata dal salto verticale la cui altezza è $\Delta V_m(T)$.

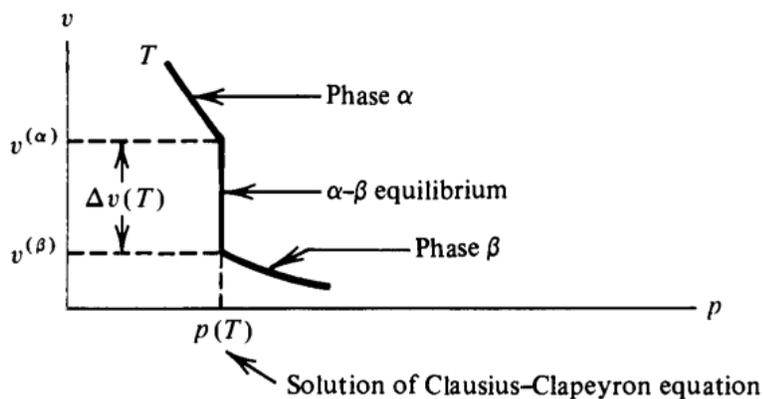


Figura 2.22:

Analogamente avviene per $\Delta S_m(T)$ in una transizione di primo grado.

In un punto di coesistenza di fasi (p, T) , la variazione di entropia può essere misurata con l'analisi termica. In un tipico esperimento, a pressione fissa si raffredda lentamente il campione, ad esempio liquido, con velocità di raffreddamento (assorbimento di calore) costante; contemporaneamente si misura la temperatura. In funzione del tempo, T scende più o meno linearmente ($C_p(T) \approx \text{cost}$) fino a che, alla temperatura di transizione, rimane fissa per un certo lasso di tempo. In questo intervallo, il calore viene assorbito dall'apparecchio per compensare l'energia rilasciata nel passaggio dalla fase liquida alla fase solida: quest'ultima infatti ha generalmente un'energia (entalpia) minore. Il calore assorbito, misurato dalla lunghezza del tratto costante, è l'**entalpia molare di transizione** ΔH_m ; tenendo conto che $\Delta G_m = 0 = \Delta H_m - T\Delta S_m$ (vedi 2.3.10) l'**entropia molare di transizione** è

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T} \quad (2.35)$$

Se la misura viene svolta alla **pressione ambiente standard SATP^a** di 1 bar, le grandezze di transizione assumono la qualifica di "standard" e sono indicate con il simbolo " \emptyset "

^aRicordare che secondo la convenzione "Standard Ambient Temperature and Pressure" (SATP) i valori di riferimento sono $T^\emptyset = 298.15 \text{ K}$ (25°C) e $p^\emptyset = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$;

N.B. $1 \text{ bar} \neq 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}$. Si noti anche che queste sono diverse dalle "condizioni standard di pressione e temperatura" (STP) usate nella trattazione dei gas, che comunemente sono: $T = 0^\circ\text{C}$; $p = 1 \text{ atm}$ (fino al 1982), $p = 1 \text{ bar}$ (dal 1982) (cfr. Mills et al. 1993, sezione "standard pressures, molality, and concentration");

Standard enthalpies of transition at the transition temperature*				
Substance	Freezing point, T_f/K	$\Delta_{\text{fus}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	Boiling point, T_b/K	$\Delta_{\text{vap}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$
Ammonia, NH_3	195.4	5.65	239.7	23.4
Argon, Ar	83.8	1.2	87.3	6.5
Benzene, C_6H_6	278.6	10.59	353.2	30.8
Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	158.7	4.60	351.5	43.5
Helium, He	3.5	0.02	4.22	0.08
Mercury, Hg	234.3	2.292	629.7	59.30
Methane, CH_4	90.7	0.94	111.7	8.2
Methanol, CH_3OH	175.2	3.16	337.2	35.3
Propanone, CH_3COCH_3	177.8	5.72	329.4	29.1
Water, H_2O	273.15	6.01	373.2	40.7

Tabella 2.4: Entalpie molari standard di transizione per alcune sostanze. $\Delta S_m^\ominus = \frac{\Delta H_m^\ominus}{T_{\text{trans}}}$

In termini di entalpia di transizione, l'equazione di Clausius-Clapeyron (2.34) diventa

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}} \quad (2.36)$$

Questa forma dell'equazione di coesistenza di fasi ci permette alcune considerazioni:

- transizione **solido-liquido**: in generale, ΔV_m è piccolo, quindi la curva ha una pendenza marcata
- transizione **liquido-gas**: in questo caso ΔV_m è grande perché il volume del gas è molto maggiore di quello del liquido. Ad esempio, a $T = 298 \text{ K}$ il volume di una mole di H_2O liquida è circa 18 cm^3 mentre quello del vapore è 22.4 dm^3 . Con l'approssimazione

$$\Delta V_m (\text{liq} - \text{gas}) \approx V_m (\text{gas})$$

e ammettendo che il gas *si comporti come* il gas ideale¹⁷

$$V_m (\text{gas}) = \frac{RT}{p}$$

si ha

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{p\Delta H_m}{RT^2} \\ \frac{dp}{p} &= \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT \end{aligned}$$

che può essere integrata:

$$\ln p = \int \frac{\Delta H_m(T)}{RT^2} dT$$

¹⁷Ricordare che il gas ideale, in sé, non subisce transizione di stato a liquido. Non possiede interazioni attrattive; né volume, che potrebbe causare una condensazione puramente entropica

e assumendo $\Delta H_m = \text{cost}$ nell'intervallo di temperatura considerato:

$$\boxed{\ln p = -\frac{\Delta H_m}{RT} + C}$$

$$\boxed{p(T) = C' e^{-\frac{\Delta H_m}{RT}}}$$

transizione liq-gas
gas ideale
 $\Delta H_m = \text{cost}$

(2.37)

La pressione di un vapore in equilibrio con la sua fase condensata è detta **pressione di vapore**¹⁸. Le equazioni precedenti forniscono la pressione di vapore di una sostanza in funzione della temperatura.

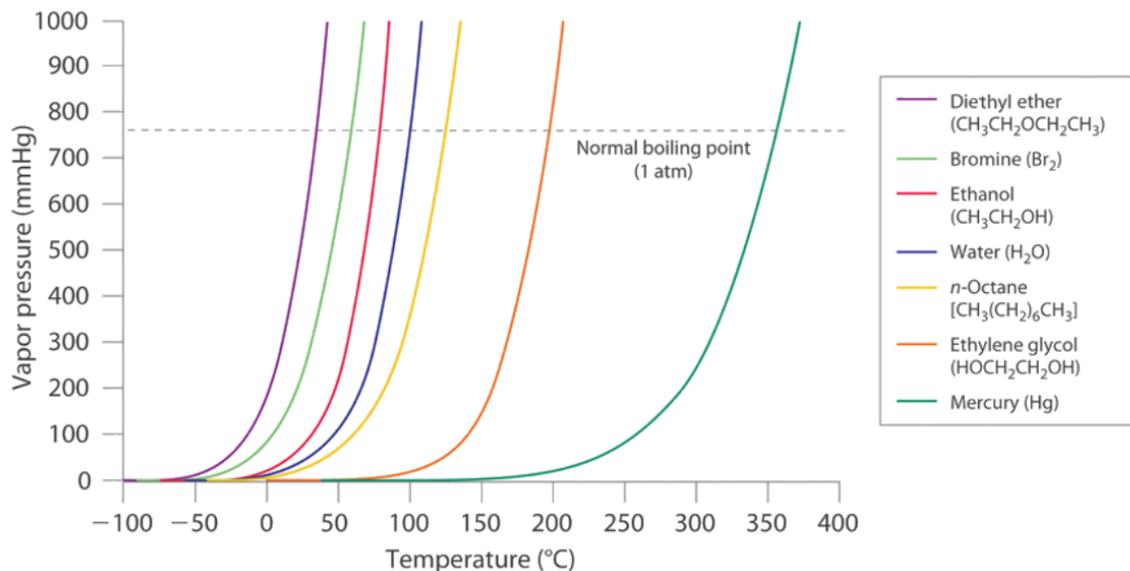


Figura 2.23: Pressione di vapore di alcuni liquidi in funzione della temperatura. Il liquido bolle alla T in cui $p = 1 \text{ atm}$, o comunque è uguale alla pressione ambiente. Chieh and Censullo [2024]

La prima delle 2.37 ha la forma $\ln p = A - \frac{B}{T}$, che consente una semplice misura grafica di ΔH_m su un diagramma logaritmico.

¹⁸Si definisce generalmente “vapore” ad una certa temperatura un gas che può essere liquefatto per semplice compressione; ad esempio, a temperatura standard la fase gassosa dell’acqua è un vapore, mentre quella dell’ossigeno è un puro gas (cfr. Atkins and de Paula, 2009 sec. 1.10 “Critical temperature”)

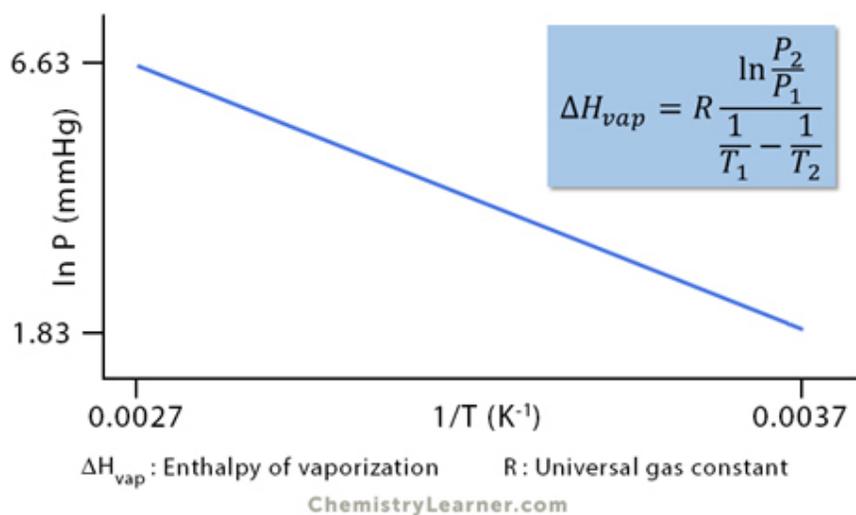


Figura 2.24: Diagramma dell'equazione $\ln p = -\frac{\Delta_{vap}H}{RT} + C$ e calcolo di $\Delta_{vap}H$

Vapour pressure*			
Substance	A	B/K	Temperature range (°C)
Benzene, C ₆ H ₆ (l)	7.0871	1785	0 to +42
Hexane, C ₆ H ₁₄ (l)	6.7795	1687	42 to 100
Methanol, CH ₃ OH(l)	6.849	1655	-10 to +90
Methylbenzene, C ₆ H ₅ CH ₃ (l)	7.927	2002	-10 to +80
Phosphorus, P ₄ (s, white)	7.455	2047	-92 to +15
Sulfur trioxide, SO ₃ (l)	8.776	3297	20 to 44
Tetrachloromethane, CCl ₄ (l)	9.147	2269	24 to 48
	7.129	1771	-19 to +20

* A and B are the constants in the expression $\log(p/kPa) = A - B/T$.

Tabella 2.5: parametri dell'equazione della pressione di vapore in funzione della temperatura, per alcune sostanze

Esercizio svolto



[figura da Commons [2024]]

In una pentola a pressione l'acqua raggiunge la temperatura di 120°C ; sapendo che $\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = 40.7 \text{ kJ/mol}$, **qual è la sua pressione?**

Risposta:

- Usiamo l'equazione di Clausius-Clapeyron 2.37 integrata tra due temperature, T_0 e T

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

usando come riferimento il punto di ebollizione dell'acqua a pressione ambiente:
 $p_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 373 \text{ K}$

- ponendo ora $T = 393 \text{ K}$ si ha

$$\begin{aligned} \ln \frac{p}{1} &= -\frac{40.7 \text{ kJ/mol}}{8.31 \text{ J/mol K}} \left(\frac{1}{393 \text{ K}} - \frac{1}{373 \text{ K}} \right) \\ &= -\frac{4.07 \cdot 10^4}{8.31} \times (-1.36 \cdot 10^{-4}) \\ &= 0.668 \\ p/\text{atm} &= \exp(0.668) \\ p &= \boxed{1.95 \text{ atm}} \end{aligned}$$

NOTA: Questa è, in realtà, la pressione *parziale* dell'acqua nella fase vapore (vedi sezione 3.1). Per un calcolo preciso della pressione nella pentola si deve tenere conto anche della pressione parziale dell'aria. L'aria è composta al $\sim 78\%$ da azoto, che a queste pressioni e temperature non è in equilibrio col liquido (quindi non si può applicare la legge di Raoult illustrata alla sec. 3.2.2: non c'è azoto liquido miscelato ad acqua liquida). La pressione dell'azoto è quella del gas puro, che può essere bene approssimata da quella del gas ideale; quando chiudo la pentola, a 298 K e 1 atm , la pressione dell'acqua è (dalla equazione di Clausius-Clapeyron)

$$p_w = 3.72\text{ kPa}$$

e quella dell'azoto

$$p_N = 101.3 - 3.7 = 97.6\text{ kPa}$$

La stessa quantità di azoto a 373 K avrà pressione (gas ideale)

$$p_N = \frac{373}{298} \cdot 97.6 = 122\text{ kPa} = 1.21\text{ atm}$$

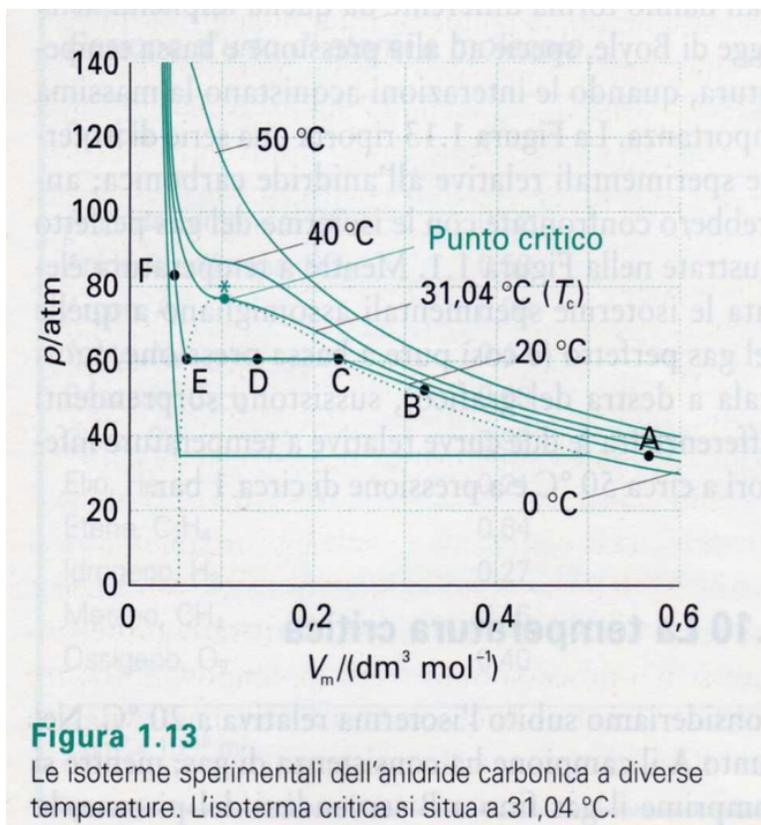
Quindi la pressione totale, somma delle pressioni parziali di acqua e aria, è $1.95 + 1.21 = 3.16\text{ atm}$

2.5.6 Punti caratteristici nel diagramma delle fasi: punto critico e diagramma dell'acqua

Un aspetto importante del diagramma delle fasi è la presenza di **punti critici**. Nel diagramma-tipo della figura 2.21, la curva di coesistenza $\alpha - \beta$ si interrompe ad un certo punto: ciò indica che sopra le corrispondenti T, p non vi è più una coesistenza delle due fasi, ad esempio liquido e gas, ma un'unica fase "fluida".

Possiamo seguire l'insorgere di un punto critico in un diagramma come quello della figura (2.22) dove si siano scambiati gli assi per ottenere una curva di $p(V)$ alla temperatura esaminata. Una curva di questo tipo è quella indicata con ABCDEF nella figura 2.25: se abbiamo un gas in A e aumentiamo la pressione il suo volume diminuisce (punto B), fino al punto C che corrisponde alla pressione di transizione alla temperatura data ($20\text{ }^\circ\text{C}$ nella figura), dopodiché diminuisce a pressione costante durante la condensazione (a liquido o solido) nel tratto CDE. Nel punto E la sostanza è passata completamente allo stato condensato e il volume riprende a diminuire con piccoli aumenti di pressione.

Se si esegue lo stesso ciclo ad una temperatura più alta, l'intervallo di condensazione analogo a CDE si riduce e le due fasi tendono ad assumere caratteristiche fisiche sempre più simili; finché ad una certa temperatura (detta appunto "critica") la distinzione tra le due fasi scompare, non vi è più superficie di separazione: **a temperature superiori a quella critica non è più possibile condensare il gas aumentando la pressione.**

**Figura 2.25:**

La figura 2.26 riporta il diagramma delle fasi tipico di una sostanza che può assumere tre stati: gas, liquido e solido. Normalmente, a causa della pendenza della curva liquido/solido, il liquido ha un campo di esistenza limitato, e può esistere solo sopra la temperatura del punto triplo e sotto quella del punto critico. Ad esempio, il punto triplo della CO_2 si trova a 217 K e 5 bar; sotto questa pressione la fase liquida non è stabile, e il solido riscaldandosi si converte direttamente in gas (sublima).

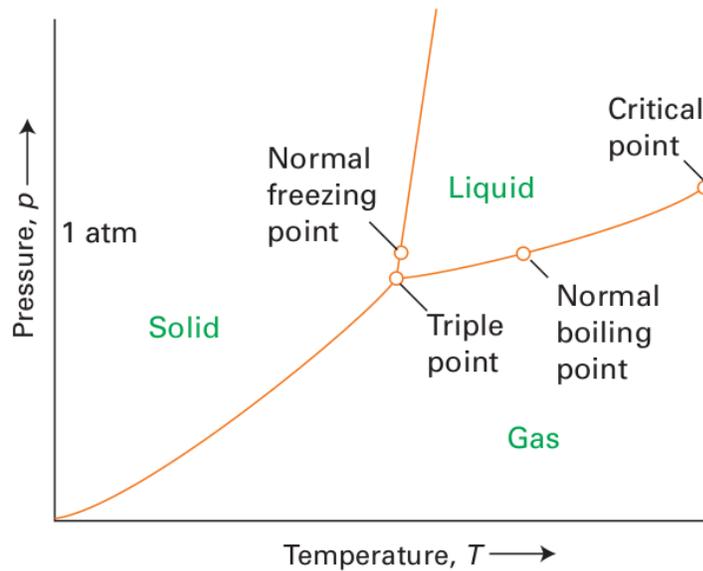


Figura 2.26: Punti caratteristici in un diagramma di fasi

L'acqua costituisce un'importante eccezione, perché la pendenza della curva liquido/solido, data dall'equazione di Clausius-Clapeyron (2.34), è **negativa**; ciò *non* dipende dal segno di $\Delta_{fus}H$ che è positivo (vedi la tabella 2.4) ma da quello di $\Delta_{fus}V$. Infatti, come è noto anche dall'esperienza quotidiana, la densità del solido (ghiaccio) è minore di quella del liquido, un fatto che è all'origine di un insieme di fenomeni di importanza pratica: il ghiaccio galleggia sull'acqua, quando l'acqua congela in un contenitore chiuso questo scoppia, etc. L'effetto della pendenza negativa è che è possibile ottenere acqua allo stato liquido in un largo intervallo di temperatura anche sotto lo $0^{\circ}C$ applicando pressioni superiori a 1 atm: anche questo è un fatto noto, e spiega come mai con una forte pressione (per esempio quella esercitata dalla lama dei pattini) si riesce a portare il ghiaccio a fondere e la lama a penetrarvi.

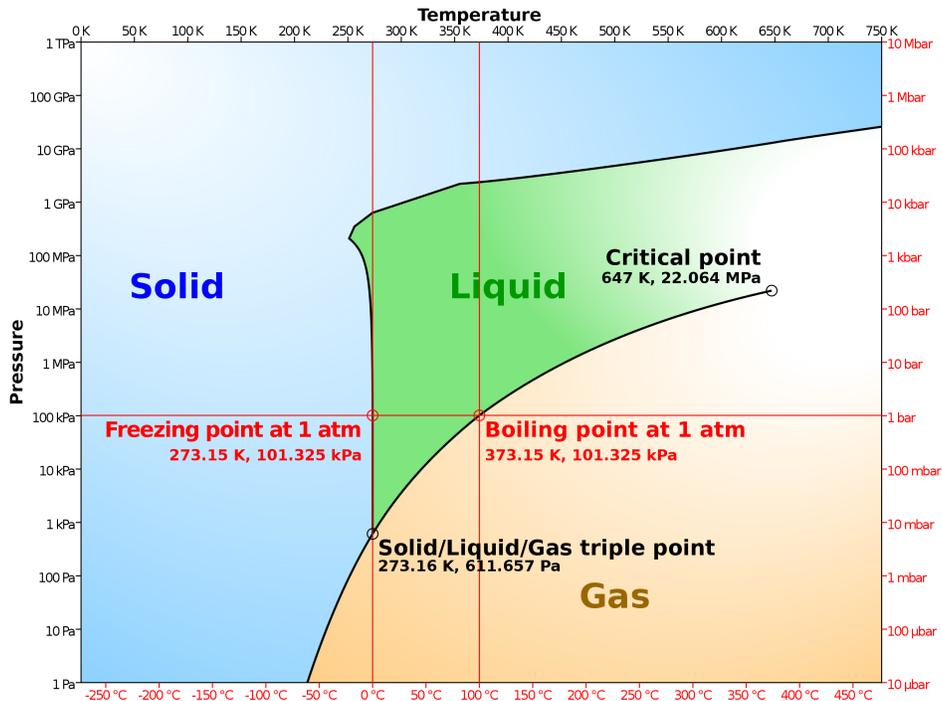


Figura 2.27: *diagramma delle fasi dell'acqua (da wikipedia)*

2.5.7 Altre grandezze termodinamiche in fasi diverse; entalpia e entropia di transizione

Analogamente a quanto accade per G , anche altre grandezze termodinamiche hanno andamenti diversi in fasi diverse e così la loro differenza tra due fasi. Consideriamo ad esempio la dipendenza dalla temperatura dell'entalpia di una sostanza nelle fasi α e β :

$$H_{\alpha}(T) = H_{\alpha}(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p\alpha}(T) dT$$

$$H_{\beta}(T) = H_{\beta}(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p\beta}(T) dT$$

La differenza di entalpia tra le due fasi è

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT$$

$$p = \text{cost}$$

dove per semplicità si è posto

$$\Delta H \equiv H_{\beta} - H_{\alpha}$$

$$\Delta C_p \equiv C_{p\beta} - C_{p\alpha}$$

Una formula come la precedente riguarda ad esempio la variazione di entalpia corrispondente ad una fusione (o in breve “entalpia di fusione”) dove β è la fase liquida e α quella solida; a pressione costante, l’**entalpia di fusione** alla temperatura T si può ricavare dalla stessa grandezza a T_0 :

$$\Delta_{fus}H(T) = \Delta_{fus}H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT$$

$$p = \text{cost}$$

e ammettendo che le capacità termiche siano costanti

$$\Delta_{fus}H(T) = \Delta_{fus}H(T_0) + \Delta C_p \times (T - T_0)$$

$$p = \text{cost}$$

$$C_{p,sol}, C_{p,liq} = \text{cost}$$

(questo risultato corrisponde alla **legge di Kirchhoff** per le reazioni 4.5, vedi avanti).

In modo del tutto analogo si ottiene l’andamento dell’**entropia di fusione** con la temperatura:

$$\Delta_{fus}S(T) = \Delta_{fus}S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT$$

$$\approx \Delta_{fus}S(T_0) + \Delta C_p \ln \frac{T}{T_0}$$

$$p = \text{cost}$$

In molti casi si è interessati all’andamento dell’entropia di una sostanza in funzione della temperatura, *con il laboratorio mantenuto a pressione standard* (cfr. 2.5.5), in un intervallo di temperature che contiene una transizione di fase. Se ad esempio la sostanza a $p = 1$ bar fonde alla temperatura T_f , la sua variazione di entropia tra le due temperature $T_A < T_f$ e $T_B > T_f$ è

$$S_{liq}(T_B) = S_{sol}(T_A) + \int_{T_A}^{T_f} \frac{C_{p,sol}}{T} dT + \Delta_{fus}S(T_f) + \int_{T_f}^{T_B} \frac{C_{p,liq}}{T} dT \quad (2.38)$$

Si può usare la condizione che alla temperatura di fusione (per la pressione standard) le due fasi sono in equilibrio

$$G_\alpha(T_f) - G_\beta(T_f) = 0 = \Delta_{fus}H(T_f) - T_f \Delta_{fus}S(T_f)$$

quindi

$$\Delta_{fus}S(T_f) = \frac{\Delta_{fus}H(T_f)}{T_f}$$

Questo valore si può sostituire nella 2.38. In generale, per calcolare la variazione con la T dell’entropia di una sostanza che alla temperatura di transizione T_{trs} passa dalla fase α alla fase β si deve tener conto

- della variazione nella fase α dalla T iniziale fino alla T_{trs}
- della variazione alla transizione $\alpha - \beta$
- della variazione nella fase β dalla T_{trs} fino alla T finale

La variazione totale di entropia lungo tutto l'arco delle temperature è quindi

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_{fus}} \frac{C_p^{solido}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_p^{liq}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T \frac{C_p^{gas}(T)}{T} dT \quad (2.39)$$

come illustrato in figura.

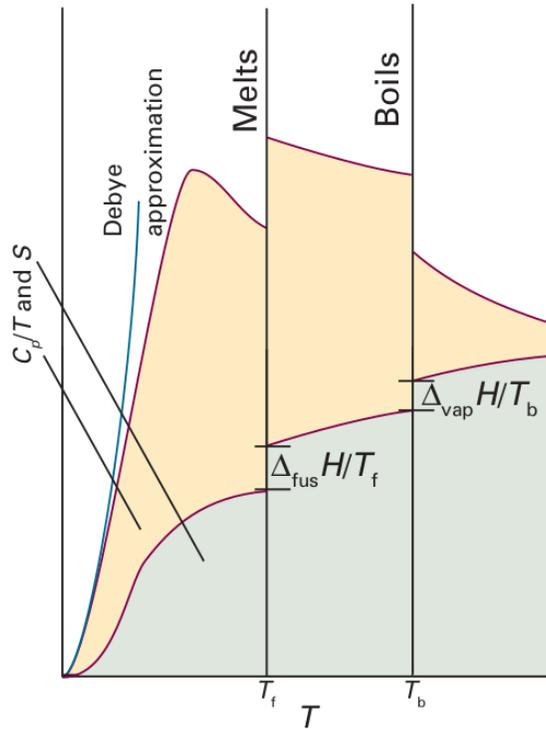


Figura 2.28: Calcolo di $S(T)$ lungo un arco di temperature che comprende anche transizioni di stato

2.5.8 riassunto: cambiamenti di stato in sistema semplice

- Una sostanza in due fasi è un sistema composito; il vincolo interno è la frazione molare in una delle fasi
- Se si opera a $p, T = \text{cost}$, allora la G totale all'equilibrio è minima rispetto al vincolo
- Il sistema composito **tende a spostare massa verso il sottosistema a μ minore**
- All'equilibrio $\mu_A = \mu_B$
- G_m cresce con p a $T = \text{cost}$:

- stati condensati: $G_m(p) \approx V_m p + C$

- gas ideale: $G_m(p) = RT \ln p + C$

- G_m diminuisce con T a $p = \text{cost}$:

- stati condensati: $G_m(T) \approx -S_m T + C$

- $S_{m,\text{gas}} \gg S_{m,\text{liquido}} > S_{m,\text{solido}}$ (pendenza negativa massima per gas)

- gas ideale: $G_m(T) \sim T(1 - \ln T)$ sempre decrescente per $T_2 > T_1$

- Regola delle fasi: $F = 3 - P$

- Curva di coesistenza di due fasi sul piano (T, p) : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} > 0$
(equazione di Clausius-Clapeyron)

- curva liquido-gas ideale: $\ln p \approx -\frac{\Delta H_m}{RT} + C$

- Entalpia di transizione (es. fusione) in funzione di T a $p = \text{cost}$:

$$\begin{aligned} \Delta_{fus} H(T) &= \Delta_{fus} H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT \\ &\approx \Delta_{fus} H(T_0) + \Delta C_p \times (T - T_0) \end{aligned}$$

- Entropia assoluta alla temperatura T :

$$\begin{aligned} S(T) &= S(0) + \int_0^{T_{fus}} \frac{C_p^{solido}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{fus} H}{T_{fus}} + \\ &+ \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_p^{liq}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{vap} H}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T \frac{C_p^{gas}(T)}{T} dT \end{aligned}$$

Capitolo 3

Miscela

[Atkins and de Paula, 2009, chap. 6]

Con il termine “miscela” ci riferiamo qui alle **miscele omogenee**: sostanze che pur risultando dal mescolamento di due o più sostanze pure possiedono (come le loro componenti pure) proprietà macroscopiche costanti in tutta la loro estensione.

Quando due sostanze pure si mescolano, presentano proprietà che possono non essere la semplice somma delle proprietà dei due componenti.

Esempio: 1 *mol* di H_2O a 25°C ha un volume di $\sim 18 \text{ cm}^3$, mentre 1 *mol* di etanolo ha un volume di $\sim 58 \text{ cm}^3$. Ad una composizione 50% molare dell’una nell’altro, la soluzione omogenea che si forma ha le dimensioni di $\sim 74.5 \text{ cm}^3$ e non di $18 + 58 = 76$ come risulterebbe dalla semplice somma dei volumi.

La ragione di ciò è che le proprietà strutturali e dinamiche delle molecole della sostanza, che sono all’origine delle grandezze macroscopiche, cambiano a seconda dell’intorno. Una molecola di H_2O circondata da un misto di molecole H_2O ed etanolo non si comporta nello stesso modo che se fosse circondata solo da altre molecole di acqua.

3.1 Quantità molari parziali

Consideriamo grandezze **estensive**, come V, U, S, \dots , in una miscela. Una **grandezza molare parziale** della componente A di una miscela è il contributo che 1 *mol* di A dà al valore totale della grandezza nella miscela. Si misura aggiungendo una mole di A ad una quantità *molto superiore* di $A + B$ (in modo tale da non variarne la composizione), e annotando la variazione della grandezza in questione.

Formalmente, la grandezza molare parziale X_A è definita nella rappresentazione in $G(T, p, \mathbf{n})$ come

$$X_{A,m} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_{j \neq A}} \quad (3.1)$$

da cui si ottiene¹, per esempio **per una miscela di A e B**,

$$X = n_A X_{A,m} + n_B X_{B,m} \quad (3.2)$$

Nell'esempio precedente, $V_{H_2O} = 17.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $V_{etanolo} = 57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

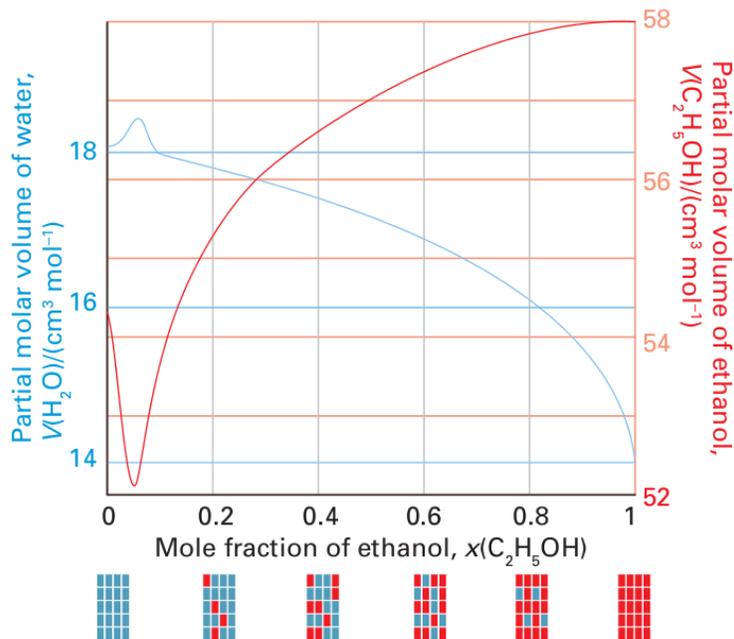


Figura 3.1: Volumi molari parziali di H_2O e etanolo a $25^\circ C$ (notare le differenti scale)

¹Atkins and DePaula, 2010, sezione 5.1 “Partial molar quantities”. La derivazione dell’equazione 3.2 non è immediata, perché dalla precedente (3.1) discende *direttamente* solo la relazione tra i differenziali: $dX = X_{A,m}dn_A + X_{B,m}dn_B$; tuttavia -è la sostanza della dimostrazione- se effettuiamo le successive variazioni dn_A, dn_B in modo da non modificare in nessun punto la composizione iniziale della miscela (n_{A0}, n_{B0}) , la variazione totale

$$\begin{aligned} \Delta X &= \int_{n_{A0}}^{n_{A0}+n_A} X_{A,m}dn_A + \int_{n_{B0}}^{n_{B0}+n_B} X_{B,m}dn_B \\ &= X_{A,m} \int dn_A + X_{B,m} \int dn_B \\ &= X_{A,m}n_A + X_{B,m}n_B \end{aligned}$$

perché $X_{A,m}$ e $X_{B,m}$ non cambiano. Ma dato che X è una funzione di stato, $X_{A,m}n_A + X_{B,m}n_B$ è anche il valore di X in una miscela di n_A molecole di A e n_B di B preparata da sé, non come aggiunta ad una miscela n_{A0}, n_{B0} . Vedi anche Chandler, 1987, p.23

Il concetto di grandezza parziale è stato coniato in tempi abbastanza lontani, nella forma della **pressione parziale** esercitata da un gas in una miscela: Dalton (1801) formulò una legge secondo la quale

in una miscela di gas noninteragenti la pressione totale è la somma delle pressioni che eserciterebbe ciascun gas se occupasse da solo lo stesso volume:

$$p = p_1 + p_2 + \dots$$

Per gas ideali

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \dots$$

e considerando che la pressione totale è

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$n = n_1 + n_2 + \dots$$

si ha

$$\boxed{p_1 = x_1 p, \dots} \quad (3.3)$$

Notare tuttavia che per la pressione, che è una grandezza intensiva e non estensiva, non esiste una definizione di grandezza *molare* parziale.

3.1.1 Potenziale chimico

La quantità molare parziale di maggior interesse ai nostri fini è l'energia libera di Gibbs. Per una miscela di A e B dalla definizione di G (cfr. eq. 1.28) abbiamo

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

dove

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B}, \dots$$

Dal confronto con la definizione di quantità molare parziale (eq. 3.1) è evidente che μ_A è la G molare parziale di A.

$$\boxed{G_{A,m} = \mu_A}$$

e (si veda la 3.2)

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

Per completezza e precisione, notiamo che, dato che il termine $+\boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{n}$ compare anche negli altri potenziali chimici U, H , esso è anche il valore molare parziale di U e di H :

$$\mu_A = \left(\frac{\partial U}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B}$$

$$\mu_A = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B}$$

In sostanza, **il potenziale chimico rappresenta la “forza” termodinamica accoppiata con la variazione della composizione chimica** del sistema (variazione realizzatasi a seguito di un qualche processo come scambio con ambiente, cambiamento di fase, reazione chimica, od altro), **a parità delle altre variabili naturali del potenziale termodinamico considerato**. A differenza della sostanza pura, in una miscela il potenziale chimico di una componente in una fase in generale **non è costante** ma dipende dalle quantità n_A e n_B

Nel caso della $U(S, V, \mathbf{n})$, a S e V costanti si ha

$$dU = \sum_i \mu_i dn_i \\ S, V = \text{cost}$$

Mentre in generale

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ = dQ^{rev} + dW^{rev} + \sum_i \mu_i dn_i \\ = dQ^{rev} + dW^{rev} + dW'$$

dove abbiamo indicato $\sum_i \mu_i dn_i$ come dW' , **il lavoro non-espansivo** (non- pdV) accumulato nel sistema a causa di un cambiamento di composizione.

Nel caso della $G(T, p, \mathbf{n})$, a T e p costanti

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \\ p, T = \text{cost}$$

Per il criterio di minimo dell'energia libera (e degli altri potenziali termodinamici), come nel caso di una sostanza pura in due fasi (sezione 2.5.1), per trasferimenti di massa **interni**, una **componente che ha il potenziale chimico più alto tende a trasferire massa verso quella che lo ha minore**. Dunque μ_i è una misura della reattività della specie chimica i .

3.1.2 Potenziale chimico di un componente gassoso

Abbiamo visto che nel gas ideale (puro), ad una determinata temperatura T , la variazione di G con la pressione(2.6) è data dalla relazione

$$G(p) - G(p_0) = nRT \ln \frac{p}{p_0}$$

Se ci riferiamo ad una mole a pressione standard (2.5.5)

$$G_m(p) = G_m^\theta + RT \ln \frac{p}{p^\theta}$$

In una miscela, se interpretiamo p come la pressione parziale di ciascuna componente, abbiamo

$$\boxed{\mu_A = \mu_A^\theta + RT \ln \frac{p_A}{p^\theta}} \quad (3.4)$$

gas ideale

dove μ_A^θ è il **potenziale chimico standard del gas A**.

Il significato di questa equazione è semplicemente che il potenziale chimico di un gas in una miscela cresce con la sua pressione parziale. Tenendo a mente il principio che il sistema, al rimuoversi di un vincolo, tende a portarsi verso il sottosistema a μ minore (2.25) questo indica, in modo molto generale, che la componente A di una miscela diventa più “attiva verso il cambiamento” del sistema con il crescere della sua abbondanza, un po’ come l’aumento dell’energia potenziale di un corpo ne aumenta l’inclinazione a fornire lavoro (cfr. Atkins and de Paula, 2009 sec 6.1).

Per semplicità di notazione adotteremo la convenzione che quando non sia necessario diversamente al posto di $\frac{p_A}{p^\theta}$ scriveremo semplicemente p_A

$$\frac{p_A}{p^\theta} \rightarrow p_A$$

Questo non dovrebbe generare confusione in espressioni tipo “ $\ln p_A$ ” perché l’argomento della funzione logaritmo deve essere sempre privo di dimensioni, per cui il significato di p_A come $\frac{p_A}{p^\theta}$ è in qualche modo scontato.

L’andamento dell’equazione

$$\mu_A = \mu_A^\theta + RT \ln p_A$$

è illustrato nella figura 3.2, per diversi valori del prodotto RT . Per $p_A = 1$ (cioè, $\frac{p_A}{p^\theta} = 1$) il logaritmo è nullo, perciò

$$\mu_A(p_A = 1) = \mu_A^\theta$$

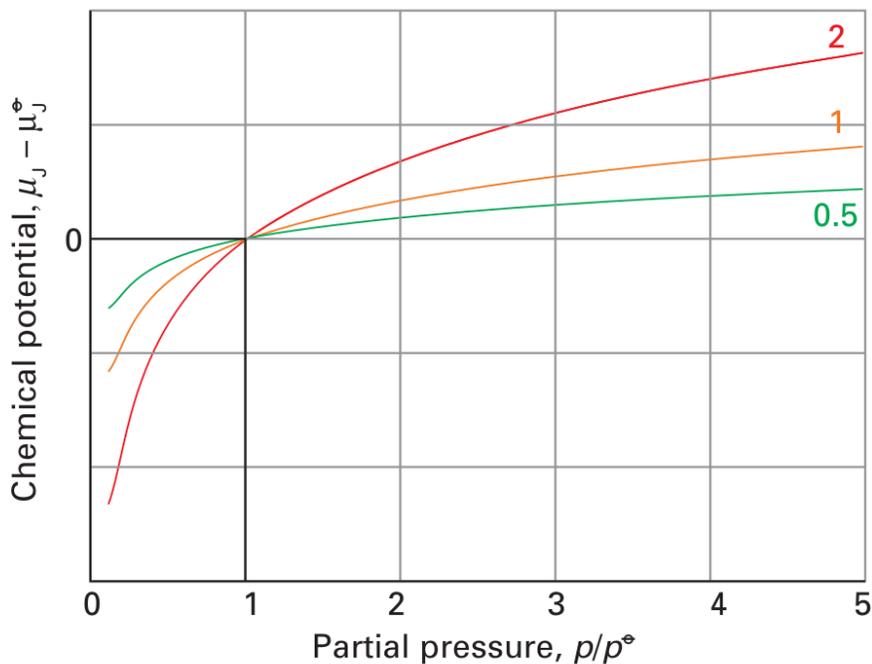


Figura 3.2: andamento del potenziale chimico del componente j di una miscela di gas in funzione della pressione, per diversi valori di RT (curve in colore)

3.2 Termodinamica del mescolamento

Studiamo una miscela di 2 componenti, A e B, entrambe distribuite in due fasi, liquido e gas. Nel liquido avremo, ad esempio, una soluzione di etanolo e acqua; nel vapore i due gas relativi, ciascuno con la propria pressione parziale.

Innanzitutto, con un ragionamento in tutto simile a quello svolto nel capitolo precedente per una sostanza pura (sezione 2.5.1), possiamo affermare che **all'equilibrio, il potenziale chimico di un componente j è lo stesso in tutte le fasi in cui esso si trova:**

$$0 = dG = (\mu_j(g) - \mu_j(l))dn_j$$

Quindi all'equilibrio

$$\mu_j(g) = \mu_j(l) \quad (3.5)$$

3.2.1 Miscela di gas

Consideriamo per ora la sola fase gassosa. Vogliamo verificare che effettivamente i due gas si mescolano esaminando la variazione di G che avviene a seguito del mescolamento.

Se la pressione del sistema totale è p e imponiamo il vincolo che A e B si trovino in due porzioni separate, entrambi alla pressione p , l'energia libera di Gibbs totale è

$$\begin{aligned} G &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \\ &= n_A (\mu_A^\emptyset + RT \ln \mathbf{p}) + n_B (\mu_B^\emptyset + RT \ln \mathbf{p}) \end{aligned}$$

L'ipotesi è che quando rimuoviamo il vincolo i due gas vadano ad occupare l'intero volume, e quindi in base alla legge di Dalton (3.3) assumano la pressione $p_j = x_j p$ (vedi la figura 3.3); vogliamo mostrare che questo è in accordo con il principio di minimo di G che stabilisce che alla rimozione del vincolo la G del sistema totale deve diminuire.

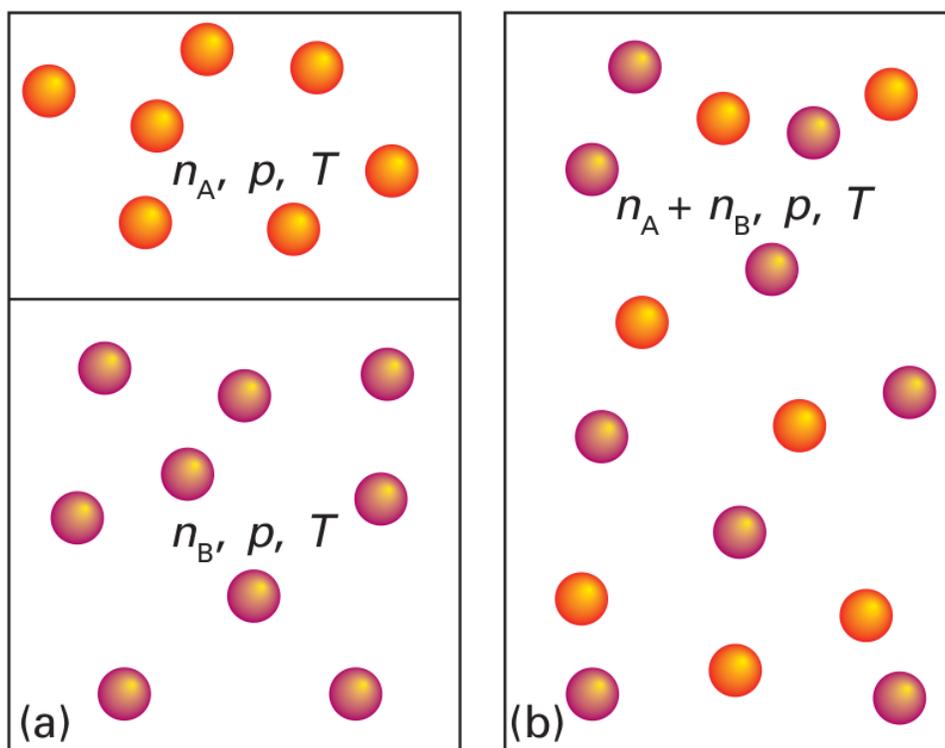


Figura 3.3: *Miscelamento di due gas*

Se i gas si mescolano, il loro potenziale chimico diminuisce. Infatti, dopo il mescolamento:

$$G' = n_A (\mu_A^\emptyset + RT \ln \mathbf{p}_A) + n_B (\mu_B^\emptyset + RT \ln \mathbf{p}_B)$$

Dunque la “ G di mescolamento”, $\Delta_{mix}G$, è

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}G &= G' - G \\ &= n_A \left(RT \ln \frac{p_A}{p} \right) + n_B \left(RT \ln \frac{p_B}{p} \right) \end{aligned}$$

ed usando le frazioni molari x_j

$$x_j = \frac{n_j}{n} = \frac{p_j}{p}$$

si ottiene

$$\boxed{\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)} \quad (3.6)$$

gas ideali

Dal precedente risultato vediamo che, dato che ogni $x_j < 1$,

$$\Delta_{mix}G < 0$$

per qualunque valore di x_j .

Abbiamo dunque verificato che il mescolamento di due gas è sempre favorito termodinamicamente. Il valore di $\Delta_{mix}G$ è riportato in figura 3.4 in funzione di x_A (ricordare che $x_B = 1 - x_A$)

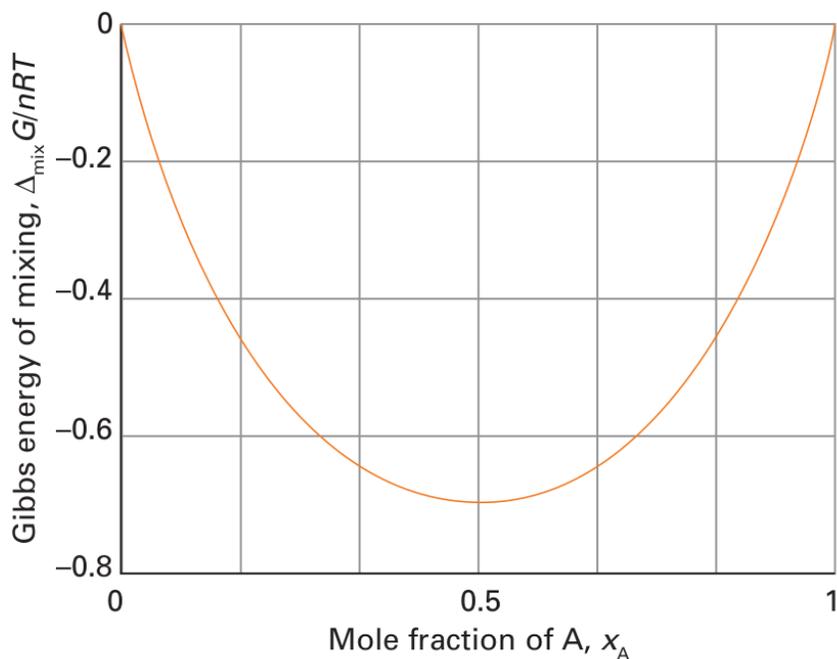


Figura 3.4: *Energia libera di mescolamento di due gas*

3.2.2 Miscela di due liquidi in equilibrio coi relativi vapori

Consideriamo ora la soluzione A+B in equilibrio con il suo vapore. In una **soluzione ideale** vale la seguente **legge di Raoult**:

In una miscela liquida *ad una data temperatura*, la pressione parziale di ciascuna componente è proporzionale alla sua frazione molare e alla sua pressione di vapore del liquido puro

Indicando con p_j^* la pressione di vapore di j puro:

$$\boxed{p_j = x_j p_j^*}$$

soluzioni ideali
legge di Raoult

(3.7)

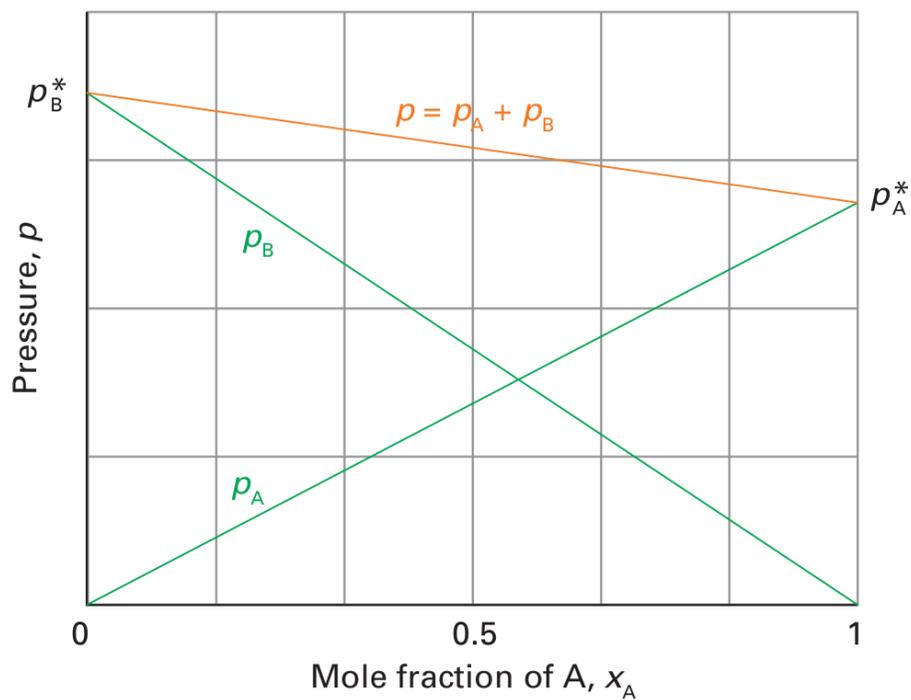


Figura 3.5: Legge di Raoult

La pressione totale è

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B \\ &= x_A p_A^* + x_B p_B^* \\ &= x_A (p_A^* - p_B^*) + p_B^* \end{aligned} \tag{3.8}$$

Come si vede anche dalla figura 3.5, p ha un andamento rettilineo se rappresentata in funzione della frazione molare del liquido, x_A .

Notare che la composizione del vapore è diversa da quella del liquido. Indicando le frazioni molari del vapore con y_i , ad esempio in una miscela bicomponente si ha

$$y_A = \frac{p_A}{p}$$

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{x_A p_A^* + x_B p_B^*} \quad (3.9)$$

o

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{x_A (p_A^* - p_B^*) + p_B^*} \quad (3.10)$$

soluzioni ideali

da cui discende che $y_A = x_A$ solo se $p_A^* = p_B^*$ (quindi, in una “miscela” di due componenti identici!). Ad esempio, in figura 3.5 si vede che quando $x_A = x_B = 0.5$, le frazioni molari nel vapore, ovvero le pressioni parziali (date dai segmenti verticali), non sono uguali.

L'espressione della pressione totale in funzione della frazione molare del vapore y_A si può ricavare sostituendo nella 3.8 l'espressione di $x_A = x_A(y_A)$ ottenuta dalla 3.10:

$$x_A = \frac{y_A p_B^*}{p_A^* - y_A (p_A^* - p_B^*)}. \text{ Si ha}$$

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* - y_A (p_A^* - p_B^*)}$$

Questa funzione non è rettilinea. La figura seguente riporta su uno stesso diagramma la pressione totale in funzione della frazione molare del liquido e del vapore; ad una data pressione (ordinata del segmento orizzontale tratteggiato) le composizioni del liquido e del vapore sono indicate dalle ascisse degli estremi del segmento

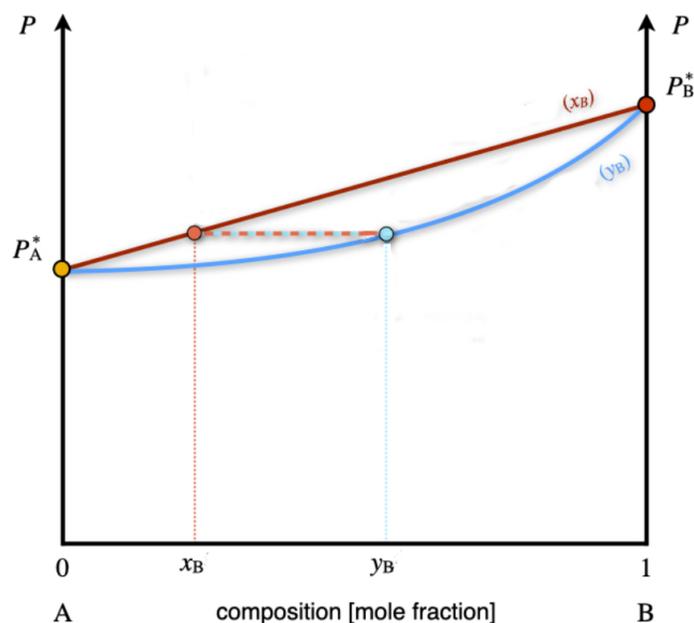


Figura 3.6: Pressione totale di una soluzione ideale in funzione della composizione del liquido (x_B , rosso) e del vapore (y_B , celeste). I punti segnati corrispondono ad una certa pressione, data dall'ordinata del segmento orizzontale. Notare che $T = \text{cost}$.

In generale, come è da attendersi, la frazione molare della sostanza più volatile è più alta nel vapore che nel liquido.²

Le soluzioni hanno un comportamento vicino a quello della legge di Raoult quando le molecole di A e B hanno struttura simile e le interazioni A-A, A-B e B-B sono comparabili.

Nella realtà si verificano deviazioni significative dal comportamento ideale. Un esempio è nella figura 3.7.

²Infatti: supponiamo che la sostanza più volatile sia A, quindi $p_A^* > p_B^*$. Dalla 3.10, usando $x_A \leq 1$ abbiamo

$$y_A \geq x_A \frac{p_A^*}{(p_A^* - p_B^*) + p_B^*}$$

$$y_A \geq x_A$$

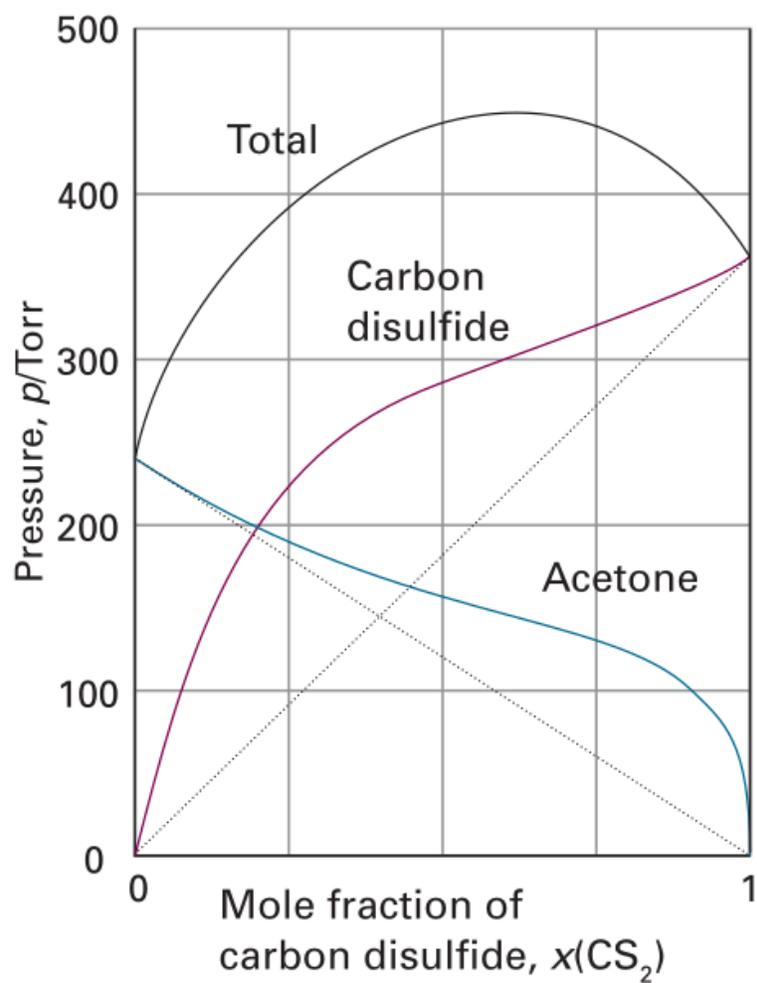


Figura 3.7: *Soluzione reale: CS₂ e acetone (propanone)*

Esercizio svolto

Calculate the mole fraction in the vapor phase of a liquid solution composed of 67% of toluene (A) and 33% of benzene (B), given the vapor pressures of the pure substances: $P_A^* = 0.03$ bar, and $P_B^* = 0.10$ bar.

Answer

The data available for the systems are summarized as follows:

$$\begin{array}{rcl} x_A = 0.67 & & x_B = 0.33 \\ P_A^* = 0.03 \text{ bar} & & P_B^* = 0.10 \text{ bar} \\ & & P_{\text{TOT}} = ? \\ y_A = ? & & y_B = ? \end{array} \quad (13.1.2)$$

The total pressure of the vapors can be calculated combining Dalton's and Raoult's laws:

$$\begin{aligned} P_{\text{TOT}} &= P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^* \\ &= 0.67 \cdot 0.03 + 0.33 \cdot 0.10 \\ &= 0.02 + 0.03 = 0.05 \text{ bar} \end{aligned} \quad (13.1.3)$$

We can then calculate the mole fraction of the components in the vapor phase as:

$$\begin{array}{rcl} y_A = \frac{P_A}{P_{\text{TOT}}} & & y_B = \frac{P_B}{P_{\text{TOT}}} \\ y_A = \frac{0.02}{0.05} = 0.40 & & y_B = \frac{0.03}{0.05} = 0.60 \end{array} \quad (13.1.4)$$

Notice how the mole fraction of toluene is much higher in the liquid phase, $x_A = 0.67$, than in the vapor phase, $y_A = 0.40$.

(da Peverati, 2024)

Esprimiamo ora il potenziale chimico della componente A in soluzione, tenendo conto che esso è uguale al μ della stessa componente nel gas (ricordare l'equazione 3.5):

$$\begin{aligned} \mu_A(l) &= \mu_A(g) \\ &= \mu_A^\emptyset(g) + RT \ln p_A \\ &= \mu_A^\emptyset(g) + RT \ln(x_A P_A^*) \\ &= \mu_A^\emptyset(g) + RT \ln(p_A^*) + RT \ln x_A \end{aligned}$$

dove al secondo passaggio abbiamo usato la legge di Raoult (3.7). Notiamo che i primi due termini sono il potenziale chimico del liquido puro, $\mu_A^*(l)$; infatti nella sostanza pura

$$\begin{aligned} \mu_A^*(l) &= \mu_A^*(g) \\ &= \mu_A^\emptyset(g) + RT \ln(p_A^*) \end{aligned}$$

Quindi il potenziale chimico di A nel liquido, in una soluzione ideale, si può scrivere

$$\boxed{\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A} \quad (3.11)$$

soluzione ideale

Vediamo che (dato che la frazione molare $x_A < 1$) il potenziale chimico di un liquido in una miscela ideale è sempre minore di quello del liquido puro. In altre parole, la miscela è sempre favorita rispetto ai componenti separati (il sistema vincolato).

Nelle soluzioni che si discostano dall'idealità si usa scrivere un'equazione formalmente simile alla precedente, dove al posto della frazione molare x_j si usa la “**attività**”, a_j

$$\boxed{\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln a_A}$$

soluzione reale

(3.12)

dove questa è di fatto una definizione della grandezza attività.

Non sfuggerà la somiglianza della (3.11) con la formula del potenziale chimico di una componente in una miscela di gas ideali, eq. (3.4). Grazie a questa perfetta analogia, se, analogamente a quanto fatto nelle miscele di gas, valutiamo il $\Delta_{mix}G$ di due liquidi in soluzione, a partire dal potenziale chimico delle soluzioni ideali, si può vedere facilmente che si arriva ad un'espressione formalmente identica alla (3.6):

$$\boxed{\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}$$

soluzioni ideali

3.2.3 Entalpia ed entropia di mescolamento

È possibile definire altre funzioni termodinamiche di mescolamento, in analogia a quanto fatto per la G , come la differenza tra il valore della miscela e la somma di quelli dei componenti puri nelle stesse condizioni di T e p .

Facendo le opportune sostituzioni dei valori dell'entropia nella miscela e nella somma dei componenti puri, e tenendo conto che $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}$, si ha

$$\Delta_{mix}S = -\left(\frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial T}\right)_{p,n}$$

che dà

$$\Delta_{mix}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Torna utile a questo proposito scrivere una relazione che gode di una grandissima popolarità in ambito chimico. Nel contesto di variazioni di G che avvengono a T e p costanti e che dipendono da un vincolo interno del sistema totale, come ad esempio quelle associate al cambiamento di stato o al mescolamento, è possibile scrivere la variazione di G totale in funzione di quelle di H ed S . Poiché

$$G = H - TS$$

a $T = \text{cost}$ la variazione è

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

$T = \text{cost}$

Ricordiamo che **queste Δ sono variazioni delle funzioni del sistema rispetto allo stato vincolato.**

Dato che

$$\Delta_{mix}G = T\Delta_{mix}S$$

ne consegue che

$$\Delta_{mix}H = 0$$

Questo è in accordo con le premesse: abbiamo posto che sia il gas che il liquido si comportano in modo **ideale**, cioè **senza interazioni**. In queste condizioni non c'è variazione di interazioni da prima a dopo il mescolamento (zero prima, zero dopo); perciò l'entalpia di mescolamento è nulla.

3.3 Proprietà colligative delle soluzioni

Alcune proprietà chimico-fisiche delle soluzioni dipendono unicamente dalla concentrazione del soluto in un dato solvente, e non dal tipo di soluto. Queste proprietà sono dette “colligative” perché sono determinate solo dalla numerosità (latino *collectio*) delle molecole.

In una soluzione ideale, come abbiamo appena visto, non vi sono interazioni tra le molecole; perciò la differenza di G tra stato non vincolato e vincolato, ΔG , dipende soltanto dal termine $-T\Delta S$. In altre parole, non contano gli aspetti energetici del sistema, ma solo quelli dovuti alla sua maggiore o minore **complessità**.

Si osserva sperimentalmente che dietro aggiunta di un soluto la temperatura di transizione di un solvente varia. In particolare, si nota che la temperatura di ebollizione cresce (**innalzamento ebullioscopico**) mentre quella di fusione si abbassa (**abbassamento crioscopico**). Pensiamo, per esempio, all'abitudine di aggiungere un liquido all'acqua del radiatore delle automobili per evitarne il congelamento; o di sale al ghiaccio per favorirne lo scioglimento.

Questa variazione è proporzionale alla concentrazione del soluto espressa in moli di soluto per **kg di solvente** (la **molalità** b_j):

$$\begin{aligned}\Delta T_b &= K_b b_j \\ |\Delta T_f| &= K_f b_j\end{aligned}$$

Table 6.3*Cryoscopic and ebullioscopic constants*

Solvent	$K_f/(\text{K kg mol}^{-1})$	$K_b/(\text{K kg mol}^{-1})$
Acetic acid	3.90	3.07
Benzene	5.12	2.53
Camphor	40	
Carbon disulfide	3.8	2.37
Naphthalene	6.94	5.8
Phenol	7.27	3.04
Tetrachloromethane	30	4.95
Water	1.86	0.51

Tabella 3.1: *Costanti crioscopiche ed ebullioscopiche di alcune sostanze (da Atkins and de Paula, 2009)*

L'innalzamento ebullioscopico e l'abbassamento crioscopico si possono spiegare facilmente in un sistema in cui valgano le seguenti approssimazioni:

- il soluto ha una volatilità trascurabile (la sua pressione di vapore è nulla; quindi il vapore contiene solo il solvente)
- il soluto non è solubile nel solvente nella fase solida

In sostanza, il soluto ha effetto soltanto sulla fase liquida. Effetto che si può spiegare in base all'abbassamento della curva di μ del liquido nel diagramma in funzione della T (figura 2.18). Il solvente (per convenzione, A) si comporta come una componente di una soluzione ideale, ed avrà nella soluzione il potenziale chimico dato dalla 3.11:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

e poiché la frazione molare è < 1

$$\mu_A(l) < \mu_A^*(l)$$

cioè il potenziale chimico del solvente A nella soluzione è minore che in A puro.

Allo stesso tempo, per le approssimazioni fatte sopra, il potenziale chimico delle fasi contigue, gas e solido, non cambia: è il potenziale del componente puro. Come illustrano efficacemente le due figure, l'effetto è che il punto di incontro di $\mu_A(l)$ con $\mu_A(s)$, cioè la temperatura di fusione, si abbassa (figura 3.8) e il punto di incontro di $\mu_A(l)$ con $\mu_A(g)$, cioè la temperatura di ebollizione, si alza (figura 3.9).

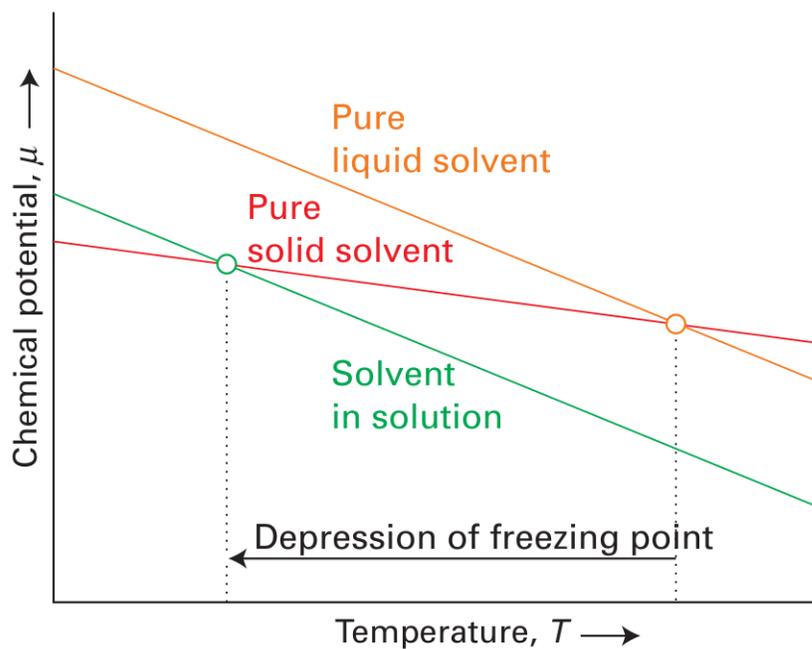


Figura 3.8: *Abbassamento crioscopico*

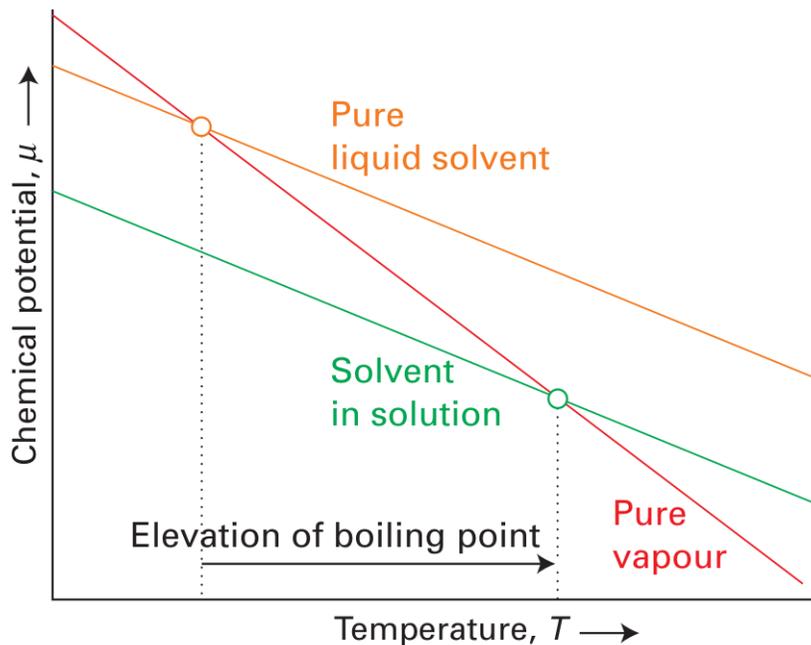


Figura 3.9: Innalzamento ebullioscopico

3.4 Diagrammi di fase delle miscele

Il diagramma delle fasi in un sistema misto è uno strumento assai utile, e di fatto usato universalmente, perché fornisce in modo semiquantitativo ed immediato lo stato della miscela alle varie coordinate termodinamiche. È importante capirne bene il funzionamento.

3.4.1 Regola delle fasi in una miscela

In una miscela, la regola delle fasi mette relazione il numero di variabili indipendenti (o gradi di libertà) F con un ulteriore parametro oltre a P : il numero delle “c”omponenti C . Per specificare lo stato del sistema di C componenti occorre fornirne le frazioni molari, che sono in numero di $C-1$ (l’ultima è data dalla $\sum_i x_i = 1$), perciò aggiungendo questo numero alla (2.33) si ha

$$F = 3 - P + C - 1$$

o

$$\boxed{F = C - P + 2}$$

sistema di C componenti in P fasi (3.13)

dalla quale si ricava la (2.33) ponendo $C = 1$

Negli esempi che seguono si esamina un sistema a **2 componenti** diagrammandone **una variabile** termodinamica intensiva, o la T o la p , in funzione della frazione molare. In questa situazione le variabili indipendenti sono $F = 2 - P + 1$, cioè

$$F = 3 - P$$

sistema di 2 componenti in P fasi
1 variabile t.d., T o p

La dimensionalità è quella illustrata nella figura 3.10, ad esempio usando la T :

- 1 sola fase: 2 gradi di libertà (x e T)
- coesistenza di 2 fasi: 1 grado di libertà, una curva
- coesistenza di 3 fasi: nessun grado di libertà: un punto

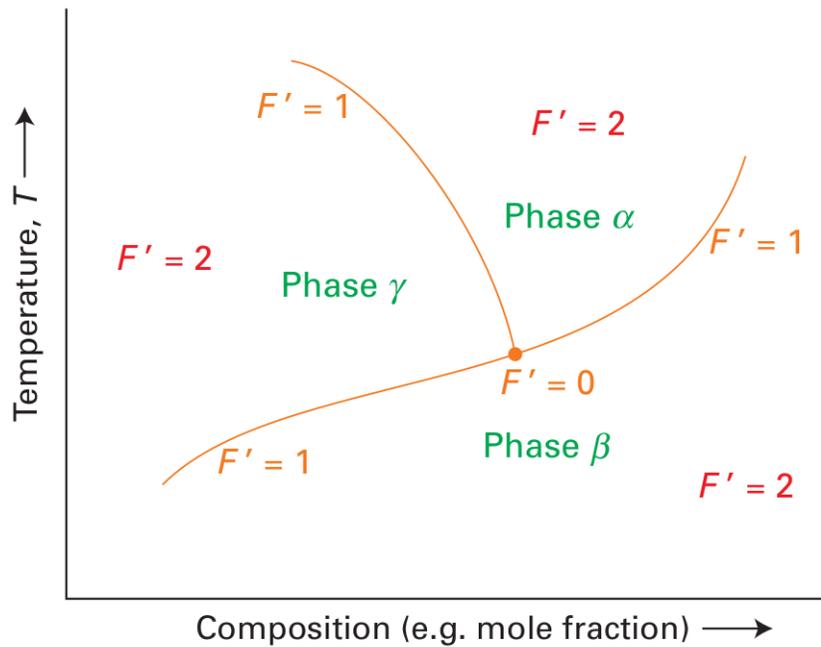


Figura 3.10: *diagramma delle fasi di un sistema a 2 componenti, a pressione costante*

3.4.2 Esempi

due liquidi volatili e vapore

Un esempio istruttivo è quello di due sostanze volatili che nella fase liquida formano una soluzione.

Nel caso della **soluzione ideale** a temperatura costante, abbiamo già visto (3.6) un diagramma che riporta lo stato del sistema in funzione della composizione della fase liquida e di quella gassosa, e della pressione. Alla luce della regola delle fasi possiamo leggerlo così: se vi è una sola fase, i gradi di libertà sono $F = 3 - 1 = 2$ e si possono variare indipendentemente composizione e pressione. È quello che avviene al disopra della linea rossa dove si ha solo la fase liquida (detta “curva di *liquidus*”), o al disotto della curva celeste (curva di condensazione), dove si ha solo la fase gassosa. Ciascuno di questi domini trova un limite alle condizioni in cui le due fasi possono convivere, dove $F = 3 - 2 = 1$, e si ha una curva. Fissata la composizione di una fase vi è una sola pressione e una sola composizione dell’altra fase dove si può avere coesistenza; ad altre pressioni quella fase o esiste da sola o non esiste. Alla composizione del liquido x_B^i , per una pressione sufficientemente alta si ha solo la fase liquida (punto “*i*” nella figura); diminuendo p (retta verticale) si arriva ad una pressione in cui compare anche il vapore (segmento orizzontale tratteggiato): il liquido bolle e la composizione del vapore è data da y_B^i . Se una porzione del vapore è separata dal liquido e portata a pressioni inferiori, la fase liquida scompare (punto “*f*”).³

³Se il vapore non viene separato dal liquido, quest’ultimo con l’evaporazione si impoverisce via via in B e i due punti scorrono lungo le rispettive curve verso sinistra finché il liquido è tutto evaporato e $y_B^f = x_B^i$

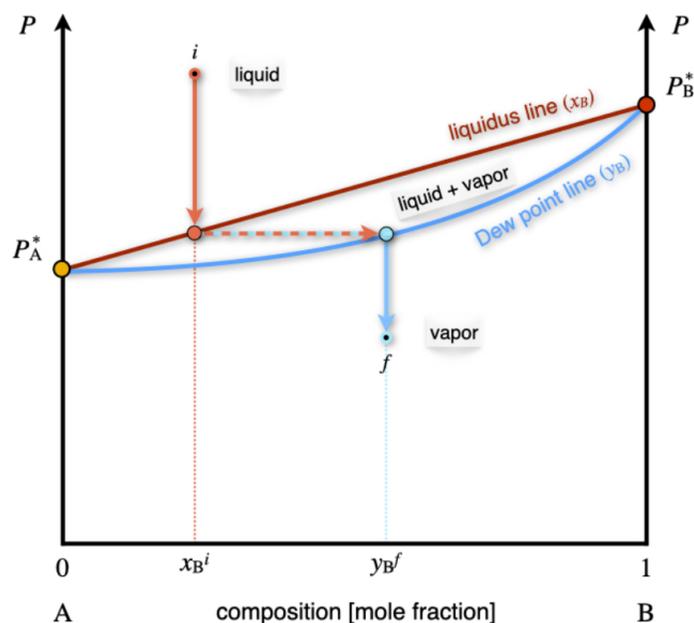


Figura 3.11: Diagramma delle fasi di una soluzione ideale di due componenti a temperatura costante e pressione variabile

Soluzioni **non ideali** hanno diagrammi di fase un po' diversi; in particolare la curva di *liquidus* non è più rettilinea (cfr. figura 3.7).

Nei sistemi come quello appena esaminato, la temperatura è tenuta costante. Viceversa, se si tiene costante la pressione si ha un diagramma composizione-temperatura del tipo di quello della figura 3.12, dove il componente A ha punto di ebollizione più basso ed è perciò indicato come “[più] volatile”; la scala delle ascisse rappresenta la frazione molare in A.

Nella regione a bassa T la sostanza presenta una sola fase liquida. In questo caso $F = 2$ e si possono variare a piacimento (entro i limiti della regione) sia x_A che T .

Se si riscalda una miscela a concentrazione x_A essa raggiunge l'ebollizione ad un certa T , che nel caso più semplice (quello della figura) è intermedia tra le T^{eb} di A e di B. In queste condizioni sono presenti 2 fasi ed abbiamo $F = 1$ (curva). La temperatura di ebollizione in funzione della concentrazione è rappresentata dalla curva arancione in figura 3.12.

Alla stessa temperatura (quella del punto a in figura) vi sarà un vapore con composizione diversa da quella del liquido. Ci si aspetta che ad ogni temperatura di ebollizione il vapore sia, rispetto alla miscela liquida, più ricco della soluzione nel componente più volatile A (vedi sopra la dimostrazione nel caso delle soluzioni ideali 3.9 e cfr. Atkins and DePaula, 2010).

La curva della composizione del vapore, colorata in verde in figura, si trova al disopra di quella del liquido.

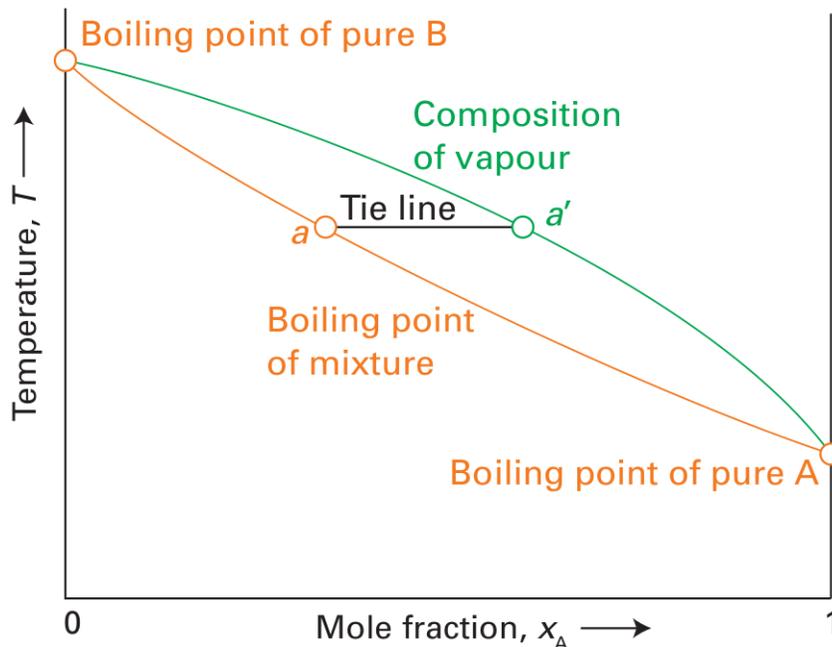


Figura 3.12: *diagramma delle fasi di una miscela di due liquidi*

Il diagramma mostra che alla temperatura di ebollizione della miscela liquida di composizione x_A (indicata dall'ordinata del punto a) la composizione del vapore in equilibrio è quella del punto a' , molto più ricca in A, come si vede. Il segmento orizzontale che connette a con a' è detto “corda” (“*tie line*” in inglese).

Un diagramma come quello appena visto permette di seguire un processo di **distillazione**, in particolare quello della “distillazione frazionata”, in cui il vapore viene ricondensato e riportato all'ebollizione in fasi successive. Il processo è rappresentato schematicamente nella figura 3.13. Si parte da una miscela liquida povera in A (punto a_1) e la si porta a ebollizione in a_2 : il liquido ha composizione $x_A(a_2) = x_A(a_1)$ mentre **il vapore è più ricco in A** come indica il punto a'_2 , dove $x_A(a'_2) > x_A(a_2)$.

Il vapore viene raccolto e raffreddato scendendo da a'_2 a a_3 ; il liquido che condensa ha la stessa composizione del vapore, $x_A(a_3) = x_A(a'_2)$. Se lo si riscalda nuovamente, il vapore avrà la composizione di a'_3 , etc. Alla fine del processo si avrà un liquido di A quasi puro.

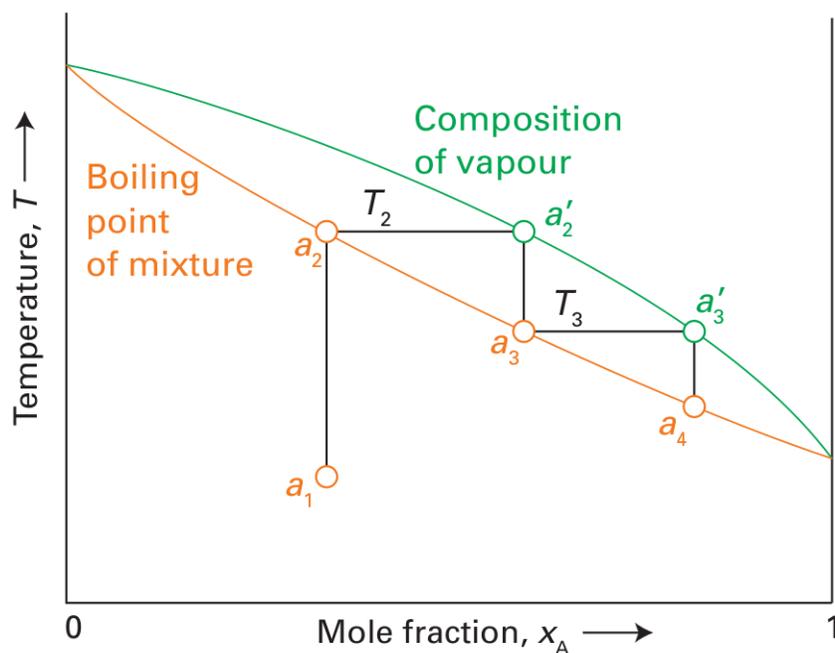


Figura 3.13: *distillazione frazionata*

Alcune miscele di liquidi hanno un andamento più complesso, in cui le interazioni tra le molecole giocano un ruolo non trascurabile, o nella fase vapore o nella fase liquida (vedi figura 3.14). Da queste miscele non è possibile con distillazione frazionata estrarre un composto puro: al punto di massimo o di minimo, a_4 , il vapore ha la stessa composizione del liquido e non è possibile variare la composizione per distillazione (“azeotropo”).

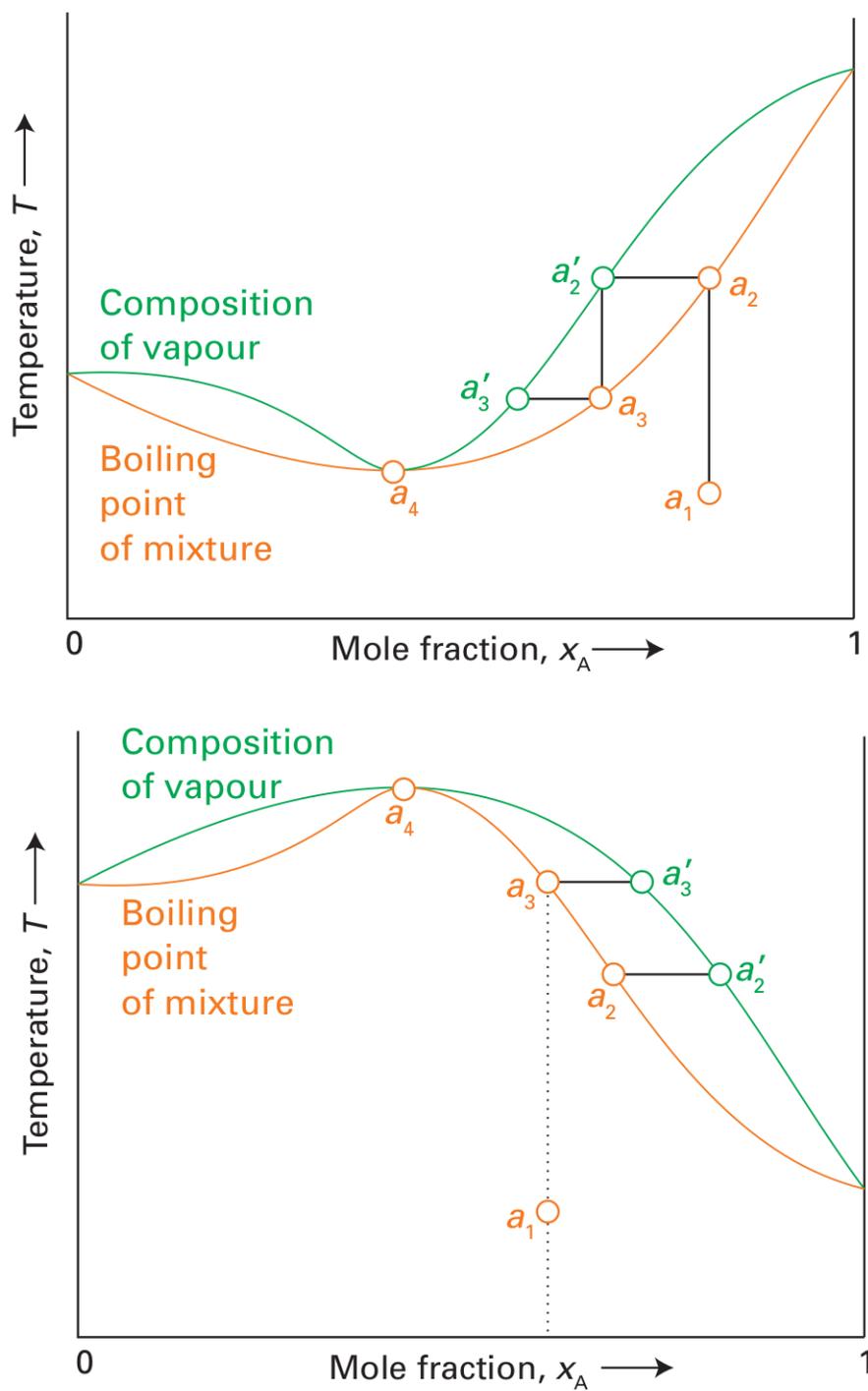


Figura 3.14: sistemi con azeotropo

due fasi liquide immiscibili

Molte coppie di liquidi non sono sempre miscibili a tutte le proporzioni. Ad una data temperatura, vi è una composizione limite alla quale un'aggiunta di un soluto provoca la separazione di due fasi, entrambe liquide, una ricca in A e una ricca in B: nel diagramma delle fasi della figura 3.15 questa situazione è rappresentata, alla temperatura di 273.15 K, dai due punti a' e a'' . A $T > 293$ K la separazione di fase non avviene.

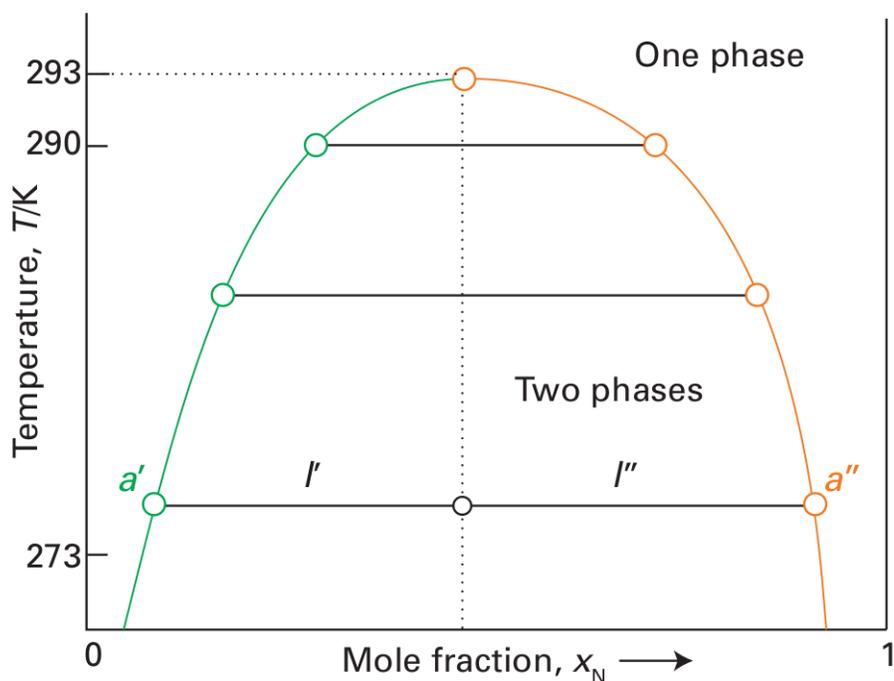


Figura 3.15: *liquidi immiscibili*

regola della leva

La figura 3.15 mostra che i diagrammi di fase forniscono informazioni non solo sulla **composizione** delle due fasi liquide che separano, ma anche sulla rispettiva **quantità** di queste due fasi. Si può dimostrare (Atkins and DePaula, 2013, sec. 4F.2), infatti, che se si miscelano le due componenti A e B in una proporzione data dalla frazione molare corrispondente alla riga tratteggiata verticale, le due fasi che si separano, a' e a'' , avranno **quantità totali** che stanno tra loro in proporzione inversa rispetto ai segmenti staccati dalla verticale sulla corda $a'a''$

$$\frac{\text{moli nella fase a composizione } a'}{\text{moli nella fase a composizione } a''} = \frac{l''}{l'}$$

regola della leva

liquido e solido

Un solido formato da due componenti distribuiti in modo omogeneo, ad esempio una lega metallica, costituisce a tutti gli effetti una “soluzione solida”.

A temperature comprese tra le temperature di fusione delle due componenti pure (T_B^* e T_A^* nella figura 3.16) il solido fonde ed entra in equilibrio con la sua fase liquida che, analogamente a come accade nell’equilibrio liquido-vapore, ha una composizione diversa, più ricca nella componente basso-fondente (B).

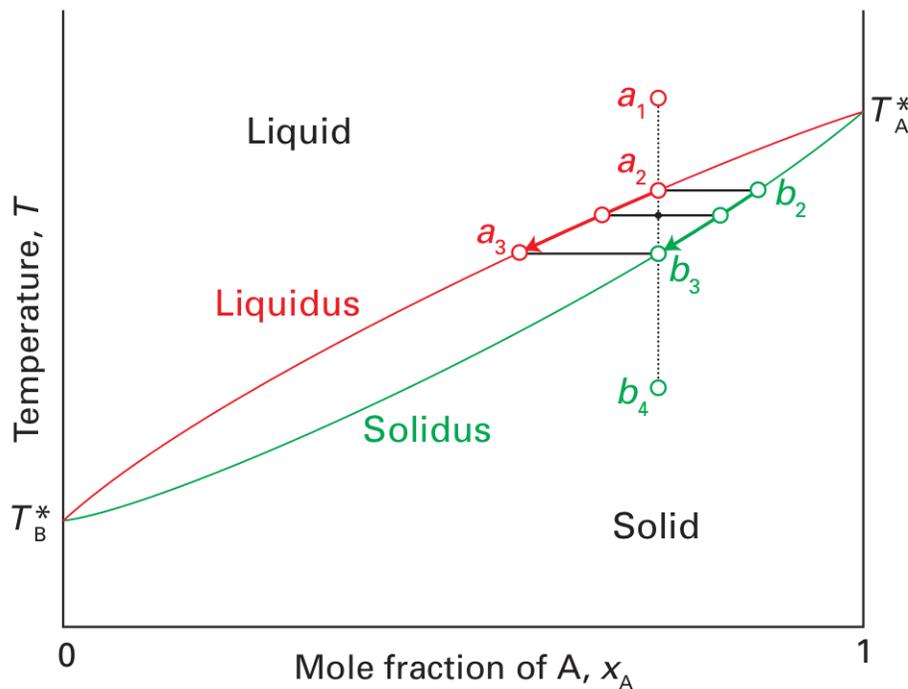


Figura 3.16:

Anche in questo diagramma vi sono due curve che ad una data temperatura indicano la composizione delle due fasi che si separano, dette curve di “*liquidus*” e di “*solidus*”. Nella fusione di una lega possiamo immaginare di partire ad alta temperatura, alla composizione del punto a_1 ; raffreddando, si arriva alla composizione di a_2 dove si incontra la curva di *liquidus* e comincia a separarsi (cristallizzare) una fase solida la cui composizione (b_2) è data dall’intersezione della curva di *solidus* con la corda tracciata da a_2 . In questo caso un’operazione di “rifusione frazionata” è tecnicamente difficile; il solido che si separa, inizialmente in quantità infinitesima come indica la regola della leva sulla corda a_2b_2 , essendo più ricco in A, gradualmente abbassa il titolo

di A nella fase liquida, il cui stato scende lungo la curva di *liquidus* in direzione di a_3 . Contemporaneamente i nuovi nuclei di fase solida avranno la composizione via via determinata dalla corda ab corrispondente, e come si vede dalla figura anche la loro composizione scenderà lungo la curva di *solidus*. La quantità delle due fasi è indicata dalla regola della leva: quando la fase solida raggiunge la composizione di b_3 , che è quella originaria del liquido in a_1 , la quantità della fase liquida diventa infinitesima ed il processo si arresta.

3.5 Principali formule sulle miscele

- Il potenziale chimico di un componente di una miscela è la sua G molare parziale

$$G_{A,m} = \mu_A$$

- All'equilibrio, il potenziale chimico di un componente è uguale in tutte le fasi

$$\mu_j(g) = \mu_j(l) \quad (3.14)$$

- **Miscela di gas**

- La pressione parziale di un componente in una miscela gassosa è uguale alla sua frazione molare per la pressione totale

$$p_1 = x_1 p, \dots \quad (3.15)$$

- In una miscela di **gas ideali**, il potenziale chimico di un componente è dato da

$$\mu_A = \mu_A^\emptyset + RT \ln \frac{p_A}{p^\emptyset} \quad (3.16)$$

gas ideale

- Energia libera di mescolamento di due **gas ideali**:

$$\Delta_{mix} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (3.17)$$

gas ideali

- **Miscela liquide in equilibrio con il vapore**

- In una **soluzione ideale**, la pressione parziale di ciascun componente è la frazione molare della pressione di vapore del suo **liquido puro** p_j^*

$$\boxed{p_j = x_j p_j^*}$$

soluzioni ideali

legge di Raoult

(3.18)

ed il potenziale chimico della componente nel liquido è il potenziale chimico del liquido puro, più un termine logaritmico (negativo) legato alla frazione molare:

$$\boxed{\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A}$$

soluzione ideale

(3.19)

- In una **soluzione reale**, la frazione molare è sostituita dalla “**attività**”

$$\boxed{\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln a_A}$$

soluzione reale

- energia libera di mescolamento

$$\boxed{\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}$$

soluzioni ideali

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

$T = \text{cost}$

- **Regola delle fasi** in un sistema a più componenti:

$$\boxed{F = C - P + 2}$$

sistema di C componenti in P fasi

(3.20)

Capitolo 4

Sistemi chimici

4.1 Termochimica

[Atkins and de Paula, 2009, chap 3]

4.1.1 Differenze di entalpia standard

Nei capitoli precedenti, abbiamo definito delle **differenze di funzioni termodinamiche** tra lo stato di equilibrio di un sistema composito e lo stato dello stesso sistema soggetto ad un *vincolo interno* (cioè, dove abbiamo fissato un valore per una grandezza che non influenza lo stato del sistema composito, definito ad esempio da T, p, \mathbf{n}). Vincoli che abbiamo considerato sono, per esempio, la ripartizione del sistema tra due fasi α e β diverse, o la separazione di una miscela omogenea di A+B in due porzioni di spazio, una occupata solo da A e una solo da B.

La differenza ΔG , in accordo con il secondo postulato (equivalente al secondo principio), permette di stabilire la direzione del cambiamento dallo stato vincolato a quello di equilibrio (quella per cui $\Delta G < 0$), e di caratterizzare lo stato di equilibrio ($\Delta G = 0$).

Negli stessi casi, ed anche in casi simili, è utile studiare le differenze tra altre funzioni termodinamiche come S o H , che in sé non sono direttamente legate all'equilibrio in condizioni di $p, T, \mathbf{n} = \text{cost}$.

La **differenza di energia interna** ΔU in un sistema rispecchia il cambiamento della dinamica e della struttura microscopiche (stato fisico, struttura cristallina, modifica di legami chimici); la si può misurare come calore assorbito a $V = \text{cost}$

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV \\ &= dQ^{rev} + dW^{rev} \\ (dU)_V &= (dQ^{rev})_V\end{aligned}$$

Analogamente, la **differenza di entalpia** -una grandezza che si può misurare come calore scambiato reversibilmente a $p = \text{cost}$ (cfr. 1.30)- elimina dal computo della variazione di energia il lavoro trasferito al sistema per via compressiva-espansiva:

$$(\Delta H)_p = Q_p = \Delta U - W_p = \Delta U + p\Delta V$$

Se il sistema si espande a $p = \text{cost}$, $\Delta H > \Delta U$; se si contrae, $\Delta H < \Delta U$.

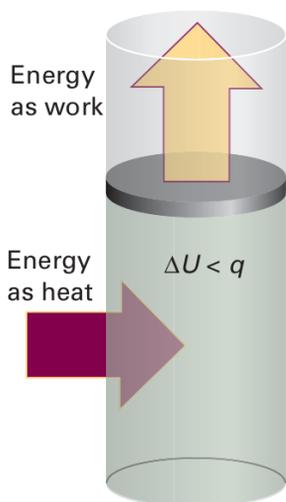


Fig. 2.12 When a system is subjected to constant pressure and is free to change its volume, some of the energy supplied as heat may escape back into the surroundings as work. In such a case, the change in internal energy is smaller than the energy supplied as heat.

Moderata

La differenza

$$\Delta H - \Delta U = p\Delta V$$

è piccola (perché ΔV è piccolo) nelle fasi condensate, ma **non è trascurabile** in una trasformazione con creazione di **gas**; nel caso di gas ideali

$$\begin{aligned} \Delta H - \Delta U &\approx pV(g) \\ &= \Delta n_g RT \end{aligned} \tag{4.1}$$

gas ideali

per una trasformazione in cui la differenza tra moli di gas create e consumate nel processo è Δn_g (cfr. Atkins and de Paula, 2009, table 3.2, caption).

Nella tabella 4.1 sono illustrati alcuni tipi di differenze di entalpia:

Transition	Process	Symbol*
Transition	Phase $\alpha \rightarrow$ phase β	$\Delta_{\text{trs}}H$
Fusion	$s \rightarrow l$	$\Delta_{\text{fus}}H$
Vaporization	$l \rightarrow g$	$\Delta_{\text{vap}}H$
Sublimation	$s \rightarrow g$	$\Delta_{\text{sub}}H$
Mixing	Pure \rightarrow mixture	$\Delta_{\text{mix}}H$
Solution	Solute \rightarrow solution	$\Delta_{\text{sol}}H$
Hydration	$X^{\pm}(g) \rightarrow X^{\pm}(aq)$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
Atomization	Species(s, l, g) \rightarrow atoms(g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ionization	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Electron gain	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{\text{eg}}H$
Reaction	Reactants \rightarrow products	$\Delta_r H$
Combustion	Compound(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	$\Delta_c H$
Formation	Elements \rightarrow compound	$\Delta_f H$
Activation	Reactants \rightarrow activated complex	$\Delta^\ddagger H$

* IUPAC recommendations. In common usage, the transition subscript is often attached to ΔH , as in ΔH_{trs} .

Tabella 4.1: Alcuni tipi di differenze di entalpia e loro simbolo

In genere la differenza di H si calcola tra i due sistemi in condizioni standard:

lo **stato standard** per l'entalpia di una sostanza *ad una data temperatura* è la sua forma pura a quella temperatura e a $p = 1 \text{ bar}$

Si noti che non esiste una **temperatura** di riferimento per lo standard dell'**entalpia**; in assenza di specificazioni diverse, si assume $T = 298.15 \text{ K}$. Il valore di H ad una qualunque temperatura T si può calcolare da quello a T_0 , conoscendo l'andamento di C_p nell'intervallo $T_0 - T$

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (4.2)$$

(oltre ai ΔH_{trs} di eventuali cambiamenti di stato nell'intervallo, cfr la sezione 2.5.7). Lo stesso per le *differenze* di H : per una differenza tra sistema α e sistema β

$$\begin{aligned} \Delta H_{\alpha\beta}(T) &= H_{\beta}(T) - H_{\alpha}(T) \\ &= H_{\beta}(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p,\beta} dT - \left(H_{\alpha}(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p,\alpha} dT \right) \\ &= \Delta H_{\alpha\beta}(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,\alpha\beta} dT \end{aligned}$$

(con $\Delta C_{p,\alpha\beta} = C_{p,\beta} - C_{p,\alpha}$) ovvero, assumendo i C_p costanti nell'intervallo di temperatura:

$$\Delta H_{\alpha\beta}(T) \approx \Delta H_{\alpha\beta}(T_0) + \Delta C_{p,\alpha\beta}(T - T_0) \quad (4.3)$$

Essendo definita come differenza tra due stati, **la ΔH è additiva**¹:

$$\Delta H_{\alpha\gamma} = \Delta H_{\alpha\beta} + \Delta H_{\beta\gamma}$$

Nella pratica, quindi, si suddivide il processo di interesse in tutti i segmenti necessari di cui siano note le differenze di entalpia. Ad esempio, l'”entalpia reticolare”, definita come la differenza di entalpia tra un cristallo e il gas formato dagli individui chimici che occupano i siti reticolari del cristallo, si può ottenere dal ciclo illustrato nella figura per il cloruro di potassio:

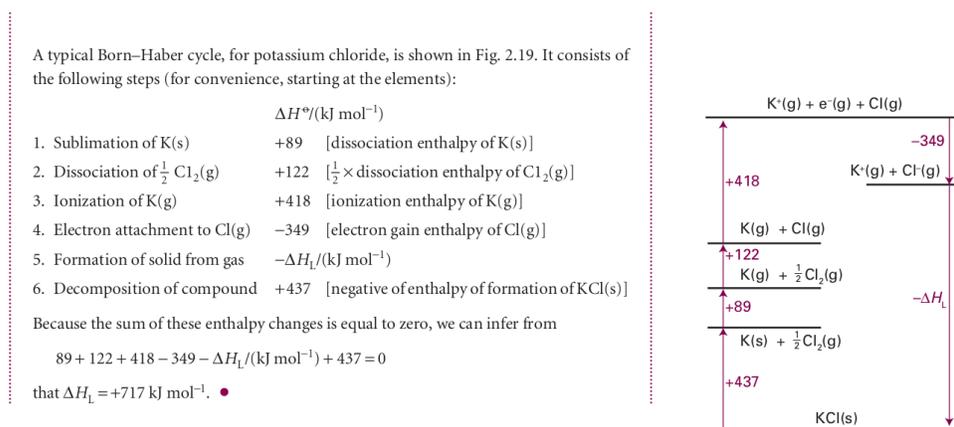


Figura 4.1: *schema del calcolo dell'entalpia reticolare (ΔH_L) del KCl*

4.1.2 Processi endotermici ed esotermici

È comune distinguere i processi in

endotermici: quando al processo è associato un trasferimento **positivo** di energia sotto forma di calore: $Q > 0$

esotermici: quando al processo è associato un trasferimento **negativo** di energia sotto forma di calore: $Q < 0$

Dal punto di vista del laboratorio

¹a patto che tutti gli stati $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ siano riferiti **alle stesse condizioni termodinamiche**, altrimenti i termini comuni non si cancellano

- un processo endotermico **assorbe calore**
- un processo esotermico **libera calore**

A pressione costante

processo endotermico $\rightarrow \Delta H > 0$ processo esotermico $\rightarrow \Delta H < 0$

N.B. La spontaneità di una reazione non dipende dal suo essere endotermica o esotermica. Molte reazioni spontanee sono endotermiche: ad esempio la dissoluzione endotermica di $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ in acqua che avviene nei pacchetti refrigeranti per il pronto soccorso.

La descrizione termodinamica completa delle reazioni chimiche, compresa anche la loro spontaneità, è alla sezione 4.2.

4.1.3 Entalpia di legame

Una grandezza di sicuro interesse sperimentale è l'energia dei **legami chimici**; ad esempio, in una molecola biatomica A_2 si definisce l'**entalpia di legame** (o di dissociazione) come la differenza tra H dei due atomi separati e quella della molecola

$$\Delta H_{bond} = H_{A_2} - H_{2A}$$

dove H_{A_2} e H_{2A} sono riferite alle stesse condizioni termodinamiche .. In questo esempio, è probabile che l'entalpia di $2A$, stato di due atomi dissociati, sia misurata a T ben più alte di 273.15 K , ma la si può ricavare a questa temperatura dalla (4.2) conoscendone il valore alla T più alta e la C_p .

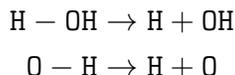
La tabella seguente (4.2) riporta il valore di alcune entalpie di legame. Sono tutti valori positivi, cioè in tutti i casi le specie dissociate hanno energia superiore a quelle legate (le molecole riportate sono stabili).

Le entalpie di legame sono una misura dell'energia impiegata in quel legame, ma non necessariamente misurano la sua **stabilità**. Le molecole F_2 e I_2 , ad esempio, hanno circa la stessa entalpia di legame, ma la prima è molto più reattiva. La misura della reattività è data dall'*energia libera* G delle reazioni corrispondenti (vedi avanti).

Selected bond enthalpies, $\Delta H(A-B)/(kJ\ mol^{-1})$							
<i>Diatomic molecules</i>							
H—H	436	O=O	497	F—F	155	H—F	565
		N≡N	945	Cl—Cl	242	H—Cl	431
		O—H	428	Br—Br	193	H—Br	366
		C≡O	1074	I—I	151	H—I	299
<i>Polyatomic molecules</i>							
H—CH ₃	435	H—NH ₂	460	H—OH	499		
H—C ₆ H ₅	469	O ₂ N—NO ₂	54	HO—OH	213		
H ₃ C—CH ₃	368	O=CO	531	HO—CH ₃	377		
H ₂ C=CH ₂	720			Cl—CH ₃	352		
HC≡CH	962			Br—CH ₃	293		
				I—CH ₃	237		

Tabella 4.2: alcune entalpie di legame

È importante tenere presente che l'entalpia di un legame dipende dalla specie chimica in cui il legame si trova. I due legami O—H in H₂O hanno energia uguale (per ovvie ragioni di simmetria); ma misurando la $\Delta_{bond}H$ totale si ottengono le due differenze successive

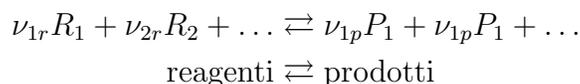


a cui corrispondono le differenze di entalpia $499 + 428 = 927\ kJmol^{-1}$, un risultato che è differente dal doppio dell'una o dell'altra. In assenza di dati specifici alla molecola in questione, si può *stimare* il valore di $\Delta_{bond}H$ totale usando **entalpie di legame medie**, tabulate.

4.1.4 Entalpia standard di reazione

Un'altra classe di processi di cui è interessante conoscere gli aspetti energetici sono le reazioni chimiche.

In una reazione



(dove R e P indicano i composti reagenti e prodotti, e ν sono i relativi coefficienti stechiometrici nell'equazione chimica) la $\Delta_{reaz}H$ è definita come la differenza di entalpia tra prodotti e reagenti, ed il suo valore molare è

$$\Delta_{reaz,m}H = \sum \nu H_m(\text{prod}) - \sum \nu H_m(\text{reag})$$

cioè, la somma delle entalpie molari dei prodotti, ciascuno moltiplicato per il proprio coefficiente stechiometrico, meno l'analoga somma per i reagenti.

L'entalpia standard di reazione si riferisce a tutti i composti nel loro stato standard alla T di reazione:

$$\boxed{\Delta_r H^\theta = \sum \nu H_m^\theta (\text{prod}) - \sum \nu H_m^\theta (\text{reag})} \quad (4.4)$$

Quando si calcolano differenze di entalpia relative a una reazione, le entalpie di reagenti e prodotti si intendono sempre moltiplicate per il coefficiente stechiometrico con il segno opportuno.

Ad esempio per calcolare $\Delta_r H^\theta (T)$ da una $\Delta_r H^\theta (T_0)$ nota, si usa una versione dell'equazione 4.3 che include i coefficienti stechiometrici nel calcolo della differenza di capacità termica:

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta_r H^\theta (T) &\approx \Delta_r H^\theta (T_0) + \Delta C_p \times (T - T_0) \\ \Delta C_p &= \sum \nu C_{p,m} (\text{prod}) - \sum \nu C_{p,m} (\text{reag}) \end{aligned}} \quad (4.5)$$

Quest'ultima formula è nota come **legge di Kirchhoff** ed il suo significato è illustrato dalla figura 4.2. Se c'è una differenza significativa tra le capacità termiche dei prodotti e dei reagenti, l'entalpia di reazione può cambiare con la temperatura, fino anche a cambiare di segno.

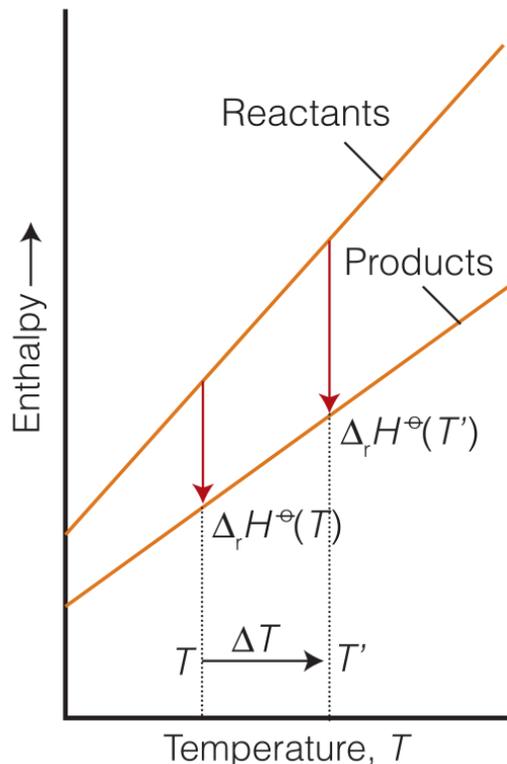


Figura 4.2: Legge di Kirchhoff

4.1.5 Entalpia standard di formazione

Nell'equazione che definisce l'entalpia standard di reazione (equazione 4.4) appaiono le **entalpie standard** H^\ominus dei composti chimici che prendono parte alla reazione stessa. Sappiamo che non esiste un valore *assoluto* di entalpia, perciò tutte le H^\ominus devono essere definite come differenza, e per essere comparabili la differenza deve essere definita a partire da un riferimento comune a tutti i composti.

L'**entalpia standard di formazione** $\Delta_f^\ominus H$ di un composto chimico è definita come la (differenza di) entalpia di reazione per la formazione del composto a partire dagli **elementi nel loro stato di riferimento**:

Lo **stato di riferimento** di un elemento chimico *ad una certa temperatura* è lo stato più stabile a quella temperatura e a $p = 1 \text{ bar}$

Definendo l'entalpia standard di un composto ad una certa T come l'entalpia di formazione del composto, da inserire nella formula dell'entalpia di reazione, è come se formalmente scomponessimo i reagenti nei loro elementi a quella T , e poi formassimo

i prodotti a partire dagli elementi. La chimica ci garantisce che reagenti e prodotti coinvolgono le stesse moli degli stessi elementi. Usando le $\Delta_f^\circ H$ come stati standard delle sostanze che entrano in reazione, è possibile ricavare l'entalpia standard di reazione. Se interessa la $\Delta_r H^\circ$ ad un'altra temperatura, si applica la 4.5.

$$\Delta_f H(\text{prod}) = \Delta_f H(\text{reag}) + \Delta_r H^\circ$$
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H(\text{prod}) - \Delta_f H(\text{reag})$$

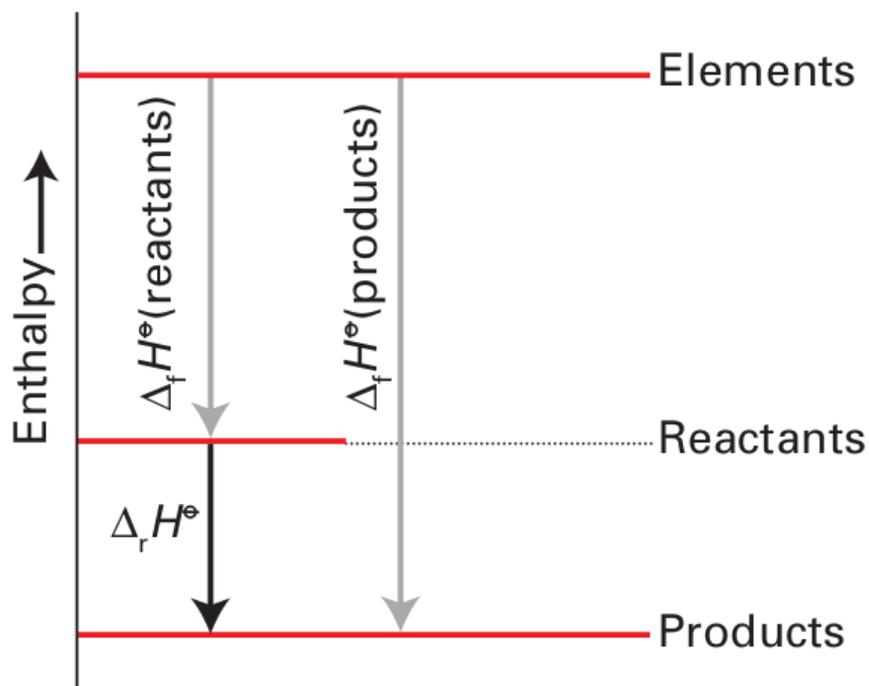


Figura 4.3: *Calcolo entalpia di reazione*

4.1.6 Termochimica: riassunto

- Lo **stato standard** per l'entalpia di una sostanza *ad una data temperatura* è la sua forma pura a quella temperatura e a $p = 1 \text{ bar}$
- **Entalpia standard di reazione** a diverse temperature (**legge di Kirchhoff**):

$$\Delta_r H^\theta(T) \approx \Delta_r H^\theta(T_0) + \Delta C_p \times (T - T_0)$$

$$\Delta C_p = \sum \nu C_{p,m}(\text{prod}) - \sum \nu C_{p,m}(\text{reag})$$

- Entalpia standard di reazione in funzione delle entalpie di formazione:

$$\Delta_r H^\theta = \Delta_f H(\text{prod}) - \Delta_f H(\text{reag})$$

- L'**entalpia standard di formazione** $\Delta_f^\theta H$ di un composto chimico: entalpia standard di reazione per la formazione del composto a partire dagli **elementi nel loro stato di riferimento**:
 - Lo **stato di riferimento** di un elemento chimico *ad una certa temperatura* è lo stato più stabile a quella temperatura e a $p = 1 \text{ bar}$

4.2 Equilibrio chimico

[Atkins and de Paula, 2009, chap 7]

La termodinamica delle reazioni chimiche ha come obiettivi principali quelli di stabilire:

- la direzione spontanea di una reazione
- le rispettive quantità di reagenti e prodotti all'equilibrio
- l'influenza delle condizioni ambientali come p e T su spontaneità e equilibrio

4.2.1 Definizione del sistema

La situazione di riferimento, che corrisponde alla pratica normale di laboratorio, è quella di un **sistema chiuso** a $p, T = \text{cost}$. Il potenziale termodinamico appropriato è $G = G(T, p, \mathbf{n})$.

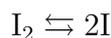
Nello stato termodinamico (di equilibrio) abbiamo

$$\begin{cases} dp & = 0 \\ dT & = 0 \\ \text{flusso di materia} & = 0 \end{cases}$$

Si noterà che per esprimere la condizione che il sistema è chiuso (rispetto al trasferimento di massa) *non* abbiamo indicato $d\mathbf{n} = \mathbf{0}$. È evidente, infatti, che anche se non c'è passaggio di materia tra sistema e ambiente, all'interno del sistema le moli dei singoli componenti, n_i , variano. Non è neanche vero che il *numero totale* di moli è costante, perché in generale n_p moli di reagenti si trasformano in $n_r \neq n_p$ moli di prodotti.

Esempio: reazione di dissociazione dello iodio molecolare

Consideriamo la reazione di dissociazione dello iodio ad alta temperatura:



Durante lo svolgersi della reazione, la quantità totale di materia del sistema rimane la stessa, ma la distribuzione di questa all'interno del sistema varia e non è direttamente controllata dall'ambiente; in particolare, variano i numeri di moli n_{I_2} (di I_2) e n_{I} (di I).

Dunque n_{I_2} e n_{I} rappresentano variabili interne; anzi, **una variabile interna del sistema**, perché sono legati tra loro dalla condizione di chiusura: se x moli di I_2 reagiscono, si creano $2x$ moli di I , e viceversa, ovvero

$$\Delta n_{\text{I}} = -2\Delta n_{\text{I}_2}$$

In sostanza: le molecole della specie chimica "i" formano un **sottosistema** caratterizzato dalle variabili (T, p, n_i) , come avviene per una sostanza pura ripartita in due fasi (v. sez. 2.5.1); le quantità $\{n_i\}$ sono dipendenti le une dalle altre a meno di un unico grado di libertà, il "grado di avanzamento" della reazione², che costituisce un **vincolo interno** al sistema totale.

Nelle condizioni date, al sottosistema i corrisponde una $G_i = G_i(T, p, n_i)$ che, a parità di T e p , dipende da n_i , con

$$G_{\text{sistema}} = \sum_i G_i = \sum_i n_i \mu_i$$

Si noti che -a differenza della sostanza pura distribuita in più fasi, ma analogamente alle miscele- in questo caso il potenziale chimico del componente i

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

² "extent of reaction", in inglese

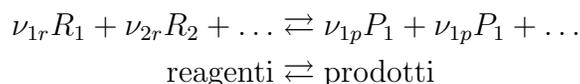
è una grandezza molare parziale, e come tale *dipende* dalle $\{n_i\}$

È rispetto alla variabile interna citata sopra che il G totale è minimo all'equilibrio.

4.2.2 Spontaneità e equilibrio

Per analizzare la direzione spontanea e le condizioni di equilibrio di una reazione, date le condizioni (T, p, \mathbf{n}) , è necessario esprimere la variazione di G del sistema totale rispetto alla variabile interna.

Consideriamo una generica reazione



dove R e P indicano i composti reagenti e prodotti, e ν sono i relativi coefficienti stechiometrici nell'equazione chimica.

Se una quantità molare minima unitaria $d\xi$ passa dai reagenti ai prodotti, le variazioni molari dn_i di ciascuna specie i secondo la stechiometria sono

$$\begin{cases} dn_p = \nu_p d\xi & \text{per i prodotti} \\ dn_r = -\nu_r d\xi & \text{per i reagenti} \end{cases}$$

e la variazione totale di moli è

$$\sum_{\text{prodotti}} \nu_p d\xi - \sum_{\text{reagenti}} \nu_r d\xi$$

La variazione di G totale sarà

$$\delta G = \sum dG_i$$

(notare che mentre la variazione di G non è un differenziale esatto, perché G non dipende esplicitamente dalla variabile **interna** ξ , le singole variazioni dG_i lo sono)

$$\begin{aligned} \delta G &= \sum dG_i = \sum \mu_i dn_i \\ &= \sum_{\text{prodotti}} \mu_p (\nu_p d\xi) - \sum_{\text{reagenti}} \mu_r (\nu_r d\xi) \\ &= \left(\sum_{\text{prodotti}} \mu_p \nu_p - \sum_{\text{reagenti}} \mu_r \nu_r \right) d\xi \\ &= \Delta_r G \cdot d\xi \end{aligned}$$

con $\Delta_r G \equiv \sum_{\text{prodotti}} \mu_p \nu_p - \sum_{\text{reagenti}} \mu_r \nu_r$, ovvero la somma algebrica dei potenziali chimici dei componenti, ciascuno prefissato dal proprio coefficiente stechiometrico ν_i con il segno negativo se reagente, positivo se prodotto.

Riassumendo, abbiamo

$$\delta G = \Delta_r G \cdot d\xi$$

$$\Delta_r G = \sum_{\text{prodotti}} \mu_p \nu_p - \sum_{\text{reagenti}} \mu_r \nu_r$$

La reazione procede nel senso indicato, reagenti \rightarrow prodotti, cioè $d\xi > 0$, se e solo se $\Delta_r G < 0$ in modo tale che $\delta G < 0$ (va verso il minimo); altrimenti procede in senso opposto.

$$\delta G < 0 \implies \begin{cases} d\xi > 0 & \text{se } \Delta_r G < 0 \\ d\xi < 0 & \text{se } \Delta_r G > 0 \end{cases} \quad (4.6)$$

All'equilibrio si deve avere

$$\delta G = 0$$

ovvero, poiché $d\xi$ può avere qualunque valore,

$$\Delta_r G = 0$$

$$\sum_{\text{prodotti}} \mu_p \nu_p = \sum_{\text{reagenti}} \mu_r \nu_r \quad (4.7)$$

ALL'EQUILIBRIO

Il grafico della figura 4.4 mostra schematicamente un possibile cambiamento di G in funzione del procedere della reazione. $\Delta_r G = \frac{\delta G}{d\xi}$ rappresenta la pendenza della curva; la reazione procede verso destra alle composizioni a cui $\Delta_r G < 0$ e verso sinistra alle composizioni a cui $\Delta_r G > 0$, e si ferma in condizioni di equilibrio quando $\Delta_r G = 0$.

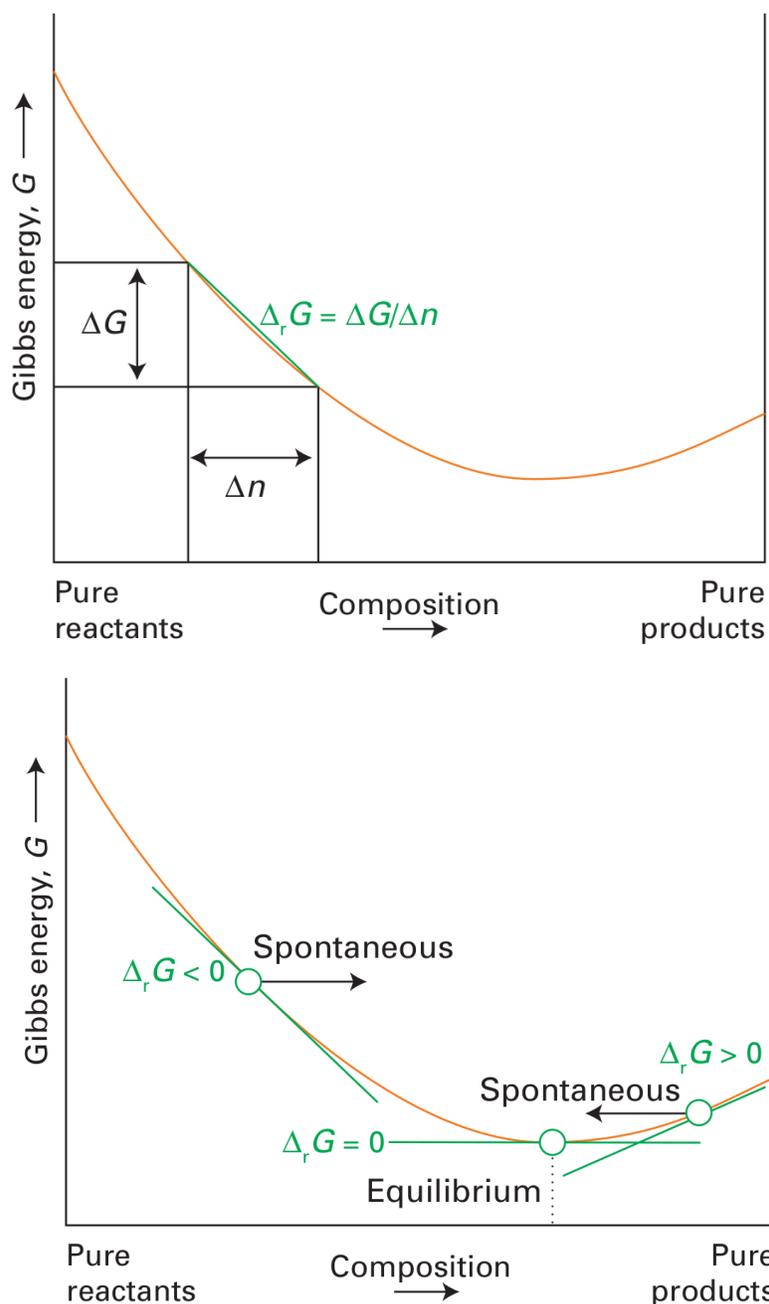


Figura 4.4: Andamento di G in funzione della composizione ($\Delta n \rightarrow d\xi$ del testo)

4.2.3 Dipendenza di $\Delta_r G$ dalla composizione. Costante di equilibrio

Valutiamo più in dettaglio le condizioni di spontaneità ed equilibrio (4.6) e 4.7, considerando la variazione dei μ_i in funzione della composizione della miscela. Se la reazione

avviene in soluzione, per ciascuna componente si ha, nel caso generale (vedi equazione 3.12)

$$\mu_i = \mu_i^\emptyset + RT \ln a_i$$

Qui il simbolo “ \emptyset ” si riferisce ad una sostanza pura nello stato standard, e l’attività a_i per sistemi ideali è definita come segue

<i>sistema</i>		<i>note</i>
soluto in soluzione ideale	$a_i = \frac{[i]}{c^\emptyset}$	$c^\emptyset = \frac{1 \text{ mol}}{\text{dm}^3}$
gas ideale	$a_i = \frac{p_i}{p^\emptyset}$	$p^\emptyset = 1 \text{ bar}$
liquido puro	$a_i = 1$	
solido puro	$a_i = 1$	

Dunque

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_{\text{prodotti}} \mu_p \nu_p - \sum_{\text{reagenti}} \mu_r \nu_r \\ &= \sum_{\text{prodotti}} \nu_p (\mu_p^\emptyset + RT \ln a_p) - \sum_{\text{reagenti}} \nu_r (\mu_r^\emptyset + RT \ln a_r) \\ &= \sum \nu_p \mu_p^\emptyset - \sum \nu_r \mu_r^\emptyset + RT \left(\sum \nu_p \ln a_p - \sum \nu_r \ln a_r \right) \\ &= \Delta_r G^\emptyset + RT \left(\sum \ln a_p^{\nu_p} - \sum \ln a_r^{\nu_r} \right) \end{aligned}$$

o

$$\boxed{\Delta_r G = \Delta_r G^\emptyset + RT \ln Q} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\emptyset &= \sum \nu_p \mu_p^\emptyset - \sum \nu_r \mu_r^\emptyset \\ Q &= \frac{\prod a_p^{\nu_p}}{\prod a_r^{\nu_r}} \end{aligned}$$

Nell’ultima formula $\Delta_r G^\emptyset$ è la **energia libera di Gibbs standard di reazione** e Q è il **quoziente di reazione**; quest’ultimo per esempio per la reazione $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ è

$$Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Quando le attività sono quelle di equilibrio, il quoziente di reazione prende il nome di **costante di equilibrio**

$$K_{eq} = \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{equilibrio}} \quad (4.9)$$

e si ha

$$\Delta_r G = 0$$

e dalla 4.8

$$\boxed{\begin{array}{l} \Delta_r G^\theta = -RT \ln K_{eq} \\ K_{eq} = e^{\left(-\frac{\Delta_r G^\theta}{RT}\right)} \\ \text{ALL'EQUILIBRIO} \end{array}} \quad (4.10)$$

Quest'ultima è l'**equazione termodinamica più importante dell'equilibrio chimico**. Di fatto dice che all'equilibrio il rapporto tra le attività dei prodotti sui reagenti, ognuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico, è costante ed uguale all'opposto della G standard di reazione, $-\Delta_r^\theta G$.

Notiamo che all'equilibrio le attività dei prodotti prevalgono, o la reazione è **spostata verso i prodotti**, se la G standard di reazione è **negativa**; è spostata verso i reagenti se la G standard di reazione è positiva:

$$\boxed{\begin{cases} K > 1 & \text{se } \Delta_r G^\theta < 0 & \text{(esoergonica)} \\ K < 1 & \text{se } \Delta_r G^\theta > 0 & \text{(endoergonica)} \end{cases}}$$

La costante di equilibrio K_{eq} è adimensionale perché è il prodotto di quantità adimensionali, le attività, definite come rapporti tra pressioni (in fase gas) e tra concentrazioni (in soluzione). Anche per reazioni nella fase gas a volte la si esprime in funzione delle concentrazioni, usando il rapporto $\frac{[i]}{c^\theta}$ al posto di $\frac{p_i}{p^\theta}$. Considerando che per tutte le concentrazioni (in un gas ideale)

$$[i] = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

si ricava facilmente³ che la K in funzione delle concentrazioni, K_c , è data da

$$K_c = \left(\frac{p^\theta}{c^\theta RT}\right)^{\Delta\nu} K_{eq}$$

con

$$\Delta\nu = \sum_{\text{prodotti}} \nu_p - \sum_{\text{reagenti}} \nu_r$$

4.2.4 Dipendenza dell'equilibrio dalla temperatura

La composizione di una miscela di prodotti e reagenti all'equilibrio dipende dalla temperatura in due modi:

³v. ad es. Atkins and DePaula [2010], "The description of equilibrium", p. 219

1. $\Delta_r G^\theta$ varia con la temperatura;
2. K_{eq} dipende esplicitamente dalla T :

$$K_{eq} = e^{\left(-\frac{\Delta_r G^\theta}{RT}\right)}$$

Consideriamo il primo modo. Se si scompone $\Delta_r G^\theta$ nei contributi entalpico ed entropico (vedi 2.3.10)

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta \quad (4.11)$$

si vede che non necessariamente una reazione **esotermica** ($\Delta_r H^\theta < 0$) è anche **esoergonica (spontanea)**; l'esatto bilancio dipende anche dal segno e dal valore del termine $-T \Delta_r S^\theta$.

In generale, sia $\Delta_r H^\theta$ che $\Delta_r S^\theta$ dipendono dalla temperatura. Ad esempio, abbiamo visto più sopra 4.5 che $\Delta_r H^\theta$ può variare con la temperatura se la differenza di capacità termica tra reagenti e prodotti è significativa; analogamente si può dire di $\Delta_r S^\theta$.

Tuttavia, se si ammette che in un certo intervallo di temperatura entrambe le differenze siano circa costanti, la $\Delta_r G^\theta$ dipende linearmente dalla temperatura tramite il termine $-T \Delta_r S^\theta$, ed il suo segno dipende dal segno reciproco di $\Delta_r H^\theta$ e $\Delta_r S^\theta$ e in certi casi dalla temperatura, come riassunto nella tabella 4.3:

$\Delta_r H^\theta$	$\Delta_r S^\theta$	$\Delta_r G^\theta$
< 0	> 0	< 0
< 0	< 0	$\left\{ \begin{array}{l} < 0 \text{ se } T < \frac{\Delta_r H^\theta}{\Delta_r S^\theta} \\ > 0 \text{ se } T > \frac{\Delta_r H^\theta}{\Delta_r S^\theta} \end{array} \right.$
> 0	> 0	$\left\{ \begin{array}{l} < 0 \text{ se } T > \frac{\Delta_r H^\theta}{\Delta_r S^\theta} \\ > 0 \text{ se } T < \frac{\Delta_r H^\theta}{\Delta_r S^\theta} \end{array} \right.$
> 0	< 0	> 0

Tabella 4.3: segno di $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$ in funzione del segno di $\Delta_r H^\theta$ e di $\Delta_r S^\theta$, e del valore della temperatura. In verde i casi in cui $\Delta_r G^\theta < 0$

Ad esempio, si vede che **una reazione endotermica può essere spontanea se $\Delta S > 0$ e $T > \frac{\Delta_r H^\theta}{\Delta_r S^\theta}$** . Il grafico di questa condizione è riportato nella figura seguente (4.5).

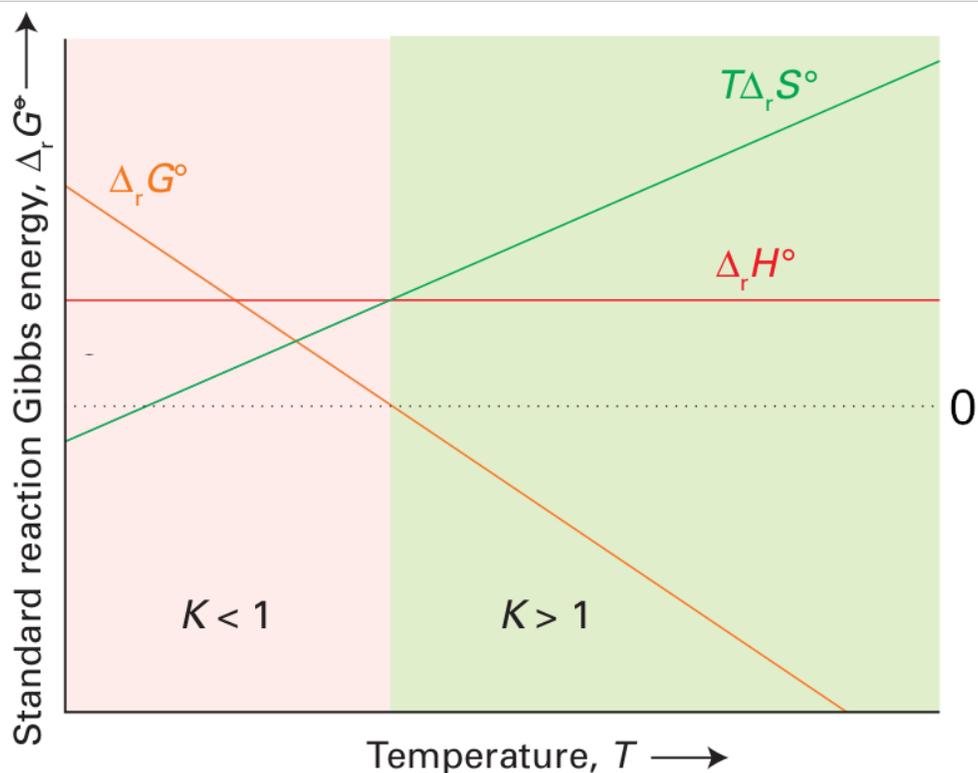


Figura 4.5: Una reazione endotermica ($\Delta_r H^\theta > 0$) con $\Delta_r S^\theta > 0$ può avere $K > 1$ a temperature abbastanza alte (tali che $T\Delta_r S^\theta > \Delta_r H^\theta$)

Inoltre, le abbondanze relative di reagenti e prodotti variano con la T in quanto la costante di equilibrio, come accennato sopra, dipende **esplicitamente** dalla temperatura tramite la

$$K_{eq} = e^{\left(-\frac{\Delta_r G^\theta}{RT}\right)}$$

Questa dipendenza si verifica anche se $\Delta_r G^\theta$ è costante. Per avere un'idea di come il valore della G di reazione influenzi l'andamento di K_{eq} si può fare riferimento ad un grafico della funzione $f(x) = e^{-\frac{c}{x}}$ per diversi valori del parametro c (in figura 4.6)

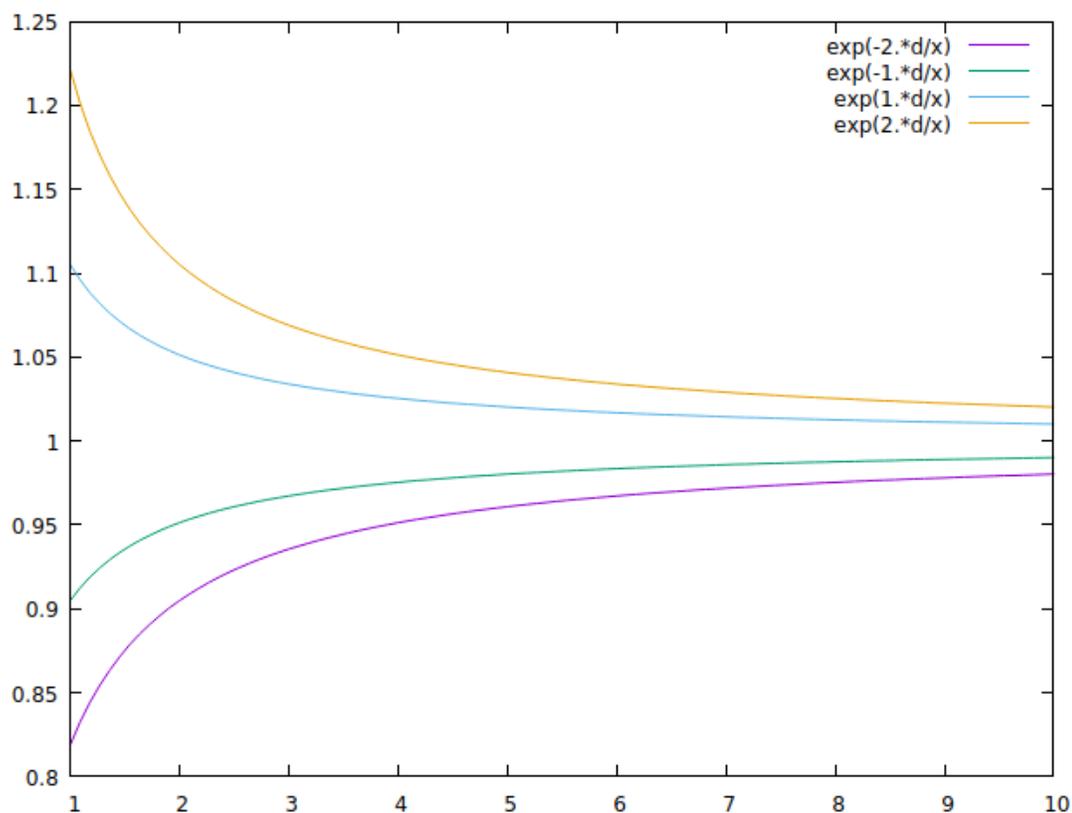


Figura 4.6: andamento della funzione $f(x) = e^{-\frac{c}{x}}$ per diversi valori del parametro c

Si vede che la costante di equilibrio tende comunque a 1 per valori alti di temperatura, sia che c sia positivo sia che c sia negativo

$$\lim_{x \rightarrow \infty} e^{-\frac{c}{x}} = 1$$

e che la velocità con cui si raggiunge questo limite è maggiore per $|c|$ minori.

Se si scrive la (4.10) scomponendo la $\Delta_r G^\theta$ (v. (4.11))

$$\begin{aligned} -\ln K_{eq}(T) &= \frac{\Delta_r G^\theta}{RT} \\ &= \frac{\Delta_r H^\theta}{RT} - \frac{\Delta_r S^\theta}{R} \end{aligned}$$

ed ammettendo che sia $\Delta_r H^\theta$ che $\Delta_r S^\theta$ siano costanti, si ricava facilmente la differenza con il valore della costante di equilibrio ad una diversa temperatura T'

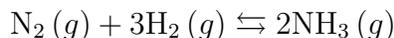
$$\boxed{\ln K_{eq}(T') - \ln K_{eq}(T) = \frac{\Delta_r H^\theta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)}$$

formula che è comunemente nota con il nome di **equazione di van 't Hoff**.

4.2.5 Dipendenza dell'equilibrio dalla pressione

La pressione dell'ambiente può avere un effetto sull'equilibrio quando tra reagenti e prodotti sono presenti dei gas⁴. Anche se moderati cambiamenti di p non influenzano il valore della costante di equilibrio in sé, l'effetto può manifestarsi sulle *frazioni molari* di equilibrio di reagenti e prodotti, e quindi sulla resa della reazione.

Consideriamo ad esempio la reazione di formazione dell'ammoniaca⁵



la cui costante di equilibrio è

$$\begin{aligned} K_{eq} &= \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\theta)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\theta)(p_{\text{H}_2}/p^\theta)^3} \\ &= \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2}p_{\text{H}_2}^3} \cdot (p^\theta)^2 \\ &= \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2}x_{\text{H}_2}^3} \cdot \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{-2} \end{aligned}$$

dove abbiamo espresso le pressioni parziali dei gas come

$$p_i = x_i p$$

Se definiamo K_x come il rapporto pesato delle frazioni molari di reagenti e prodotti l'ultima equazione può essere scritta

$$\begin{aligned} K_{eq} &= K_x \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{-2} \\ K_x &= K_{eq} / \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{-2} \end{aligned}$$

È evidente che K_x misura la resa della reazione in termini di moli di prodotto rispetto al reagente. Vediamo quindi che in questo caso essa risulta dalla K_{eq} , che abbiamo assunto costante, moltiplicata per la pressione totale al quadrato; dunque *aumenta con la pressione totale*.

Questa situazione si presenta in tutte le reazioni in cui il numero di molecole di prodotti *gassosi* è minore di quello delle molecole di reagenti *gassosi*; l'inverso avviene se la reazione produce più molecole di gas di quante ne consuma. Si può dire che **un aumento di pressione sposta l'equilibrio verso il lato della reazione dove ci sono meno molecole di gas**.

⁴Cfr. la differenza tra ΔH e ΔU standard, equazione (4.1) e discussione relativa

⁵vedi Atkins and DePaula, 2010, sez. 6.3

Generalizzando al caso di una reazione in cui $\Delta\nu_g$ è la differenza tra i coefficienti stechiometrici di *prodotti e reagenti presenti allo stato gassoso* abbiamo:

$$K_{eq} = K_x \left(\frac{p}{p^\theta} \right)^{\Delta\nu_g}$$

$$K_x = \frac{\prod x_p^{\nu_p}}{\prod x_r^{\nu_r}}$$

4.2.6 Energia libera di Gibbs standard di formazione

L'energia libera G di reazione $\Delta_r G^\theta$ si può calcolare a partire da valori noti o calcolati di $\Delta_r H^\theta$ e $\Delta_r S^\theta$ usando la 4.11. È possibile anche ottenere questi valori a temperatura diversa da quella tabulata, sfruttando le relazioni (4.5) e (2.39).

Tuttavia, analogamente a come si è fatto per $\Delta_r H^\theta$ (sezione 4.1.5), può rivelarsi pratico costruire $\Delta_r G^\theta$ a partire da energie libere G di formazione tabulate; ricordiamo che

L'energia libera di Gibbs standard di formazione $\Delta_f G^\theta$ di un composto chimico alla temperatura T è la differenza tra la G del composto a $p = 1 \text{ bar}$ e la G degli elementi al loro stato più stabile a $p = 1 \text{ bar}$ e alla stessa T .

Combinando le $\Delta_f G^\theta$ dei composti coinvolti in una reazione si può ottenere il $\Delta_r G^\theta$ a quella temperatura.

In ogni caso la $\Delta_f G^\theta$ di un composto ha un significato in sé perché indica la stabilità di quel composto rispetto agli elementi nello stato di riferimento. Un composto esoergonico è stabile mentre uno endoergonico è instabile rispetto alla decomposizione negli elementi costituenti.

Le tabelle di riferimento, in genere, riportano il valore di $\Delta_f G^\theta$ e $\Delta_f H^\theta$ a $T = 298.15$ per una serie di composti. Il valore dell'entropia non è riportato come entropia di formazione, perché a differenza di quanto accade per G e H esiste un valore assoluto per S , e quindi il $\Delta_r S^\theta$ si può calcolare a partire da quello, S_m^θ . Nella figura è riportato un estratto di tabelle del genere (da Atkins and DePaula, 2013)

Table A3.2 Thermodynamic data for elements and inorganic compounds at 298.15 K

	$M/(\text{g mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_f G^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	$S_m^\ominus/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})^\dagger$
<i>Aluminium (aluminum)</i>				
Al(s)	26.98	0	0	28.33
Al(l)	26.98	+10.56	+720	39.55
Al(g)	26.98	+330.0	+289.4	164.54
Al ³⁺ (g)	26.98	+5483.17		
Al ³⁺ (aq)	26.98	-531	-485	-321.7
Al ₂ O ₃ (s, α)	101.96	-1675.7	-1582.3	50.92
AlCl ₃ (s)	133.24	-704.2	-628.8	110.67

Figura 4.7

In conclusione, avendo a disposizione tabelle di questo tipo per reagenti e prodotti di una reazione è possibile calcolarne il $\Delta_r G^\ominus$, e quindi valutarne la spontaneità, in due modi:

- Sommando i G di formazione, se disponibili, prefissati dal coefficiente stechiometrico:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{prodotti}} \nu_{(p)} \Delta_f G^\ominus_{(p)} - \sum_{\text{reagenti}} \nu_{(r)} \Delta_f G^\ominus_{(r)}$$

- Oppure, se solo i $\Delta_f H^\ominus$ e gli S_m^\ominus sono disponibili, usando la

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

dove l'entalpia di reazione si ricava da quelle di formazione e l'entropia di reazione dalle entropie assolute:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{prodotti}} \nu_{(p)} \Delta_f H^\ominus_{(p)} - \sum_{\text{reagenti}} \nu_{(r)} \Delta_f H^\ominus_{(r)}$$

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{prodotti}} \nu_{(p)} S_{m(p)}^\ominus - \sum_{\text{reagenti}} \nu_{(r)} S_{m(r)}^\ominus$$

esempio di calcolo di $\Delta_r G^\ominus$ da dati termodinamici tabulati

Ecco un esempio di applicazione della procedura appena descritta per il calcolo di $\Delta_r G^\ominus$ di reazione⁶:

⁶[da LibreTexts, 2023]

N.B. Attenzione: in tabelle come quella che segue, mentre il $\Delta_f H^\theta$ di un composto è misurato rispetto agli elementi che lo compongono (nello stato di riferimento a quella temperatura, v. sezione 4.1.5) il valore di S_m^θ è misurato rispetto al valore di entropia dello stesso composto a 0 K. Di conseguenza,

$$\Delta_f G^\theta \neq \Delta_f H^\theta - 298.15 \times S_m^\theta$$

cioè, in una riga **non** si può ottenere ΔG della seconda colonna dalla terza e quarta colonna! La relazione che sussiste è invece

$$\Delta_f G^\theta = \Delta_f H^\theta - 298.15 \times \Delta_f S^\theta$$

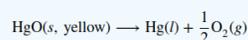
con

$$\Delta_f S^\theta = S_m^\theta - \sum \nu_{(e)} S_{m(e)}^\theta$$

e = elementi costituenti il composto, nello stato di riferimento

✓ Example 7.4.1: Calculation of ΔG_{298}°

Consider the decomposition of yellow mercury(II) oxide.



Calculate the standard free energy change at room temperature, ΔG_{298}° , using (a) standard free energies of formation and (b) standard enthalpies of formation and standard entropies. Do the results indicate the reaction to be spontaneous or nonspontaneous under standard conditions? The required data are available in [Table T1](#).

Solution

The required data are available in [Table T1](#) and are shown here.

Compound	ΔG_f° (kJ/mol)	ΔH_f° (kJ/mol)	S_{298}° (J/K-mol)
HgO (s, yellow)	-58.43	-90.46	71.13
Hg(l)	0	0	75.9
O ₂ (g)	0	0	205.2

(a) Using free energies of formation:

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^{\circ} &= \sum \nu G_{298}^{\circ}(\text{products}) - \sum \nu \Delta G_{298}^{\circ}(\text{reactants}) \\ &= \left[1 \Delta G_{298}^{\circ} \text{Hg}(l) + \frac{1}{2} \Delta G_{298}^{\circ} \text{O}_2(g) \right] - 1 \Delta G_{298}^{\circ} \text{HgO}(s, \text{yellow}) \\ &= \left[1 \text{ mol}(0 \text{ kJ/mol}) + \frac{1}{2} \text{ mol}(0 \text{ kJ/mol}) \right] - 1 \text{ mol}(-58.43 \text{ kJ/mol}) = 58.43 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

(b) Using enthalpies and entropies of formation:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^{\circ} &= \sum \nu \Delta H_{298}^{\circ}(\text{products}) - \sum \nu \Delta H_{298}^{\circ}(\text{reactants}) \\ &= \left[1 \Delta H_{298}^{\circ} \text{Hg}(l) + \frac{1}{2} \Delta H_{298}^{\circ} \text{O}_2(g) \right] - 1 \Delta H_{298}^{\circ} \text{HgO}(s, \text{yellow}) \\ &= \left[1 \text{ mol}(0 \text{ kJ/mol}) + \frac{1}{2} \text{ mol}(0 \text{ kJ/mol}) \right] - 1 \text{ mol}(-90.46 \text{ kJ/mol}) = 90.46 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S_{298}^{\circ} &= \sum \nu \Delta S_{298}^{\circ}(\text{products}) - \sum \nu \Delta S_{298}^{\circ}(\text{reactants}) \\ &= \left[1 \Delta S_{298}^{\circ} \text{Hg}(l) + \frac{1}{2} \Delta S_{298}^{\circ} \text{O}_2(g) \right] - 1 \Delta S_{298}^{\circ} \text{HgO}(s, \text{yellow}) \\ &= \left[1 \text{ mol}(75.9 \text{ J/mol K}) + \frac{1}{2} \text{ mol}(205.2 \text{ J/mol K}) \right] - 1 \text{ mol}(71.13 \text{ J/mol K}) = 107.4 \text{ J/mol K}\end{aligned}$$

Now use these values in Equation 7.4.3 to get ΔG° :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = 90.46 \text{ kJ} - 298.15 \text{ K} \times 107.4 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}$$

$$\Delta G^{\circ} = (90.46 - 32.01) \text{ kJ/mol} = 58.45 \text{ kJ/mol}$$

Both ways to calculate the standard free energy change at 25 °C give the same numerical value (to three significant figures), and both predict that the process is nonspontaneous (not spontaneous) at room temperature (since $\Delta G^{\circ} > 0$).

4.2.7 Equilibrio chimico: riassunto

$$\Delta_r G = \sum_{\text{prodotti}} \mu_p \nu_p - \sum_{\text{reagenti}} \mu_r \nu_r$$

- Se $\Delta_r G < 0$ la reazione procede dai reagenti ai prodotti, al contrario se $\Delta_r G > 0$
- All'equilibrio $\Delta_r G = 0$
- $\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q$ con $Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$ per la reazione $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
- Attività a_i :

sistema		note
soluto in soluzione ideale	$a_i = \frac{[i]}{c^\theta}$	$c^\theta = \frac{1 \text{ mol}}{\text{dm}^3}$
gas ideale	$a_i = \frac{p_i}{p^\theta}$	$p^\theta = 1 \text{ bar}$
liquido puro	$a_i = 1$	
solido puro	$a_i = 1$	

- All'equilibrio $\Delta_r G^\theta = -RT \ln K_{eq}$
- Dipendenza dalla temperatura:

1. $K_{eq} = e\left(-\frac{\Delta_r G^\theta}{RT}\right)$
2. $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$

$\Delta_r H^\theta$	$\Delta_r S^\theta$	$\Delta_r G^\theta$
< 0	> 0	< 0
< 0	< 0	$\left\{ \begin{array}{l} < 0 \text{ se } T < \frac{\Delta_r H^\theta}{\Delta_r S^\theta} \\ > 0 \text{ se } T > \frac{\Delta_r H^\theta}{\Delta_r S^\theta} \end{array} \right.$
> 0	> 0	$\left\{ \begin{array}{l} < 0 \text{ se } T > \frac{\Delta_r H^\theta}{\Delta_r S^\theta} \\ > 0 \text{ se } T < \frac{\Delta_r H^\theta}{\Delta_r S^\theta} \end{array} \right.$
> 0	< 0	> 0

- Costante di equilibrio a diverse temperature (**equazione di van 't Hoff**):
 $\ln K_{eq}(T') - \ln K_{eq}(T) \approx \frac{\Delta_r H^\theta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$ se $\Delta_r H^\theta, \Delta_r S^\theta \approx \text{cost}$
- Energia libera di Gibbs di reazione si può ottenere da energia libera di Gibbs di formazione:

$$\Delta_r G^\theta = \sum_{\text{prodotti}} \nu_{(p)} \Delta_f G^\theta_{(p)} - \sum_{\text{reagenti}} \nu_{(r)} \Delta_f G^\theta_{(r)}$$

- **Energia libera di Gibbs standard di formazione** $\Delta_f G^\theta$ di un composto chimico alla temperatura T è la differenza tra la G del composto a $p = 1 \text{ bar}$ e la G degli elementi al loro stato più stabile a $p = 1 \text{ bar}$ e alla stessa T

Bibliografia

- P. Atkins and J. de Paula. *Elements of Physical Chemistry*. OUP Oxford, fifth edition, 2009. ISBN 9780199226726. URL <https://books.google.it/books?id=oz6JPwAACAAJ>.
- P Atkins and J DePaula. Physical chemistry, 2010.
- Peter Atkins and Julio DePaula. *Elements of physical chemistry*. Oxford University Press, USA, sixth edition, 2013.
- H. B. Callen. *Thermodynamics: an introduction to the physical theories of equilibrium*. Wiley, 1960.
- H. B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics*. Wiley, 1985. ISBN 0-471-86256-8.
- Constantin Carathéodory. Untersuchungen über die grundlagen der thermodynamik. *Mathematische Annalen*, 67(3):355–386, 1909.
- D. Chandler. *Introduction to modern statistical mechanics*. Oxford University Press, New York, 1987. ISBN 0-19-504277-8.
- Chung (Peter) Chieh and Albert Censullo. The clausius-clapeyron equation, 2024. URL [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Phase_Transitions/Clausius-Clapeyron_Equation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Phase_Transitions/Clausius-Clapeyron_Equation).
- Wikimedia Commons. Main page — wikimedia commons, the free media repository, 2024. URL https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=Main_Page&oldid=944327473. [Online; accessed 18-October-2024].
- H. DeVoe. *Thermodynamics and Chemistry*. Number pt. 48 in Thermodynamics and Chemistry. Prentice Hall, 2001. ISBN 9780023287411.
- Enciclopedia Italiana Treccani. voce: Termodinamica.

- H. Gould and J. Tobochnik. *Statistical and Thermal Physics: With Computer Applications*. Princeton University Press, 2010. ISBN 9780691137445. URL <http://stp.clarku.edu/notes>.
- Walter T Grandy. *Entropy and the time evolution of macroscopic systems*, volume 10. Oxford University Press, 2008.
- M. Gruebele. Advanced thermodynamics, 2023. URL [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Thermodynamics/Advanced_Thermodynamics](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Thermodynamics/Advanced_Thermodynamics).
- C.S. Helrich. *Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. ISBN 9783540854173.
- Judith Herzfeld. The necessity of entropy: The macroscopic argument, the microscopic response, and some practical consequences (herzfeld), 2024. URL [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/The_Necessity_of_Entropy:_The_Macroscopic_Argument_The_Microscopic_Response_and_Some_Practical_Consequences_\(Herzfeld\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/The_Necessity_of_Entropy:_The_Macroscopic_Argument_The_Microscopic_Response_and_Some_Practical_Consequences_(Herzfeld)).
- James J Kelly. Review of thermodynamics, from statistical physics using mathematica, 2002. URL <https://www.physics.umd.edu/courses/Phys603/kelly/Notes/ReviewThermodynamics.pdf>. [Online; accessed 19-November-2024].
- Ernö Keszei. *Chemical thermodynamics: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2013.
- Jan T Knuiman, Peter A Barneveld, and Nicolaas AM Besseling. On the relation between the fundamental equation of thermodynamics and the energy balance equation in the context of closed and open systems. *Journal of Chemical Education*, 89(8):968–972, 2012.
- Frank L Lambert. Disorder—a cracked crutch for supporting entropy discussions. *Journal of Chemical Education*, 79(2):187, 2002.
- LibreTexts. 7.4: Standard gibbs energy change, 2023. URL https://chem.libretexts.org/Courses/Mount_Royal_University/Chem_1202/Unit_7%3A_Principles_of_Thermodynamics/7.4%3A_Standard_Gibbs_Energy_Change%2C_%CE%94G%C2%B0.
- Ian Mills et al. *Quantities, units and symbols in physical chemistry/prepared for publication by Ian Mills...[et al.]*. Oxford; Boston: Blackwell Science; Boca Raton, Fla.: CRC Press [distributor],, 1993.

- OpenStax. University physics volume 2, 2024. URL <https://openstax.org/books/university-physics-volume-2/pages/3-6-adiabatic-processes-for-an-ideal-gas>.
- Roberto Peverati. The live textbook of physical chemistry, 2024. URL [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/The_Live_Textbook_of_Physical_Chemistry_\(Peverati\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/The_Live_Textbook_of_Physical_Chemistry_(Peverati)).
- William C Reynolds and Piero Colonna. *Thermodynamics, fundamentals and engineering applications*. Cambridge University Press, 2018.
- Science-Ready. Introduction to equilibria, 2024. URL <https://scienceready.com.au/pages/introduction-to-equilibria>.
- G.F. Signorini. L'entropia e' disordine?, 2005. URL <http://www1.chim.unifi.it/u/signo/did/etc/entropia/entropia.pdf>.
- G.F. Signorini. L'entropia e' disordine?, 2024. URL http://www1.chim.unifi.it/u/signo/did/etc/entropia/pgalileo-2024/entropia_ne_disordine.pdf.
- StackExchange. Plotting a pv diagram for free expansion, 2024. URL <https://physics.stackexchange.com/questions/361998/plotting-a-pv-diagram-for-free-expansion-why-is-it-undefined>.
- Daniel F Styer. Insight into entropy. *American Journal of Physics*, 68(12):1090–1096, 2000.
- Robert Swendsen. *An introduction to statistical mechanics and thermodynamics*. Oxford University Press, USA, 2012.
- UniversityofTexas. Chemistry 301, 2024. URL <https://ch301.cm.utexas.edu/thermo/index.php#second-law/microstates-boltzmann.html>.