

La Regola delle Fasi di Gibbs ed il suo Analogico Algebrico-Geometrico

MARIO CAPITELLI

Dipartimento di Chimica-Università di Bari - mario.capitelli@ba.imip.cnr.it

Riassunto

La regola delle fasi di Gibbs è illustrata paragonando i risultati chimici con quelli provenienti da un analogo algebrico-geometrico descrivente il volume di solidi semplici.

Abstract

Gibbs phase rule is discussed by comparing the chemical results with a geometric-algebraic analogy describing the volume of simple solids.

La regola delle fasi di Gibbs è tra le più usate equazioni della termodinamica chimica, la cui dimostrazione è riportata in numerosi testi [1, 2]. Dal punto di vista logico la regola si ricava facendo la differenza tra il numero delle incognite, I (chimiche e fisiche) indipendenti ed il numero di equazioni E che le collegano. Questa differenza si chiama varianza (v), rappresenta il numero d'incognite che si devono fissare per risolvere il problema. Possiamo scrivere quindi

$$v = I - E \quad 1)$$

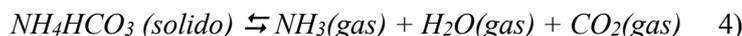
Questa equazione diventa in termodinamica chimica

$$v = c + 2 - f \quad 2)$$

Nell'equazione 2) c rappresenta il numero di componenti chimici indipendenti, f il numero delle fasi, mentre il fattore 2 rappresenta le incognite fisiche indipendenti (le coppie p - T ; V - T ; p - V). Un piccolo corollario ci permette di definire c eliminando dal numero di specie chimiche presenti nella reazione d'equilibrio le relazioni matematiche esistenti tra esse nella stessa fase i.e.

$$c = (\text{specie chimiche}) - (\text{relazioni matematiche}) \quad 3)$$

Un esempio chiarirà il problema. Consideriamo l'equilibrio eterogeneo



Le specie chimiche sono quattro (NH_4HCO_3 , NH_3 , H_2O , CO_2) e le fasi 2 (solido, gas).

Le relazioni matematiche sono la costante d'equilibrio e le relazioni stechiometriche tra i componenti in fase gassosa. Quest'ultime dipendono dal problema in esame. Se infatti facciamo avvenire la reazione di dissociazione in presenza di concentrazioni (preesistenti) diverse dei tre componenti cadono tutte le relazioni stechiometriche e quindi possiamo scrivere solo la costante d'equilibrio che lega le tre pressioni parziali. Possiamo rappresentare questa situazione come

$$K_p = P_{NH_3} P_{H_2O} P_{CO_2} \quad 5)$$

$$P_{NH_3} \neq P_{H_2O} \neq P_{CO_2} \quad 6)$$

Il numero dei componenti indipendenti c è quindi in questo caso uguale a 3 (quattro specie chimiche meno la relazione di equilibrio) e la varianza diventa

$$v = 3 + 2 - 2 = 3 \quad 7)$$

Chiamando

$$P_{NH_3} = x \quad P_{H_2O} = y \quad P_{CO_2} = z \quad 8)$$

possiamo scrivere l'equazione di equilibrio come

$$K_p = xyz \quad 9)$$

La regola delle fasi di Gibbs ed il suo analogo algebrico-geometrico

Ricordando che la costante di equilibrio dipende solo dalla temperatura, la varianza tre significa che per conoscere le varie pressioni parziali dobbiamo fissare la temperatura e la coppia x, y o la temperatura e la coppia x, z e così via. Se un solo componente preesiste in fase gassosa (ad esempio l'ammoniaca), resta la relazione stechiometrica tra gli altri due componenti cioè:

$$P_{NH_3} \neq P_{H_2O} = P_{CO_2} \quad (10)$$

Il numero di componenti indipendenti diventa quindi 2 (4-2) e la varianza diventa 2. Riscrivendo la costante di equilibrio in funzione x,y,z otteniamo

$$K_p = xy^2 \quad (11)$$

Il nostro problema sarà univocamente determinato fissando T (che fissa K_p) e x, o T ed y.

Come ultimo esempio consideriamo la dissociazione senza la preesistenza delle specie che partecipano all'equilibrio: in questo caso le tre pressioni parziali sono le stesse (i coefficienti stechiometrici dei prodotti nella reazione in esame sono 1/1/1) e quindi la stechiometria della reazione introduce due nuove equazioni che sommate alla costante di equilibrio portano a c=1 ed ad una varianza v=1.

Possiamo quindi scrivere

$$P_{NH_3} = P_{H_2O} = P_{CO_2} \quad (12)$$

$$K_p = x^3 \quad (13)$$

Il sistema è monovariante cioè fissato T esisterà una ed una sola pressione parziale nel sistema bifasico indipendentemente dalla quantità di solido.

Vediamo ora l'analogo algebrico-geometrico (a-g); consideriamo il volume V di un parallelepipedo di dimensioni x, y, z. Le incognite del problema sono 4 (V, x, y, z) e la varianza matematica, applicando l'equazione 1) e tenendo conto dell'equazione che lega V a x,y,z

$$V = xyz \quad (14)$$

è 3. Per conoscere il volume dobbiamo fissare le tre dimensioni , oppure possiamo fissare il V e due dimensioni per conoscere l'altra dimensione e così via. L'equazione 14) rappresenta l'analogo algebrico-geometrico della 9).

Facciamo ora entrare la "stechiometria "algebrica-geometrica"; consideriamo ad esempio un parallelepipedo a base quadrata ed introduciamo la seguente "stechiometria"

$$x \neq y = z \quad (15)$$

La varianza quindi diventa 2: per conoscere il volume occorre sapere x e y attraverso

$$V = xy^2 \quad (16)$$

L'equazione 16) è l'analogo a-g della Eq.11).

Trasformiamo ora il nostro parallelepipedo in un cubo cioè aggiungiamo all'equazione del volume le due equazioni "stechiometriche"

$$x = y = z \quad (17)$$

La varianza diventa quindi 1 ; il volume del cubo è univocamente determinato dalla dimensione x

$$V = x^3 \quad (18)$$

Esiste quindi una relazione biunivoca tra V e x esattamente come l'esempio chimico della dissociazione senza la preesistenza delle varie specie (Eq.13).

Questo semplice esempio mostra l'analogia tra la varianza chimica e la varianza a-g e può far capire meglio la regola delle fasi a studenti che già conoscono il volume di un parallelepipedo ma che nulla sanno della regola di Gibbs. Spingerà inoltre il Professore di Chimica e quello di Matematica a svolgere un approccio interdisciplinare, enfatizzando i relativi punti in comune.

Per concludere vogliamo anche ricordare che in geometria pura [3] per i solidi poliedri come cubi, ottaedri e tetraedri esiste una relazione tra il numero totale delle facce del solido F, il numero di vertici Ve ed il numero di spigoli S

$$F = S + 2 - \nu_e \quad 19)$$

completamente analoga alla regola di Gibbs.

Ringraziamenti

L'autore vuole ringraziare i colleghi P.Giannoccaro e F.Paniccia del Dipartimento di Chimica dell'Università di Bari per i loro suggerimenti.

Referenze

- [1] M.Capitelli, R.Celiberto e S.Longo “**Fondamenti di Chimica:Termodinamica e Cinetica Chimica**” Seconda Edizione Adriatica, Bari 2004.
 [2] P.W. Atkins “**Chimica Fisica**” Seconda Edizione Italiana Zanichelli, Bologna 1989.
 [3] R.E.Dicherson, H.B.Gray e G.P.Haight “**Principi di Chimica**” Edizione Italiana a cura di C.Pedone e E.Benedetti Editoriale Grasso, Bologna 1984.

DALLA REDAZIONE

La redazione di CnS- La Chimica nella Scuola ha affidato a due redattori, Fabio Olmi e Tiziano Pera, la messa a punto del numero “Speciale” 2009 sul curriculum verticale di chimica:

“Per una scuola delle competenze: il curriculum verticale di chimica, presentazione e commenti”.

Con il presente comunicato, che verrà messo sul nostro sito e pubblicato sulla rivista, si intende promuovere la presentazione di contributi da parte dei soci insegnanti, ricercatori e docenti universitari che si occupino di didattica e che non abbiano partecipato ai lavori della Commissione Curricoli (CC) e da parte di insegnanti anche non iscritti alla DD/SCI.

L'intero curriculum, suddiviso per fasce scolari, è consultabile sul sito www.didichim.org

I contributi (autore, abstract, format in times new roman, carattere 12, con eventuali illustrazioni, tabelle o grafici indicate nel testo ed allegate a parte, alla fine del file testo) devono pervenire entro e non oltre il 31 Luglio 2009 ad uno dei seguenti indirizzi:

-Fabio Olmi: fabio.olmi@gmail.com

-Tiziano Pera: tiziano.pera@cobianchi.it

La redazione si riserva naturalmente di vagliare la pubblicabilità dei materiali che perverranno, in riferimento alle finalità della pubblicazione e ai canoni di rigore stabiliti dai referee di CnS.