



Le funzioni termodinamiche – 3

Termodinamica - Corso B

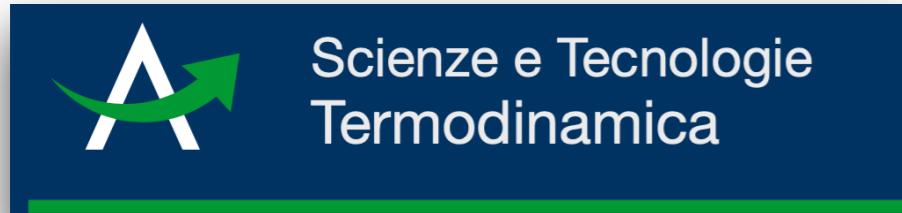
Stefano Olivares

Quantum Technology Lab

Dipartimento di Fisica “Aldo Pontremoli”

Università degli Studi di Milano, Italy

stefano.olivares@unimi.it
<http://users.unimi.it/aqm>



<https://solivarest.ariel.ctu.unimi.it>

Ambiente (T uniforme)

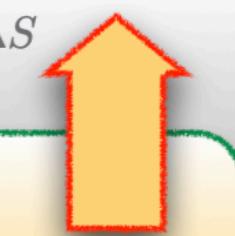
Per un **processo spontaneo**, l'entropia dell'ambiente deve variare almeno di
 $-\Delta S > 0$

$$Q = T\Delta S$$

Esempio:

$$\Delta U \quad \Delta S < 0$$

variazioni di U e S durante un processo



Le funzioni o potenziali termodinamici

Descrizione di un **qualsiasi sistema termodinamico** senza conoscere le specifiche trasformazioni che ha subito in precedenza.

Funzioni di stato

Differenziali esatti

Abbiamo già incontrato due funzioni termodinamiche:

Primo principio
- Energia interna -

Secondo principio
- Entropia -

Le funzioni termodinamiche permettono di **porre in modo sintetico le condizioni del primo e del secondo principio** della termodinamica per i vari processi.



Processi a pressione costante: l'entalpia

Il calore scambiato a **pressione costante** è dunque dato dato:

$$\begin{aligned} Q &= U_B - U_A + p_0(V_B - V_A) \\ &= (U_B + p_0V_B) - (U_A + p_0V_A) \end{aligned}$$

e, poiché U , p e V sono funzioni o parametri di stato, il calore scambiato (a pressione costante) dipende solo dallo stato finale e iniziale.

Abbiamo quindi che tale calore è dato dalla variazione della **funzione di stato**:

$$H = U + pV$$

Entalpia

L'entalpia (letteralmente “scaldare dentro”) è chiamata da Gibbs “funzione calore a pressione costante” e gioca lo stesso ruolo per il calore di reazione in un processo isobaro che giocava l’energia interna per un processo isocoro.



Entalpia e entropia

Per trasformazioni quasi–statiche elementari: $dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = TdS$

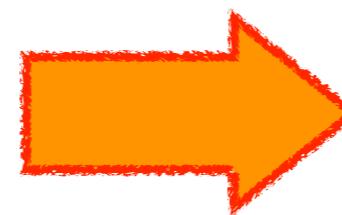
quindi:

$$dH = \underbrace{dU + p dV}_{\delta Q} + Vdp \Rightarrow dH = TdS + Vdp$$

Possiamo quindi scrivere:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$$



Una delle relazioni di Maxwell:

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

*facile
da misurare*

*difficile
da misurare*



L'energia libera di Helmholtz

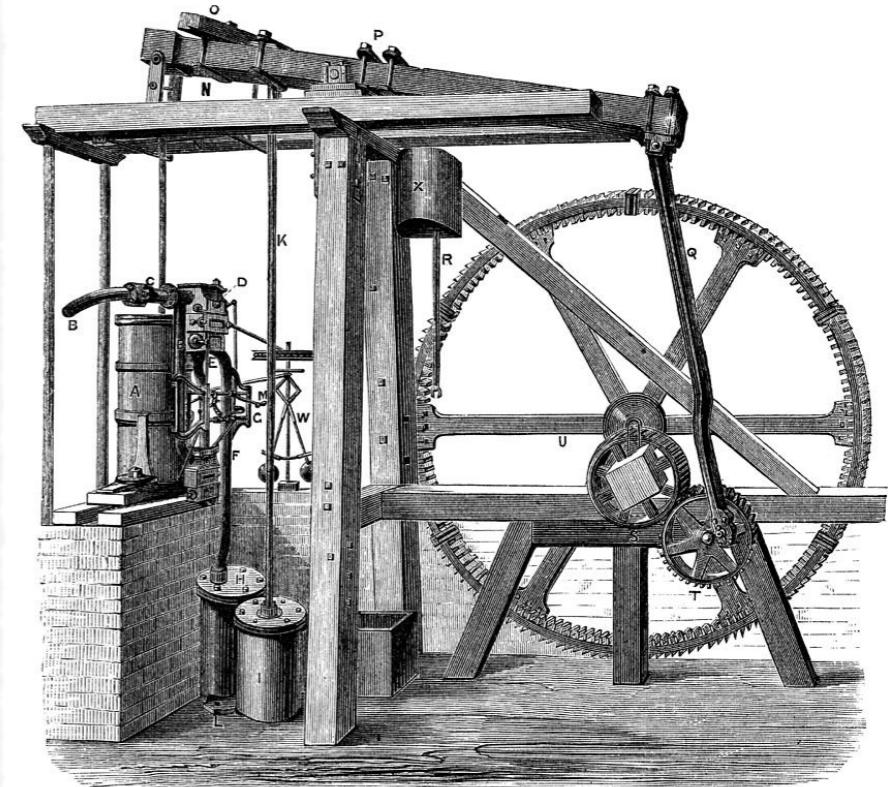
Per i sistemi termodinamici la situazione
è più complicata...

Abbiamo il primo principio:

$$L = -\Delta U + Q$$



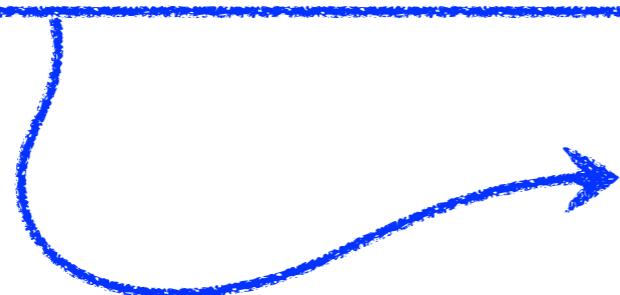
scambio di calore
con l'ambiente



Watt's First Rotary Engine

Quindi possiamo scrivere:

$$L \leq -(U_B - U_A) + T(S_B - S_A)$$



$$L \leq (U_A - TS_A) - (U_B - TS_B)$$



L'energia libera di Helmholtz

Introducendo la funzione termodinamica:

$$F = U - TS$$

Energia libera di Helmholtz

$$(A = U - TS)$$

otteniamo il seguente limite:

$$L \leq -\Delta F$$



Hermann von Helmholtz

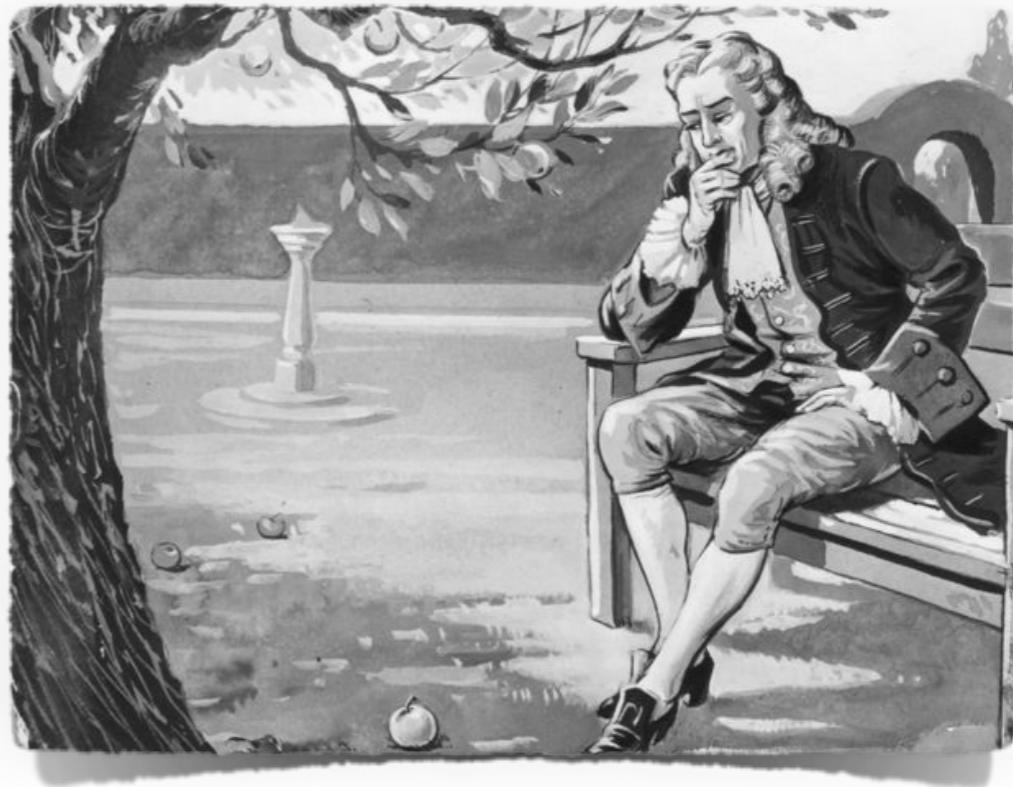
“Se un sistema compie una trasformazione **reversibile** da uno stato A a uno stato B (entrambi a temperatura ambiente), scambiando calore solo con l’ambiente, il **lavoro compiuto (o subito)** è uguale alla **variazione della sua energia libera cambiata di segno**. Se la trasformazione è **irreversibile**, la variazione della sua energia libera cambiata di segno ci dà solo un **limite superiore** per il lavoro.”

L'energia libera di Helmholtz assolve un compito analogo a quello dell'energia potenziale in sistemi meccanici.

L'energia libera di Helmholtz

Per **sistemi puramente meccanici** esiste una relazione semplice tra lavoro e variazione di energia potenziale:

$$L_{\text{mecc.}} = -\Delta U_{\text{mecc.}}$$



Getty Images / Hulton Archive

Ambiente (T uniforme)

Per un *processo spontaneo*, l'entropia dell'ambiente deve variare almeno di

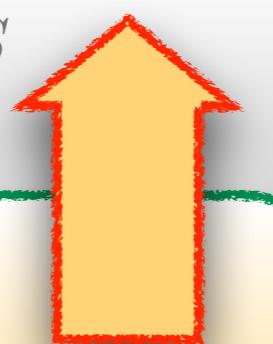
$$-\Delta S > 0$$

$$Q = T\Delta S$$

Esempio:

$$\Delta U \quad \Delta S < 0$$

variazioni di U e S durante un processo



Quindi:

$$\Delta U - T\Delta S \equiv \Delta F$$

energia utilizzabile per compiere lavoro

$$(L \leq -\Delta F = -\Delta U + T\Delta S)$$

reversibile



L'energia libera di Helmholtz

$$F = U - TS$$

Energia libera di Helmholtz

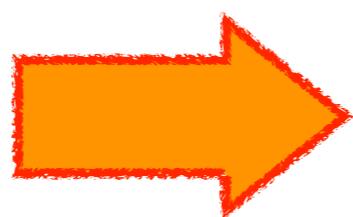
Consideriamo trasformazioni quasi statiche elementari e differenziamo F :

$$dF = -p dV - SdT$$

Possiamo quindi scrivere:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$$



Una delle relazioni di Maxwell:

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

*facile
da misurare*

*difficile
da misurare*



L'energia libera di Gibbs

Molti processi avvengono a **temperatura e pressione costanti**.

Consideriamo una **processo isotermo (T) e isobaro (p)** che fa passare il sistema da uno stato A ad uno B , con **cambiamento di volume da V_A a V_B** .

Il **lavoro compiuto dal sistema** durante la trasformazione è dato da:

$$L = p(V_B - V_A)$$

Dal momento che il processo è anche **isotermo**:

$$L \leq -(U_B - U_A) + T(S_B - S_A) \equiv -\Delta F$$

quindi:

$$\underline{U_B - TS_B + pV_B} \leq \underline{U_A - TS_A + pV_A}$$



L'energia libera di Gibbs

Introducendo la funzione termodinamica:

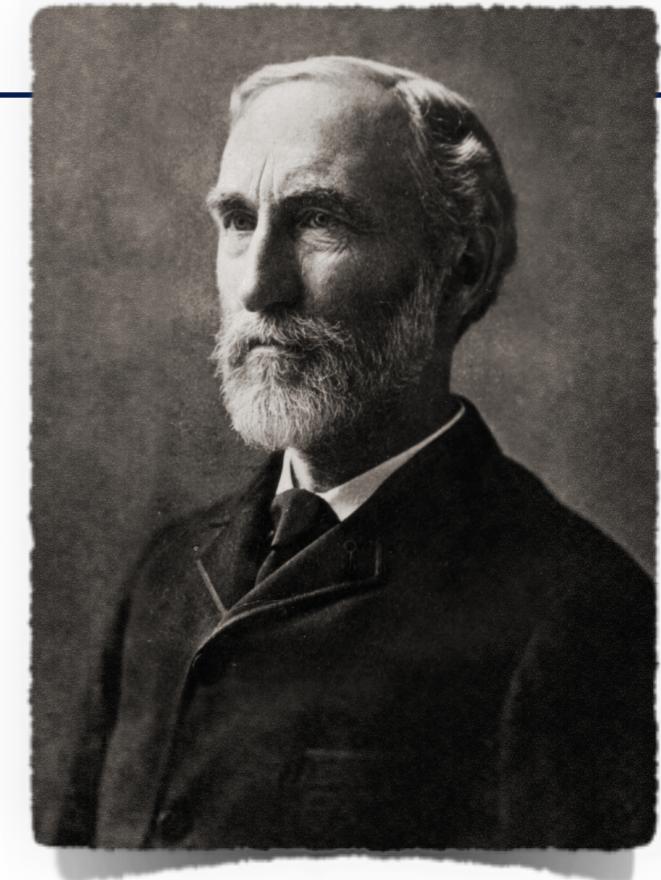
$$G = U - TS + pV$$

Energia libera di Gibbs

$$(G = F + pV)$$

otteniamo la relazione seguente:

$$\Delta G \leq 0$$



Willard Gibbs

Per un sistema termodinamico a contatto con l'ambiente a **temperatura uniforme T** e che si trasforma a **pressione costante** l'energia libera di Gibbs **G** non può aumentare.

Se si mantengono costanti temperatura e pressione, lo stato per cui l'**energia libera di Gibbs è minima** è uno **stato di equilibrio stabile**.



L'energia libera di Gibbs

Introducendo la funzione termodinamica:

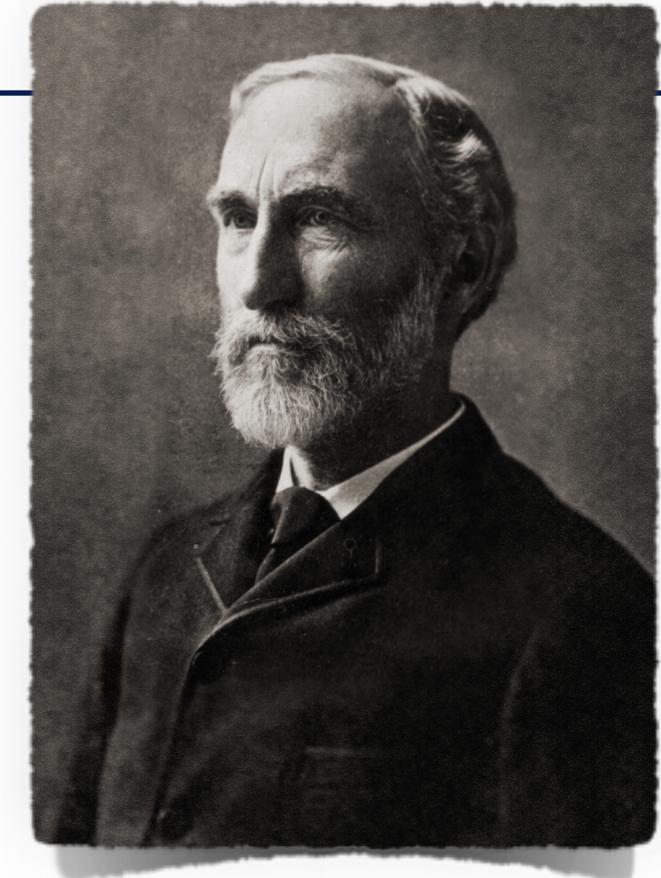
$$G = U - TS + pV$$

Energia libera di Gibbs

$$(G = F + pV)$$

otteniamo la relazione seguente:

$$\Delta G \leq 0$$



Willard Gibbs

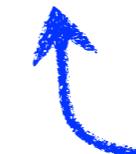
L'**energia libera di Gibbs** è detta anche “**entalpia libera**” per analogia con la definizione dell’entalpia. Infatti:

$$H = U + pV$$



energia interna

$$G = F + pV$$



energia libera
di Helmholtz



L'energia libera di Gibbs

Differenziando G otteniamo:

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

 $T dS \geq \delta Q$

da cui segue:

$$dG \leq \underbrace{dU - \delta Q}_{-\delta L} + p dV - S dT + V dp$$

 lavoro di volume



In generale un sistema può compiere **altri tipi di lavoro meccanico** oltre a quelli legati alla variazione di volume.

Ad esempio, una **pila che si scarica** mette in moto elettroni compiendo un lavoro meccanico (con $dV = 0$) e, se produce prodotti di reazione gassosi, compie lavoro per farli espandere in atmosfera.



L'energia libera di Gibbs

Differenziando G otteniamo:

$$dG \leq -\delta\mathcal{L} - SdT + Vdp$$

$$\delta\mathcal{L} = \delta L - p dV$$

Lavoro elementare globale che esclude il lavoro di volume

Considerando una trasformazione isobara ($dp = 0$) e isotermica ($dT = 0$):

$$dG \leq -\delta\mathcal{L}$$

$$(\Delta G \leq -\mathcal{L})$$

La variazione di energia libera di Gibbs, in questo caso, non supera il lavoro globale compiuto dall'esterno sul sistema, escludendo ogni lavoro di volume.

Esempio. Se consideriamo l'**evaporazione di un liquido**, che avviene a temperatura e pressione costante, si ha **solo lavoro di volume**, quindi, se il processo è reversibile:

$$\delta\mathcal{L} = 0 \quad \Rightarrow \quad dG = 0$$

dunque l'**energia libera di Gibbs** (entalpia libera) è **costante**.



L'energia libera di Gibbs

Torniamo al differenziale per una **trasformazione reversibile**:

$$dG = \underbrace{dU + p dV}_{\delta Q} + Vdp - TdS - SdT \xrightarrow{\text{curved arrow}} TdS = \delta Q$$

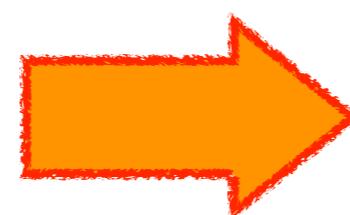
quindi:

$$dG = Vdp - SdT$$

da cui otteniamo:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$



Una delle relazioni di Maxwell:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

*facile
da misurare*

*difficile
da misurare*



Esempio (utilizzo relazione di Maxwell)

Un liquido a pressione costante si dilata secondo la legge:

$$V(T) = V_0(1 + \beta\Delta T) \quad \text{dove} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \beta V$$


coefficiente di dilatazione termica

Supponiamo di mantenere il fluido a contatto con una **sorgente a temperatura T** : si osserva che **la pressione del fluido aumenta di Δp** . Di quanto varia la sua **entropia**?

Possiamo scrivere: $\Delta S = \int_p^{p+\Delta p} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$ ma: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \beta V$
(relazione di Maxwell)

$$\text{quindi: } \Delta S = -\beta V \int_p^{p+\Delta p} dp = -\beta V \Delta p$$



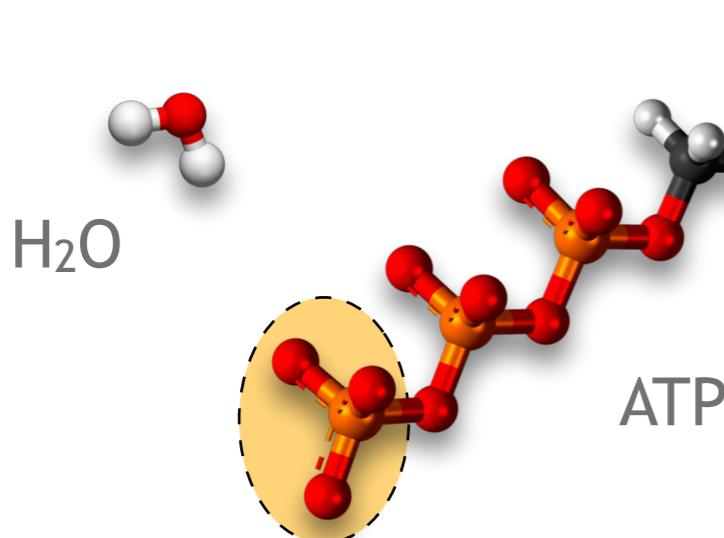
L'energia di Gibbs, il motore della vita

Le reazioni coinvolte in molti processi vitali **non sono spontanee...**

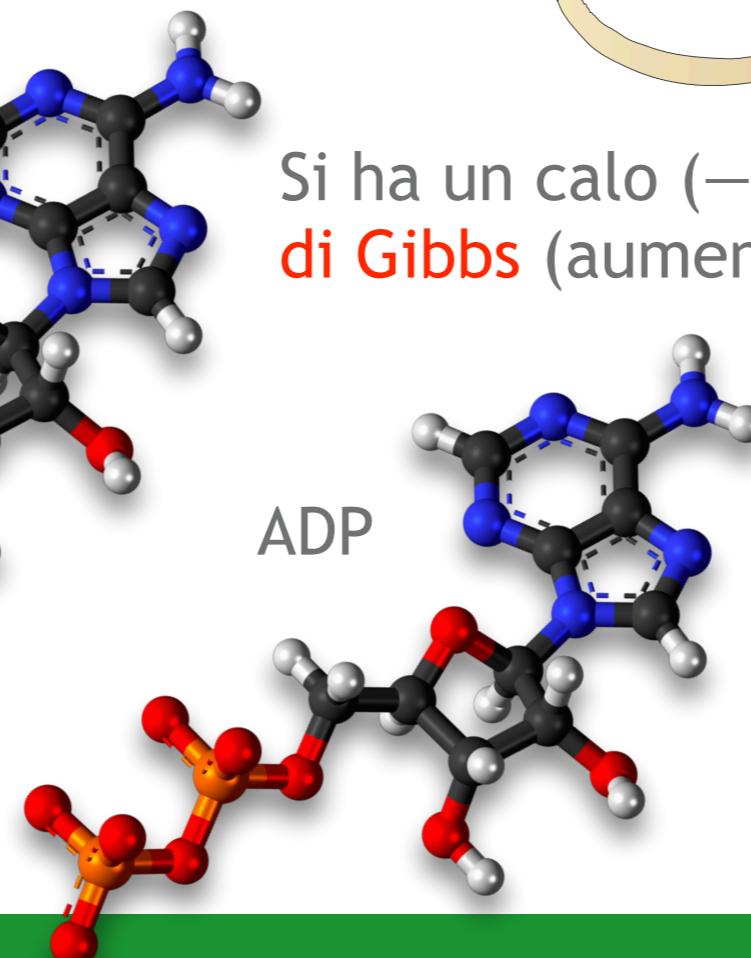
... la **sintesi proteica** crea ordine dal disordine.

Se però una reazione **spontanea** libera abbastanza energia, può fare avvenire una reazione **non spontanea** che ne richiede di meno.

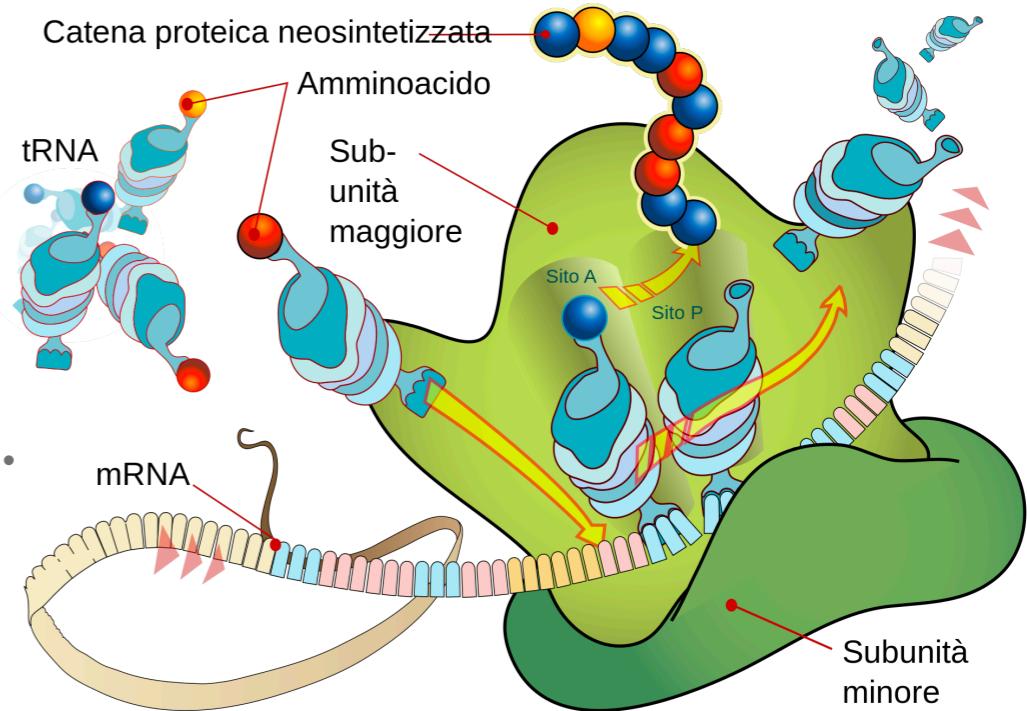
Ad esempio, in biologia l'**ATP** partecipa ad una **reazione** importantissima!



La reazione con l'acqua trasforma l'ATP in ADP, con la perdita di un gruppo fosfato.



Si ha un calo (-30.5 kJ/mol) dell'**energia di Gibbs** (aumenta l'entropia).



Gli **enzimi** sfruttano quest'energia per **compiere lavoro** e costruire la molecola proteica.

Funzioni termodinamiche e condizioni di equilibrio

Riassumiamo il comportamento dei potenziali termodinamici in **condizioni di equilibrio**:

Per un **sistema isolato**, all'equilibrio l'**entropia è massima**: in ogni processo spontaneo (cioè irreversibile), S aumenta.

Per un **sistema isotermino a volume costante**, l'**energia libera di Helmholtz è minima**: in ogni processo spontaneo (cioè irreversibile) isotermino e isocoro, F diminuisce.

Per un **sistema isotermino a pressione costante**, l'**energia libera di Gibbs (l'entalpia libera) è minima**: in ogni processo spontaneo (cioè irreversibile) isotermino e isobaro, G diminuisce.



Funzioni termodinamiche: variabili naturali

Per determinare **quale potenziale** debba essere utilizzato per stabilire **l'equilibrio** o la **spontaneità** di un processo, in primo luogo occorre individuare i parametri termodinamici che rimangono costanti.

Questi parametri, mantenuti costanti nel processo, sono chiamati **variabili naturali** del potenziale termodinamico.

Variabili naturali	Potenziale termodinamico
S, V	U (energia libera)
S, p	H (entalpia)
T, V	F (energia libera di Helmholtz)
T, p	G (energia libera di Gibbs)



Funzioni termodinamiche: variabili naturali

Come ricordarsi tutto questo?

Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers

Quadrato termodinamico

$-S$	U	V
H		F
$-p$	G	T

Adiacenti al potenziale si trovano le variabili naturali (senza segno); ai vertici opposti i coefficienti (con segno) del differenziale.

Variabili naturali	Potenziale termodinamico
S, V	U (energia libera)
S, p	H (entalpia)
T, V	F (energia libera di Helmholtz)
T, p	G (energia libera di Gibbs)

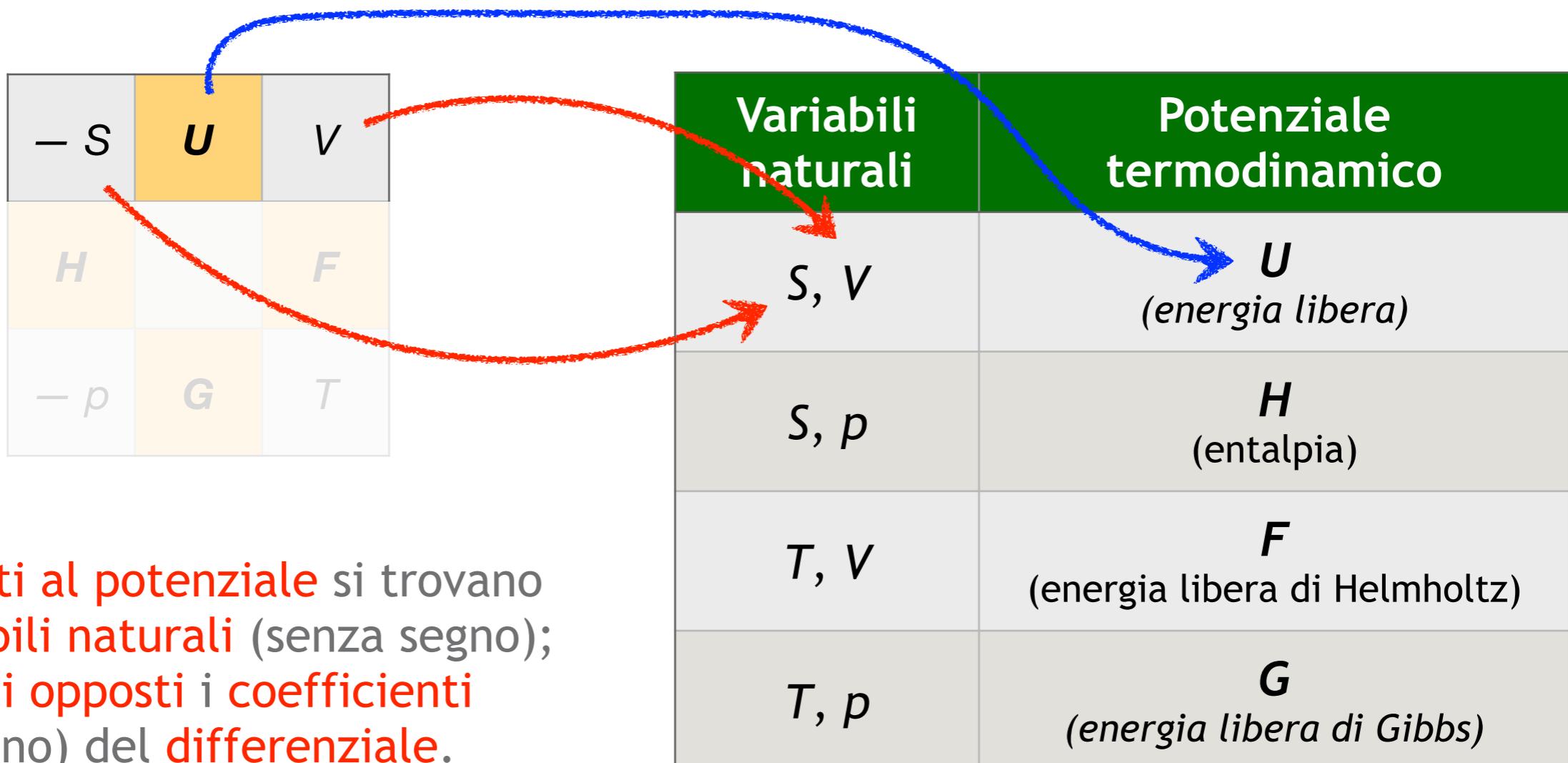


Funzioni termodinamiche: variabili naturali

Come ricordarsi tutto questo?

Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers

Quadrato termodinamico



Funzioni termodinamiche: variabili naturali

Come ricordarsi tutto questo?

Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers

Quadrato termodinamico

$-S$	U	V
H		F
$-p$	G	T

Relazioni differenziali:

$$dU = TdS - p dV$$

$$dF = -SdT - p dV$$

$$dG = -SdT + V dp$$

$$dH = TdS + V dp$$

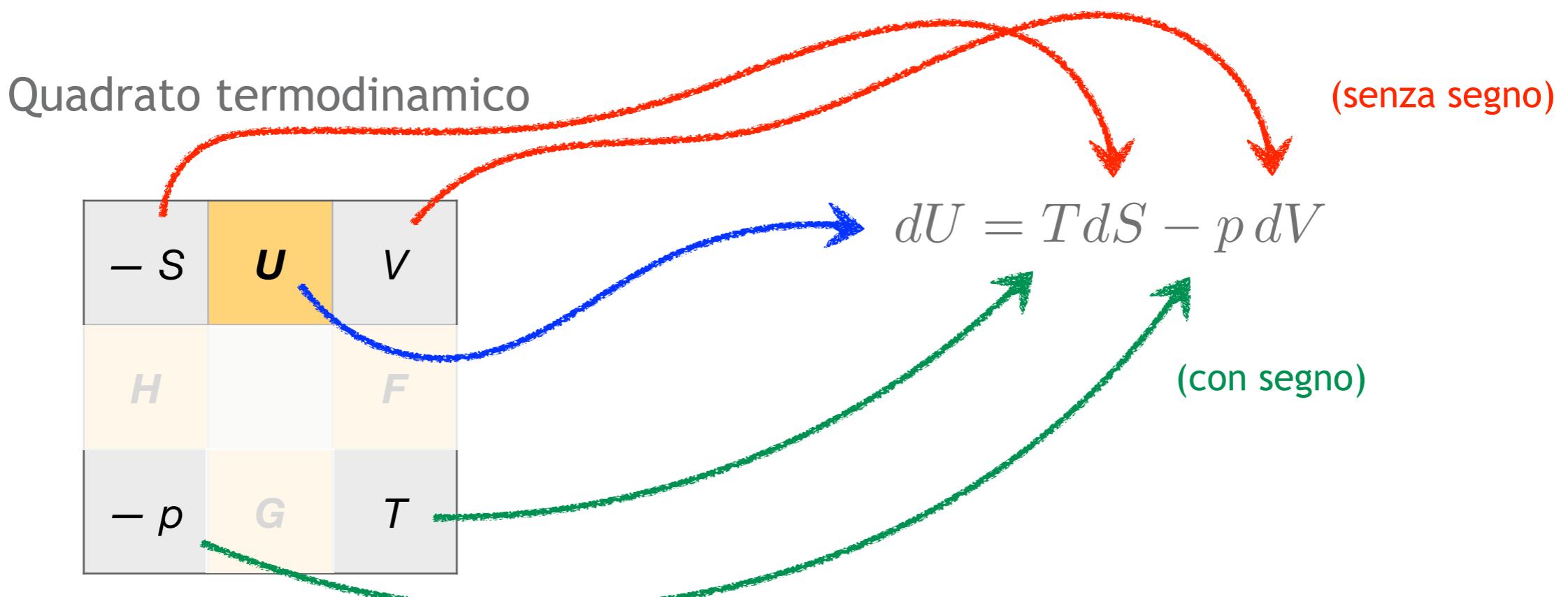
Adiacenti al potenziale si trovano le variabili naturali (senza segno); ai vertici opposti i coefficienti (con segno) del differenziale.



Funzioni termodinamiche: variabili naturali

Come ricordarsi tutto questo?

Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers



Adiacenti al potenziale si trovano le variabili naturali (senza segno); ai vertici opposti i coefficienti (con segno) del differenziale.



Relazioni utili

Riportiamo alcune relazioni utili che abbiamo incontrato:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T$$

- s	U	v
H		F
- p	G	T

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$$



Relazioni utili

Riportiamo alcune relazioni utili che abbiamo incontrato:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T$$

(senza segno)

(senza segno)



Relazioni utili

Riportiamo alcune relazioni utili che abbiamo incontrato:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T$$

- s	U	v
H		F
- p	G	T

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$$



Relazioni di Maxwell più comuni

Riassumiamo qui le relazioni di Maxwell più comuni:

- s	U	v
H		F
- p	G	T

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

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

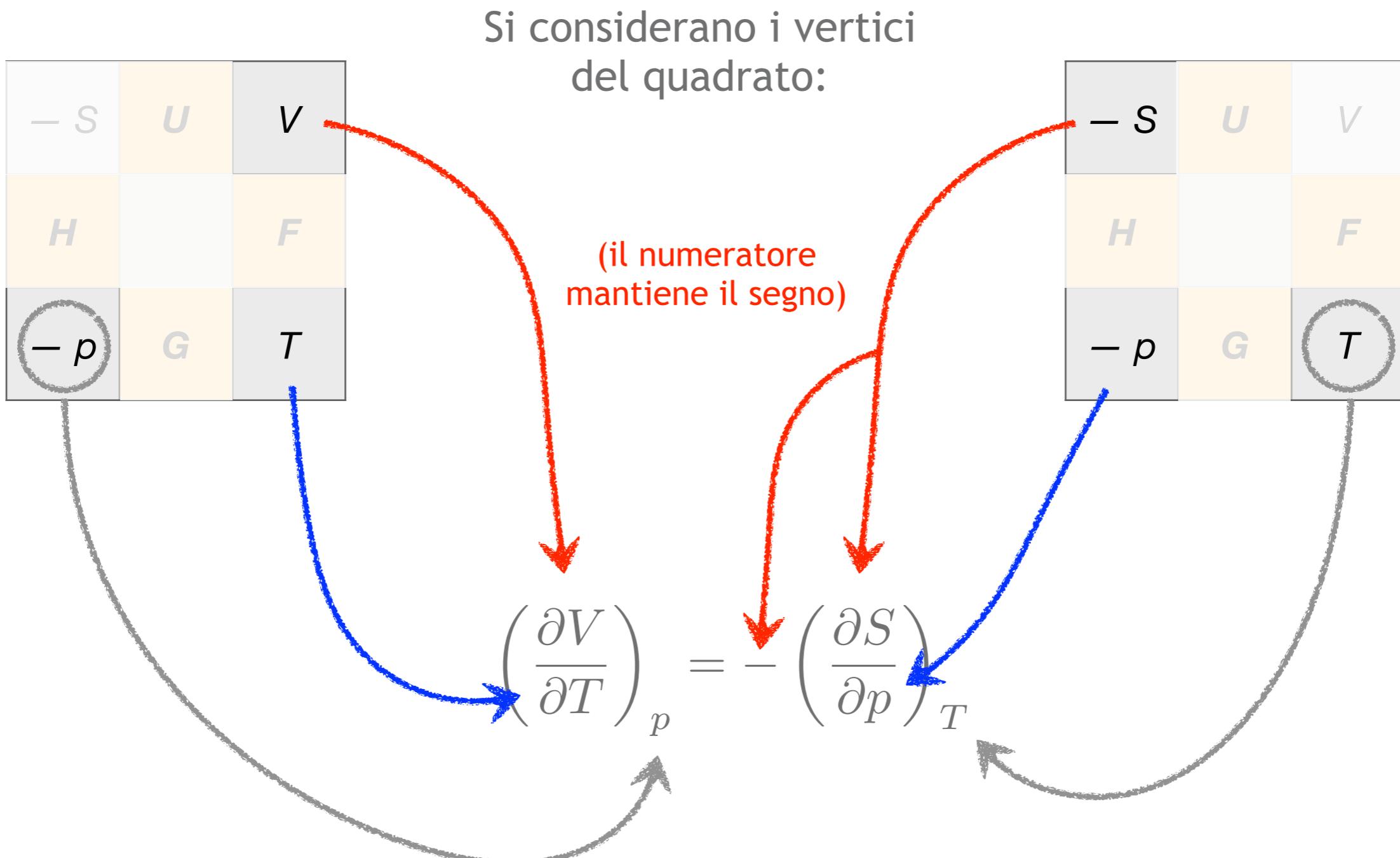
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$



Relazioni di Maxwell più comuni

Riassumiamo qui le relazioni di Maxwell più comuni:



Relazioni di Maxwell più comuni

Riassumiamo qui le relazioni di Maxwell più comuni:

- s	U	v
H		F
- p	G	T

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

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$



Funzioni termodinamiche... in breve

$$U$$

$$+pV$$



$$H = U + pV$$

$$-TS$$

A blue hand-drawn style arrow pointing downwards.

U	H
F	G

$$F = U - TS$$

$$G = F + pV$$
$$= H - TS$$



Funzioni termodinamiche... in breve

$$U$$

$$+pV$$



$$H = U + pV$$

$$-TS$$

A blue hand-drawn style arrow pointing downwards.

U	H
F	G

$$F = U - TS$$

$$G = U + pV - TS$$



Applicazione: transizioni di fase

Applichiamo, ora, le proprietà dell'**energia libera di Gibbs** per trovare la condizione di **equilibrio tra due fasi** di una sostanza, ad esempio, tra vapore (1) e liquido (2).



Applicazione: transizioni di fase

Applichiamo, ora, le proprietà dell'**energia libera di Gibbs** per trovare la condizione di **equilibrio tra due fasi** di una sostanza, ad esempio, tra vapore (1) e liquido (2).

Dato il numero totale di moli: $n = n_1 + n_2$

Definiamo il parametro: $f = \frac{n_1}{n} \Rightarrow n_1 = fn, \quad n_2 = (1 - f)n$

Assumiamo ora che il sistema sia a contatto con l'ambiente a temperatura uniforme T e la pressione p sia costante: l'**equilibrio**, essendo un sistema **isoterma e isobaro**, è dato dal **minimo dell'energia di Gibbs**.



Applicazione: transizioni di fase

Per comodità introduciamo le **entalpie libere molari**:

$$g_k = \frac{G_k}{n_k} \quad (k = 1, 2)$$

che, essendo variabili intensive, **dipendono solo da p e T** e non da V e f .

Possiamo scrivere:

$$G = fng_1 + (1 - f)ng_2$$

Richiedendo che la derivata di G rispetto a f sia nulla, abbiamo:

$$\frac{\partial G}{\partial f} = 0 \quad \Rightarrow \quad g_1(p, T) = g_2(p, T)$$



Applicazione: transizioni di fase

Differenziamo:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T)$$

ottenendo:

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p dT = \left(\frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p dT$$

$$\left(\frac{\partial g_k}{\partial p} \right)_T \equiv \frac{1}{n_k} \left(\frac{\partial G_k}{\partial p} \right)_T = \frac{V_k}{n_k} \equiv v_k$$

volume specifico

$$\left(\frac{\partial g_k}{\partial T} \right)_p \equiv \frac{1}{n_k} \left(\frac{\partial G_k}{\partial T} \right)_p = -\frac{S_k}{n_k} \equiv -s_k$$

entropia specifica



Applicazione: transizioni di fase

Differenziamo:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T)$$

ottenendo:

$$v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT$$

$$\left(\frac{\partial g_k}{\partial p} \right)_T \equiv \frac{1}{n_k} \left(\frac{\partial G_k}{\partial p} \right)_T = \frac{V_k}{n_k} \equiv v_k$$

volume specifico

$$\left(\frac{\partial g_k}{\partial T} \right)_p \equiv \frac{1}{n_k} \left(\frac{\partial G_k}{\partial T} \right)_p = -\frac{S_k}{n_k} \equiv -s_k$$

entropia specifica



Applicazione: transizioni di fase

Differenziamo:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T)$$

ottenendo:

$$v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

ma, per una **trasformazione reversibile**:

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{n} \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \equiv \frac{\lambda}{T}$$

calore latente

T è costante

Infine:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$$

*Equazione di
Clausius–Clapeyron*

