

Abbiamo visto che i processi spontanei avvengono quando il sistema, interagendo con un ambiente che tecnicamente o dinamicamente lo allontana dall'equilibrio, evolve in modo che l'energia complessiva del « suo universo » non varia ma in direzione tale da non diminuire l'entropia totale. Questo è formalizzato con le funzioni di stato U e S : $\Delta U = 0$ e $\Delta S \geq 0$ per un sistema isolato (il suo universo).

Il processo prosegue fin tanto che S raggiunge il massimo valore avendo mantenuto invariato il contenuto energetico.

Quando si considerano gli scambi di energia interni all'universo termodinamico, ovvero le interazioni $[Q, W]$ tra sistema e ambiente, la situazione può complicarsi perché separatamente U può variare e S diminuire, come già visto.

In meccanica si era visto che, in caso di forze conservative, si può studiare l'evoluzione di un sistema fuori equilibrio in termini di una funzione "potenziale" che assume le condizioni di equilibrio quando è al suo valore minimo (eventualmente locale).

Anche nella termodinamica è possibile una costruzione analoga introducendo delle funzioni di stato che misurano con le loro variazioni i bilanci energetici nei vari processi fissandone la direzione spontanea di evoluzione (come già fa l'entropia per l'universo termodinamico). Lo scopo di queste nuove funzioni - che si chiamano "potenziali termodinamici" - è di permettere lo studio dell'evoluzione fuori equilibrio del sistema in quanto tale, senza dover includere esplicitamente l'ambiente esterno al sistema.

Il II principio "limita" la disponibilità di un sistema di convertire la sua energia in lavoro e di questo si occupano i potenziali della termodinamica.

Punto di partenza: I principio della termodinamica nella forma standard differenziale per un sistema P-V:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV$$

Se $V = \text{costante}$ il calore è pari alla variazione di energia interna,

$$\delta Q_{V=\text{cost}} = dU \iff Q_{V=\text{cost}} = \Delta U$$

e anche $d(PV) = PdV + VdP \Rightarrow \delta Q = dU + d(PV) - VdP$

ovvero
$$\delta Q = d(U + PV) - VdP.$$

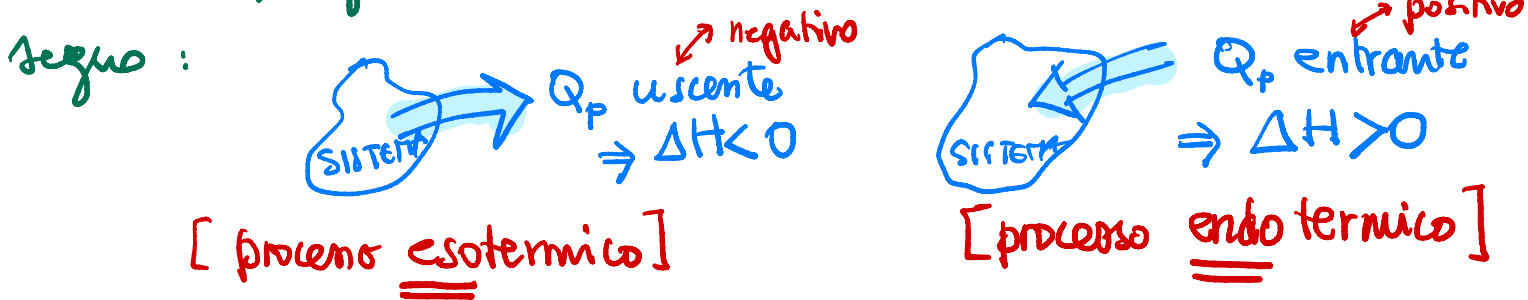
Si definisce la funzione di stato $H \equiv U + PV$ (in joule nel S.I.)

tale che
$$\delta Q = dH - VdP$$

per cui, se il processo avviene a pressione costante, H misura il calore scambiato:

$$\delta Q_{P=\text{cost}} = dH \iff Q_{P=\text{cost}} = \Delta H.$$

H si chiama entalpia del sistema, funzione di stato estensiva, definita a meno di una costante additiva, con



Il processo che produce calore vede una diminuzione di H (e viceversa).

Notare che se si studiano sistemi non gassosi (fluidi o solidi) allora $V \approx \text{costante} \Rightarrow Q_p \approx Q_v \approx \Delta U \approx \Delta H.$

ci interessiamo a un sistema termodinamico che è in un ambiente con il quale interagisce: lo fa "poco", oppure per un intervallo di tempo sufficientemente breve di modo da non far cambiare all'ambiente la SUA temperatura in modo apprezzabile. Ovviamente il sistema, interagendo, può cambiare il suo stato e dunque, per esempio, la sua temperatura che (fuori equilibrio) sarà differente da quella dell'ambiente. In altre parole, qui l'ambiente è un termostato T_{AMB} .

Scriviamo il II principio in questa forma:

$$0 \leq dS_{univ} = dS_{SIST} + dS_{AMB} = dS_{SIST} + \frac{\delta Q_{AMB}^{REV}}{T_{AMB}}$$

e poniamo $\delta Q_{AMB}^{REV} = -\delta Q_{SIST}^{REV} \Rightarrow dS_{SIST} - \delta Q_{SIST}^{REV}/T_{AMB} \geq 0$

o anche $T_{AMB} dS_{SIST} - \delta Q_{SIST}^{REV} \geq 0$ che è in accordo con

la disuguaglianza di Clausius per il sistema, $dS \geq \frac{\delta Q_{SIST}^{REV}}{T_{AMB}}$, per scambi termici con T_{AMB} non necessariamente reversibili.

Adesso scriviamo anche il I principio:

$$\delta Q_{SIST}^{REV} = dU + \delta W$$

e dunque, assieme al II, diventa

$$T_{AMB} dS_{SIST} - (dU + \delta W) \geq 0 \quad \text{con } T_{AMB} \approx \text{costante}$$

$$\Rightarrow d(U - T_{AMB} S_{SIST}) + \delta W \leq 0 \quad \text{che scriviamo usando}$$

una nuova funzione di stato (estensiva, in joule nel SI):

$$F = U - TS \quad (\text{a volte dimostrata con A}):$$

possiamo scrivere, per il nostro processo:

$$dF + \delta W \leq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \delta W \leq -dF, \quad W \leq -\Delta F$$

Ciò nel processo di trasformazione del sistema in contatto con l'ambiente a temperatura costante, si può ottenere un ammontare di lavoro che non può superare la diminuzione di F , ossia

$$W_{\text{MAX}} = -\Delta F \equiv \text{diminuzione di } F.$$

In altri termini, F è una grandezza che diminuisce quando il sistema, interagendo con l'ambiente a temperatura fissata, produce lavoro. La quantità massima di lavoro è ottenuta quando il processo è ideale, reversibile, e vale proprio $-\Delta F$.

F si chiama energia « libera » di Helmholtz.

Se poi supponiamo che il sistema non varia il suo volume e non produce nessun lavoro, ovvero se il sistema è isolato dinamicamente ($W=0$) allora il II principio diventa (sempre nel caso di processi a contatto isoterma con l'ambiente)

$$\Delta F \leq 0$$

Il sistema isolato dinamicamente e fuori equilibrio termico evolve in modo da diminuire la sua energia libera, finché questa - all'equilibrio - raggiunge il suo valore minimo (che è pur sempre un massimo di S_{univ} , ma che è complicato da ottenere perché deve includere l'ambiente!).

Questa proprietà giustifica l'appellativo di POTENZIALE TERMODINAMICO per F .

È interessante estendere questo tipo di analisi dei processi in ambiente a temperatura costante ai casi nei quali anche la pressione del sistema non varia (come è piuttosto frequente in reazioni chimiche).

Il punto di partenza è la disuguaglianza già ricavata:

$$d(U-TS) + \delta W \leq 0 \Leftrightarrow dF + \delta W \leq 0.$$

Prendiamo in considerazione la possibilità che il lavoro prodotto sia il più generale possibile, ovvero che si possa scrivere

$$\delta W = PdV + \delta W_u$$

dove δW_u è il lavoro (elementare) "UTILE", non di tipo PV ma elettrico, chimico, ecc.

Quindi: $0 \geq d(U-TS) + PdV + \delta W_u = d(U-TS+PV) + \delta W_u$

e PV è stato incluso nel differenziale perché $P = \text{costante}$ per ipotesi.

Inventiamo una nuova funzione di stato (estensiva in joule) secondo la definizione

$$G \equiv U - TS + PV = \begin{cases} (U+PV) - TS = H - TS \\ (U-TS) + PV = F + PV \end{cases}$$

G si chiama energia di Gibbs o ENTALPIA LIBERA:

infatti si può scrivere

$$\begin{aligned} F &= U - TS && (U \text{ "diventa libera" con } -TS) \\ G &= H - TS && (H \text{ "diventa libera" con } -TS). \end{aligned}$$

Con questa definizione il II principio della termodinamica si riscrive

$$dG \leq -\delta W_u$$

$$W_u \leq W_u^{\text{MAX}} = -\Delta G$$

ovvero il lavoro "UTILE" (non PV) non può superare la diminuzione della funzione di Gibbs - della entalpia libera (esattamente come il lavoro PV non può superare la diminuzione della funzione di Helmholtz, energia libera).

Il lavoro utile massimo è ottenuto nel processo reversibile ed è proprio pari alla diminuzione di G.

Anche nel caso di questi processi "isotermobarici" omnicorici che in assenza di interazioni non-termiche (lavoro utile nullo, $W_u=0$) allora il II principio è diventato

$$\Delta G \leq 0$$

cioè in un processo con ambiente isotermo e sistema a $P = \text{cost}$ isolato dinamicamente l'evoluzione spontanea è quella diretta al minimo di un potenziale termodinamico (G).

Ricordare che $G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

sistema ↑

↑ sistema

sistema in equilibrio con ambiente

ΔH	ΔS	ΔG	
esot (<0)	>0	<0	→ spontaneo
endot (>0)	>0	?	se T alta → spontaneo
esot (<0)	<0	?	se T bassa → spontaneo
endot (>0)	<0	>0	→ non spontaneo

ΔH e ΔS in generale sono indipendenti.

Restando in tema di processi di interesse chimico-fisico si può parlare dei "passaggi di stato", ovvero di quelle trasformazioni di sostanze pure che ne cambiano lo stato di aggregazione.

Questi processi avvengono a pressione e a temperatura costante e dunque sono particolarmente adatti a una trattazione basata sulle variazioni di potenziali termodinamici.

Nei passaggi di stato (soprattutto quando uno degli stati è gassoso) si assiste a una variazione pronunciata di densità (ovvero di volume per una data quantità di sostanza): la conseguenza è che nel bilancio del I principio c'è un contributo di lavoro PV :

$$Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta H$$

ΔH è la variazione di entalpia per lo specifico cambio di stato e può essere sia positiva (endotermico, come la fusione) che negativa (esotermico, come il congelamento).

Si introduce anche il calore (entalpia) specifico o LATENTE (o molare) per unità di sostanza:

$$Q_{A \rightarrow B} = \Delta H_{AB} \equiv \lambda_{AB} \cdot m, \quad \lambda_{AB} \text{ è il calore latente } A \leftrightarrow B \text{ (kJ/kg o J/mole)}$$

Per esempio per H_2O pura a 1 atm $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_{S \leftrightarrow L} = \pm 333 \text{ kJ/kg} \\ \lambda_{L \leftrightarrow V} = \pm 2270 \text{ kJ/kg} \end{array} \right.$

Si può anche usare l'entropia associata al passaggio di stato perché all'equilibrio $G = \text{costante}$ e dunque

$$0 = \Delta H_{AB} - T_{AB} \Delta S_{AB} \Leftrightarrow \Delta S_{AB} = \Delta H_{AB} / T_{AB} = m \lambda_{AB} / T_{AB}.$$

Per esempio, fusione di 1 kg ghiaccio a 1 atm e 273 K \Rightarrow

$$\Delta S_{SL}^{H_2O} = \frac{1 \text{ kg} \times 333 \text{ kJ/kg}}{273 \text{ K}} \approx 1.2 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} > 0 \text{ (endotermico)}$$

Attenzione: questo ΔS da solo NON assegna la spontaneità del passaggio di stato perché la ΔG dipende anche dalle condizioni ambientali:

dalle
$$\Delta G_{AB} = \Delta H_{AB} - T \cdot \Delta S_{AB} \leq 0$$

All'equilibrio, come già visto, $\Delta G_{AB} = 0 \Rightarrow T = T_{AB} = \frac{\Delta H_{AB}}{\Delta S_{AB}}$.

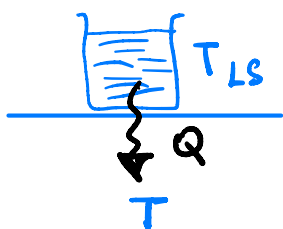
(T_{AB} è la temperatura alla quale avviene il passaggio di stato reversibilmente).

Scrivendo $\Delta H_{AB} = T_{AB} \cdot \Delta S_{AB}$ si ha allora

$$\Delta G_{AB} = \Delta S_{AB} (T_{AB} - T) = \Delta H_{AB} \left(\frac{T_{AB} - T}{T_{AB}} \right)$$

per cui, per il passaggio di stato $A \rightarrow B$, si ha processo spontaneo se $\Delta S_{AB} > 0$ (o $\Delta H_{AB} > 0$, endotermica) quando $T > T_{AB}$ (caso della fusione), oppure se $\Delta S_{AB} < 0$ (o $\Delta H_{AB} < 0$, esotermica) quando $T < T_{AB}$ (caso del congelamento).

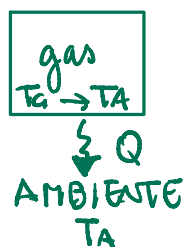
Notare bene: nel congelamento $\Delta S < 0$ (processo esotermico) ma questa è diminuzione di entropia del sistema (acqua), non dell'universo: l'ambiente riceve calore dall'acqua e aumenta la sua entropia e con quella dell'universo:



$$\begin{aligned} \Delta S_{univ} &= \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} = -\frac{m\lambda_{LS}}{T_{LS}} + \frac{Q}{T} = \\ &= m\lambda_{LS} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{LS}} \right) \geq 0 \text{ e } T \leq T_{LS} \end{aligned}$$

Consideriamo come caso di studio il calcolo esplicito della variazione di energia libera di Helmholtz per il raffreddamento spontaneo del gas ideale a volume costante.

Sappiamo quindi che $-\Delta F$ pone un limite superiore al lavoro ottenibile nella trasformazione ovvero, fornisce il valore del lavoro che non è stato possibile ottenere per l'irreversibilità del processo



Il gas è inizialmente a temperatura T_G e si raffredda irreversibilmente a contatto con l'ambiente a temperatura costante $T_A < T_G$

Lo fa cedendo il calore Q_G tale che $Q_G = \Delta U_G = nC_V (T_A - T_G) < 0$

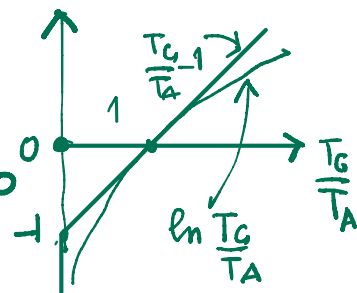
L'entropia del gas diminuisce secondo la $\Delta S_G = nC_V \ln \frac{T_A}{T_G} < 0$
(si usa per calcolare ΔS_G la reversibile a volume costante)

e quella dell'ambiente aumenta di $\Delta S_A = -\frac{Q_G}{T_A} = nC_V \left(\frac{T_G}{T_A} - 1 \right) > 0$

Variatione di entropia dell'universo

$$\Delta S_u = \Delta S_G + \Delta S_A = nC_V \left[\ln \frac{T_A}{T_G} + \frac{T_G}{T_A} - 1 \right]$$

Si come $x - 1 > \ln x$, con $x = \frac{T_G}{T_A}$, allora $\Delta S_u > 0$



Energia libera di Helmholtz $F = U - T_A S$ (riferita all'ambiente)

$$\Rightarrow \Delta F = \Delta U_G - T_A \Delta S_G = Q_G - T_A \cdot nC_V \ln \frac{T_A}{T_G} = -T_A \cdot \Delta S_u$$

Ovvero $-\Delta F = T_A \cdot \Delta S_u$ (lavoro "degradato" o energia non recuperabile per irreversibilità).

Si può rifare tutto con $P = \text{costante}$ usando G al posto di F !