



Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
*Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica,
Matematica e Scienze Naturali*
141° (2023), Vol. IV, fasc. 1, pp. 237-241
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-55-3

Impatto del libro di G.N. Lewis, M. Randall, *Thermodynamics and the free energy of chemical substances* sulla quantificazione della Chimica

SERGIO CARRÀ

Professore emerito al Politecnico di Milano, Membro dell'Accademia dei Lincei
E.mail: sergio.carra@libero.it

Abstract – The centenary of the publication of the book *Thermodynamics and the free energy of chemical substances* (G.N. LEWIS, M. RANDALL, 1923) constitutes the opportunity for a brief overview of the development of thermodynamics and its application to chemistry, physics and engineering. The Lewis and Randall manual played a vital role in this development.

Keywords: Termodinamica, Quantificazione della chimica, Lewis-Randall

Introduzione

Kenneth Pitzer e Leo Brewer, nella prefazione della loro riedizione del 1961 del volume di Gilbert Newton Lewis e M. Randall, “*Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*”, pubblicato nel 1923, si interrogavano sulle ragioni del successo da esso incontrato. Testimoniato dai problemi affrontati con successo, grazie al suo contributo, riguardanti la chimica, la fisica e l'ingegneria.

L'autore principale, G.N. Lewis, era un chimico statunitense di molteplici interessi. In particolare aveva formulato una teoria della radiazione elettromagnetica ed una teoria dei legami chimici, in base alla quale la loro formazione era dovuta alla tendenza degli atomi di una molecola di raggiungere la configurazione esterna più stabile, formata da 8 elettroni, tipica dei gas nobili.

Nell'ambito della termodinamica Lewis si è occupato del comportamento di miscele di più elementi chimici che, in determinate condizioni di temperatura e pressione, si ripartiscono in parti omogenee, chiamate fasi, solide, liquide o gassose, dove i diversi componenti sono presenti in alcune delle loro combinazioni, offrendo quindi un approccio alla *quantificazione* della chimica. Operazione indispensabile per affrontare problemi coinvolgenti le trasformazioni della materia.

Pitzer e Brewer erano inoltre consapevoli che gli sviluppi della scienza e della tecnologia richiedessero un esteso coinvolgimento degli aspetti atomici e molecolari che si stavano accumulando grazie ai progressi della chimica strutturalistica. Si offriva così uno strumento per affrontare problemi riguardanti i processi di:

- trasferimento di materia, nei sistemi con più fasi.
- trasferimenti di energia, associati a trasformazioni chimiche dei componenti presenti.

Tutto ciò partiva dalle ricerche svolte e pubblicate alla fine dell'ottocento da Willard Gibbs, professore a Yale, riguardanti i fondamenti della termodinamica, e i principi della meccanica statistica, offrendo un contributo sostanziale, alla affermazione della emergente chimica fisica molecolare.

Per una breve ricostruzione storica, ricordiamo che la chimica aveva cominciato ad emanciparsi da pratiche puramente empiriche alla fine del settecento, grazie alla pubblicazione nel 1789 del libro *Traité élémentaire de chimie* di Lavoisier, diventato uno strumento indispensabile per chi operava nelle industrie farmaceutiche, metallurgiche e dei coloranti.

John Dalton, a sua volta, all'inizio del XIX secolo, aveva rinverdito la teoria atomica di Democrito, la più grande che sia stata elaborata dagli esordi della scienza, come avrebbe sostenuto Feynmann 2000 anni dopo, circa. Nella teoria atomica si assume che la materia sia costituita da particelle e corpuscoli, la cui coesione è dovuta alla presenza di particolari forze di aggregazione. Anche se la realtà fisica degli atomi, non venne per molto tempo accettata dal mondo scientifico per l'ostilità degli appartenenti alla dottrina dell'«energismo», che aveva in Ernest Mach uno dei principali assertori, poiché offriva supporto alla formulazione del principio di conservazione dell'energia, unificandone le diverse forme inclusa quella termica. Questo creò una tensione intellettuale, che fu tra l'altro causa nel 1905 del suicidio di Ludwig Boltzmann, il quale aveva costruito sugli atomi la sua profonda e lungimirante teoria sull'evoluzione dei processi naturali.

Comunque nell'ottocento era in corso nella chimica una evoluzione verso un approccio dinamico, riconducendo i fatti precedenti al quadro concettuale della meccanica razionale, che era arrivata ad un significativo livello di sviluppo. In base al quale si riteneva che i mutamenti chimici fossero associati ad un passaggio da una energia potenziale ad una forma di energia cinetica, grazie all'azione esercitata dalla masse dei diversi componenti. Anche se stava maturando la consapevolezza che l'arresto delle reazioni chimiche fosse solo apparente,

essendo le condizioni di equilibrio caratterizzate da un contemporaneo comporsi e decomporre dei reagenti e dei prodotti.

In questo quadro nel 1864 due studiosi norvegesi, Maximilian Guldberg, matematico, e Peter Waage, chimico, entrambi professori presso l'Università di Christiania pubblicarono una nota dal titolo emblematico: «*Studies concerning affinity*». Con essa, veniva formulata una legge chiamata «di azione di massa», che offriva uno strumento utile a coloro che operavano nella ricerca o nelle attività produttive della nascente industria chimica, rendendoli in grado di determinare i limiti entro i quali si potessero condurre le trasformazioni della materia. Le velocità delle reazioni diretta e inversa venivano assunte proporzionali al prodotto delle concentrazioni dei reagenti, ciascuna elevata ad una potenza da determinarsi sperimentalmente. All'equilibrio le due velocità in senso inverso si identificano, per cui il prodotto delle concentrazioni di tutti i componenti coinvolti nella reazione, elevato ciascuno ad un opportuno esponente, a temperatura assegnata assumeva un valore costante.

Tale risultato, ricavato utilizzando i dati sperimentali sulle reazioni di esterificazione degli acidi organici e di alcuni equilibri eterogenei, sfidava le menzionate incertezze sulla reale esistenza degli atomi, anche se nella scienza ufficiale essa avrebbe ricevuto piena dignità solo all'inizio del novecento, in seguito alla pubblicazione dei lavori di Jean Perrin concernenti l'interpretazione dei dati sperimentali sul comportamento delle dispersioni colloidali. Questa si basava sulla teoria formulata da Einstein nel 1905, nella quale i moti erratici browniani delle particelle di polline disperse in un liquido venivano attribuiti alle fluttuazioni di energia associata ai movimenti caotici degli atomi.

Nascita e ruolo della termodinamica

Termodinamica è il nome attribuito da William Thomson (futuro lord Kelvin) nel 1852 alla nuova teoria meccanica del calore, fondata da lui e Rudolf Clausius. Entrambi si ispirarono alle idee sulle macchine termiche elaborate da Sadi Carnot, giovane ufficiale dell'esercito napoleonico, nel suo libro dal titolo rutilante: «*La potenza motrice del fuoco*» pubblicato nel 1823.

Il libro parte dal presupposto che la produzione di lavoro per via termica dipende da una differenza di temperatura che consente un flusso di energia, che allora veniva chiamata calorico. Carnot descrisse tutto ciò con un semplice processo ciclico costruito attraverso l'alternanza di due trasformazioni adiabatiche e due isoterme.

In sostanza la termodinamica nasceva legata al comportamento di macchine, processi ideali, cicli reversibili, ragionamenti per assurdo, nonché principi generali. Nel suo libro Carnot, ignorò gli approcci “molecolari”, ed utilizzò l’analisi matematica con molta parsimonia. Inoltre dopo averlo pubblicato, si espresse negativamente sulla teoria del calorico, frequente oggetto di discussioni, con un numero crescente di sostenitori dell’interpretazione cinetica. James P. Joule (1818-1889), un birraio di Manchester con velleità filosofiche, abbracciò questo punto di vista, lo consolidò e lo seppe comunicare. A Joule si deve la chiara formulazione del principio dell’equivalenza tra calore e lavoro meccanico.

Le prime ricerche di Joule, pubblicate intorno al 1840 nella rivista semi divulgativa «*Annals of electricity*», erano motivate dalla diffusa speranza che i motori elettrici avrebbero soppiantato quelli a vapore. Nel 1842 il medico tedesco, Julius Robert von Mayer (1814-1878), aveva già affermato l’equivalenza tra calore e lavoro, fornendo una prima stima del fattore di conversione sulla base delle proprietà termiche dei gas.

Nel 1865 Clausius, introdusse il concetto di entropia quale funzione delle variabili che caratterizzano un sistema isolato, indicandone l’evoluzione spontanea sino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio, compatibili con il suo valore massimo. Concetto denso di significati, e applicazioni, ma di difficile comprensione. In realtà, operativamente, l’entropia bastava saperla usare, rimandando la comprensione del suo significato di qualche decina d’anni, in attesa dell’affermazione e degli sviluppi della meccanica statistica e della teoria dell’informazione.

Lo stesso problema dell’equilibrio chimico in miscele di fluidi reagenti, fu riaffrontato con un approccio termodinamico nel 1884 da Jacobus van’t Hoff, olandese, più tardi insignito del premio Nobel. Poiché l’energia è la capacità di produrre lavoro, egli calcolò quello richiesto per realizzare una reazione chimica, facendo uso di un modello concettuale basato su una ipotetica scatola, detta di equilibrio. Si alimentano i reagenti e si sottraggono i prodotti compatibilmente con la stechiometria della reazione stessa, assumendo che il tutto abbia luogo reversibilmente in una cornice di idealità, perché si trascuravano le interazioni fra le molecole dei gas; si faceva riferimento ad ipotetiche membrane grazie alle quali si separano i singoli componenti che entrano ed escono dalla scatola. In condizioni di equilibrio il sistema non produce lavoro per cui azzerando l’espressione così ottenuta si ricava la legge di equilibrio. Ne emerge che il prodotto delle concentrazioni di tutte le specie che prendono parte alla reazione elevata ciascuna al proprio

coefficiente stechiometrico, positivo per i prodotti e negativo per i reagenti, ad una assegnata temperatura, è costante. Dal punto di vista concettuale la trattazione di van’t Hoff rappresenta un salto di qualità nello studio degli equilibri chimici, perché offre il legame fra la costante di equilibrio e l’energia liberata o assorbita sotto forma di calore nella trasformazione in esame. Come conseguenza si ricava che per una reazione esotermica un aumento della temperatura porta ad una diminuzione della costante di equilibrio e quindi ad uno spostamento dai prodotti ai reagenti. Viceversa per una reazione endotermica lo spostamento avviene dai reagenti ai prodotti. In sostanza, senza fare calcoli, si può individuare come la variazione di un parametro esterno, quale la temperatura, influisce sulle condizioni di equilibrio. Questo risultato sarebbe stato generalizzato da Henry Le Chatelier, attraverso un principio formulato nel 1884, che porta il suo nome: «*Se si alterano le condizioni esterne di un sistema termodinamico, l’equilibrio del sistema tende a spostarsi in modo da opporsi ai cambiamenti delle condizioni esterne*». Detto anche principio dell’equilibrio mobile, sarebbe stato mutuato dal premio Nobel Paul Samuelson nel 1947 per descrivere l’influenza dei fattori esterni sugli equilibri economici.

Nel 1878 comparve sull’*American Journal of Science* un corposo articolo di 300 pagine intitolato «*The equilibrium of heterogeneous substances*». L’autore Willard Gibbs era un gigante della fisica matematica di quei tempi e sicuramente il più grande scienziato americano del XIX secolo. L’articolo esordiva con gli enunciati di Clausius del primo e secondo principio della termodinamica: «*L’energia del mondo è costante. L’entropia del mondo tende verso un massimo*». A differenza dei suoi predecessori (Carnot, Clausius, Helmholtz, Kelvin, Rankin) che erano affascinati dal lavoro meccanico che si poteva ottenere dal calore, Gibbs volse l’attenzione sulle «vite private dei sistemi» ponendo l’accento sul ruolo dell’entropia per individuarne lo stato fisico. Tutto ciò conferendo alla termodinamica un nitore logico simile a quello della geometria euclidea.

Tale impostazione stabilì i criteri di equilibrio, individuato dal valore estremo di una opportuna funzione termodinamica, e della sua stabilità focalizzando l’attenzione sulle miscele presenti nelle diverse possibili fasi della materia. La generalità dell’approccio seguito per definire gli stati di equilibrio trova riscontro nell’impiego del concetto di potenziale chimico, da lui stesso introdotto, che per le miscele ideali, mutate dal comportamento dei gas perfetti, assume una espressione matematica relativamente semplice.

Purtroppo i lavori di Gibbs furono recepiti con ritardo dalla comunità scientifica europea, forse anche perché venivano pubblicati su riviste americane non molto diffuse. Ciò nonostante, Maxwell ne comprese l'importanza poiché gli inviò un plastico, noto come «il ritratto dell'acqua», che rappresenta la superficie dei suoi stati di equilibrio.

Se si vuole avere un quadro dello stato dell'arte della termodinamica chimica nella prima metà del novecento è opportuno scorrere il volume di Walter Nernst «*The new heat theorem*», pubblicato in prima edizione nel 1917 e successivamente nel 1927. È singolare che in esso il nome di Gibbs sia citato una sola volta, quasi marginalmente. Il volume è comunque di grande interesse perché mette in evidenza l'importanza che ha avuto lo studio degli equilibri chimici nella individuazione e formulazione del terzo principio della termodinamica, esplorando la possibilità di ottenere la costante di equilibrio unicamente da dati calorimetrici. Tale scopo può essere conseguito solo attribuendo un valore assoluto all'entropia delle specie che intervengono nella reazione stessa. In base al terzo principio è posta nulla. Ne deriva che la costante di equilibrio di una reazione in fase gassosa si può valutare dalle costanti di integrazione dell'equazione di Clausius Clapeyron esprimente la tensione di vapore dei singoli componenti in funzione della temperatura.

Nella seconda edizione del volume affiora la meccanica quantistica unitamente all'«estremamente importante e rimarchevole risultato» che la costante di tensione di vapore per i gas monoatomici si può calcolare per via teorica dalla loro massa. Una ricaduta di questo risultato si riscontra nei lavori dell'astrofisico indiano Meghnad Saha che ha focalizzato l'attenzione sugli equilibri di dissociazione ionica presenti nelle stelle. In particolare fruendo dei valori della concentrazione del sodio metallico e del sodio ione, ottenuti dalla spettroscopia, stabiliva che la temperatura della corona solare ammonta a circa 6000 (°C). Si ritiene che da questo risultato, che risale al 1920, sia decollata la moderna astrofisica.

In realtà la meccanica quantistica stava dilagando a macchia d'olio e la sua ricaduta sulla chimica diventava sempre più manifesta. Per quanto concerne gli equilibri chimici il risultato più importante ha riguardato l'applicazione della termodinamica statistica al calcolo dell'en-

tropia dei gas non solo monoatomici ma anche poliatomici le cui molecole sono soggette a moti complessi, comprendenti oltre alla traslazione la rotazione rispetto a tre assi ortogonali centrati sul centro di massa delle molecole stesse e le frequenze delle vibrazioni normali. I risultati teorici si integravano in modo naturale con quelli ricavati dalla strutturistica chimica, dalla spettroscopia e dalla calorimetria. Si apriva così un ampio programma di lavoro che si è protratto per alcuni anni, grazie al quale sarebbero stati messi a disposizione degli scienziati e dei tecnici i dati necessari per determinare la composizione di equilibrio e gli effetti termici associati alle reazioni più diversificate.

Queste potenzialità stavano acquistando sempre maggiore importanza non solo per lo sviluppo delle ricerche, ma anche per le applicazioni della chimica ai processi industriali. In particolare nella prima metà del novecento la legge di azione di massa fu applicata con successo allo studio dell'equilibrio della sintesi dell'ammoniaca e successivamente del metanolo. Il dilagare dell'impiego del petrolio non solo nel settore energetico, ma anche in quello emergente della petrolchimica, richiedeva infatti calcoli accurati sugli equilibri chimici coinvolgenti idrocarburi in miscele complesse, nelle quali intervengono più reazioni contemporaneamente.

Un passaggio significativo in questa direzione è rappresentato dalla pubblicazione nel 1952 del «*Selected values of chemical thermodynamics properties*» frutto di venti anni di lavoro di Frederick Rossini ricercatore presso il *National Bureau of Standard*. Il volume chiamato burocraticamente «Circolare 500» sarebbe diventato uno strumento indispensabile per chi operava nel campo della chimica industriale. Henry Eyring dichiarò in proposito che le conoscenze raccolte in tale volume permisero alle industrie americane di risparmiare una quantità tale di denaro da ripagare di gran lunga il costo dello stesso *National Bureau of Standard* dalla sua fondazione. Grazie al dilagante impiego dei calcolatori elettronici l'esecuzione dei complessi calcoli sugli equilibri in miscele di più componenti era ormai diventata di comune dominio fra chi operava nel settore della chimica applicata.

N.B. Per chi volesse approfondire gli sviluppi formali dei concetti trattati, si rimanda al power point sullo stesso argomento, pubblicato nel sito <https://gnfsc.it/wp-content/uploads/2023/12/Carra.pdf>

BIBLIOGRAFIA

- [1] Richard Feynman, Lectures on Physics, Addison-Wesley, Massachusetts (1963).
- [2] Carlo Cercignani, Ludwig Boltzmann, The man Who Trusted Atoms, Oxford (1998).
- [3] Sadi Carnot, La Potenza del fuoco, Bollati Boringhieri, Torino (1992).
- [4] Walter Nernst, The new heat Theorem, Dover Publications New York (1969).
- [5] Sergio Carrà, Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL Memorie di Scienze Fisiche e Naturali 132° (2015), Vol. XXXVIII, Parte II, pp. 207-216.
- [6] Gibbs, Willard, J. (1876). Transactions of the Connecticut Academy, III, pp. 108-248, october 1875-may 1876.
- [7] Willard Gibbs, Elementary principles of Statistical Mechanics, Dover Publications, New York (1902).
- [8] E.G. Richards, An introduction to physical properties of large molecules in solution, Cambridge University Press (1980).
- [9] H.S. Harned, B.B. Owen, Physical Chemistry of electrolytic solution, Reinold, New York (1958).
- [10] Sergio Carrà, Termodinamica, Bollati Boringhieri, Torino (1990).
- [11] S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, The theory of rate processes, McGraw-Hill, New York, 1941.
- [12] A Mathematical Theory of communication, in Bell System Technical Journal, July and October 1948.
- [13] Erwin Schrodinger, What is Life, Cambridge University Press, (1992).
- [14] Sergio Carrà, Stepping Stones to Synthetic Biology, Springer (2018).