

# Chimica Fisica

**Corso di laurea in Chimica e Tecnologia  
Farmaceutiche**

**Anno Accademico 2017/2018**

**Prof. Giovanna Fronzoni**

**Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche  
(edificio C11)**

***e-mail: [fronzoni@units.it](mailto:fronzoni@units.it)***

**Libro di testo consigliato**

**P.W. Atkins, Chimica Fisica, Ed. Zanichelli**

# CHIMICA FISICA

➤ **Termodinamica classica**

➤ **Meccanica quantistica – Spettroscopia**

➤ **Termodinamica statistica**

➤ **Cinetica**

## ➤ **TERMODINAMICA CLASSICA**

La **termodinamica** è quel ramo della **CHIMICA FISICA** che descrive le **trasformazioni subite da un sistema in seguito a processi che trasformano l'energia** nelle sue diverse forme (calore, lavoro, energia chimica.....).

Nella TD classica non viene fatta nessuna assunzione sulla struttura microscopica del sistema

La TD considera solo **stati di equilibrio** del sistema ( *non ha nulla a che fare con il tempo*)

## ➤ **CINETICA**

La **cinetica chimica** è quel ramo della **CHIMICA FISICA** che studia la **velocità** con cui avviene una **reazione chimica** e tutti i fattori in grado di influenzarla (T, P, ...)

# Richiami

Gli stati fisici della materia sono:

- lo stato solido (in cui la materia ha e mantiene una sua forma indipendentemente dal recipiente che occupa)
- lo stato liquido (in cui la materia adotta la forma della parte di recipiente che occupa)
- lo stato gassoso (in cui la materia riempie immediatamente tutto il recipiente che occupa)

Lo stato di un campione materiale è definito specificando i valori delle sue proprietà quali la **massa**, il **volume**, la **quantità di sostanza**, la **pressione**, la **temperatura**, **l'energia...**

# Grandezze fisiche e unità di misura

NB. Una grandezza fisica viene sempre espressa come prodotto di un valore numerico per un'unità di misura

## • Massa, $m$

è una misura della quantità di materia (in peso) presente in un corpo

**Unità di misura nel SI (Sistema Internazionale) : kg**

## • Quantità di sostanza, $n$

Quantità proporzionale al numero di entità (atomi, molecole, ioni...) contenute nel sistema

**Unità di misura nel SI : mole (mol)**

Una mole di sostanza contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi di carbonio contenuti in 12 g di  $^{12}\text{C}$ . Tale numero è detto costante di Avogadro ( $N_A$ ) ed è pari a  $6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

## • Volume, $V$

è una misura della quantità di spazio che il campione occupa

**Unità di misura nel SI :  $\text{m}^3$**

- **Pressione , P**

è il rapporto tra il modulo della forza agente ortogonalmente su una superficie e la sua area

$$P=F/A$$

**Unità di misura nel SI : Pa**

$$\text{Pa (Pascal )} = 1\text{N/m}^2 \quad ; \quad \text{N} = \text{Kg m/s}^2$$

Altre unità di misura di P

- **1 bar =  $10^5$  Pa** (P standard)
- **1atm =  $1.013 \cdot 10^5$  Pa**

## • Temperatura, T

La **temperatura** è una **proprietà** che determina in quale direzione fluirà l'energia, come calore, quando due corpi sono messi a contatto: l'energia fluisce dal corpo a T maggiore a quello a T minore (fino al raggiungimento **dell'equilibrio termico**).

- si misura con **il termometro** (misurazione di una proprietà fisica di un materiale che varia con T)
- per quantificare T si fa uso di una **scala termometrica**

**La scala termometrica assoluta o scala Kelvin** si basa sull'esistenza di una temperatura minima assoluta, **lo zero assoluto**; l'altro punto di riferimento è il punto triplo dell'acqua a cui è associata la T di 273.15 K.

Il grado Kelvin è definito come  $1/273,15$  della  $T$  del punto triplo dell'acqua (il punto in cui acqua, ghiaccio e vapore coesistono in equilibrio).

## **Unità di misura di $T$ nel SI : K**

Si utilizza nella pratica anche la scala Celsius che è definita in funzione della scala Kelvin come

$$(T/ ^\circ\text{C}) = (T/\text{K}) - 273.15$$

Il grado K e il grado Celsius hanno la stessa ampiezza

## **• Energia, E**

è una misura della capacità di un corpo/sistema fisico di compiere lavoro

## **Unità di misura nel SI : Joule (J)**

## RELAZIONI TRA PROPRIETA'

Le proprietà che definiscono lo stato di un sistema non sono in genere indipendenti, ma spesso non ci sono relazioni analitiche semplici tra di esse.

Nel caso dei **gas ideali** invece **esiste una relazione analitica** semplice che lega tra di loro P, V, T e materia all'equilibrio:

**equazione di stato dei gas ideali:**

$$PV = nRT$$

Il valore della **Costante dei gas R** dipende dalle unità di misura usate per esprimere le proprietà TD

Nel SI :

$$[V] = \text{m}^3 ; [P] = \text{Pa} ; [T] = \text{K} \Rightarrow R = 8.31441 \text{ J/ K} \cdot \text{mol}$$

## Legge di Dalton delle P parziali

In una miscela di gas ideali, la P parziale di ogni componente è la P che esso eserciterebbe se occupasse da solo l'intero volume. La P totale della miscela è la somma delle P parziali

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} \qquad P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$P_T = P_A + P_B$$

La P parziale di un componente è una misura della sua concentrazione nella miscela gassosa. Un modo per esprimerla è la sua frazione molare nella miscela gassosa:

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad \Rightarrow \qquad P_A = y_A P_T$$

# TERMODINAMICA

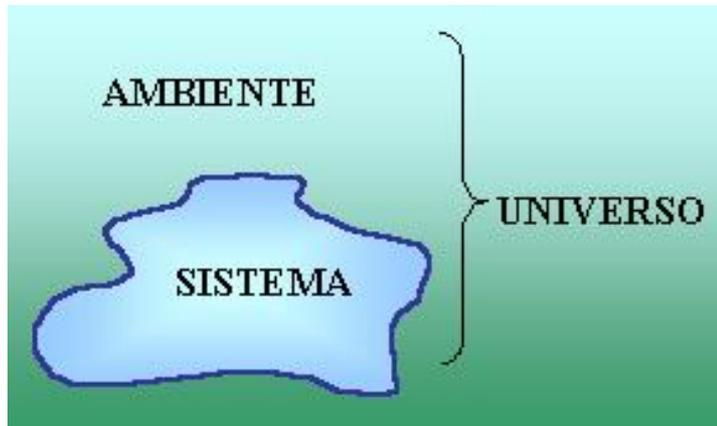
la termodinamica dispone di un suo linguaggio specifico, che contiene termini tecnici esattamente definiti

In termodinamica il sistema fisico, oggetto di studio, è *una porzione limitata di materia*

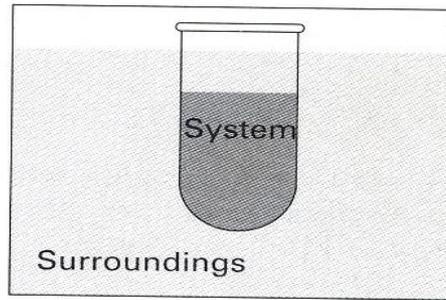


*sistema termodinamico*

il sistema è delimitato da una *superficie* (materiale od astratta) e che prende il nome di *confine*;



tutto quanto è situato oltre i confini del sistema, ma può influenzarne il comportamento, è detto **ambiente** circostante ( resto dell'universo)



- tutte le interazioni tra sistema e ambiente avvengono attraverso il confine
- il confine del sistema può consentire o meno il *transito* di energia o materia attraverso di esso



**tipi di sistemi**

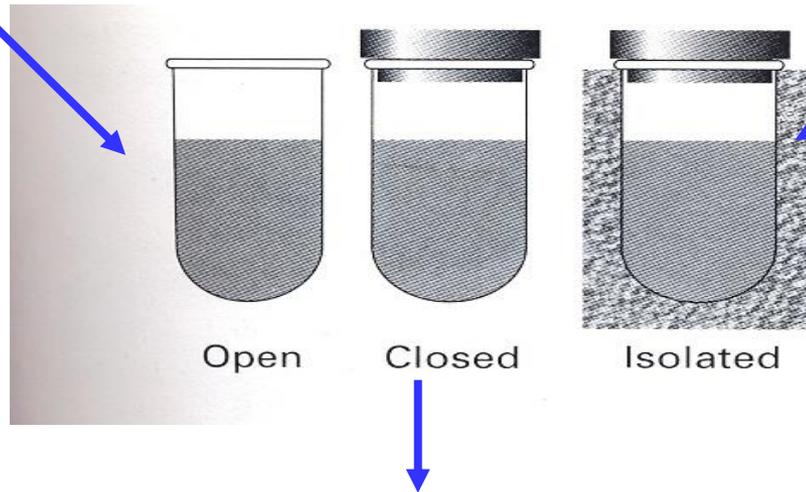
# Classificazione dei sistemi termodinamici

## **Sistema aperto:**

scambia sia energia che materia con l'ambiente

## **Sistema isolato :**

non scambia ne' energia ne' materia con l'ambiente



**Sistema chiuso :** scambia energia ma non materia con l'ambiente

Una volta definito il sistema, per descriverlo bisogna individuare le sue **proprietà macroscopiche**

# Proprietà macroscopiche

grandezze fisiche che non implicano alcuna ipotesi sulla struttura della materia, che sono soggette più o meno direttamente ai nostri sensi e possono essere ***misurate direttamente*** (es. Volume, pressione, temperatura,....).

- basta un piccolo numero di ***proprietà macroscopiche*** (anche dette ***funzioni di stato termodinamiche***) per descrivere un sistema
- un sistema fisico è in uno ***stato definito*** quando tutte le sue proprietà hanno dei ***valori specifici***.
- se tutte le proprietà del sistema sono indipendenti dal tempo e se non c'è flusso di massa né di energia allora il sistema è in uno ***stato di equilibrio termodinamico***

Le proprietà (*funzioni*) di stato termodinamiche si dividono sostanzialmente in due categorie:

- **proprietà intensive** : specificano una proprietà locale (sono definite in ogni punto) e il loro valore non è additivo (es. : P, T, d....)
- **proprietà estensive** : il loro valore è additivo e **proporzionale alle dimensioni** del sistema (es. : V, massa (n.di moli), energia...)

Le proprietà TD sono delle funzioni univoche dello stato termodinamico del sistema,

La TD non fornisce criteri per trovare il numero minimo di variabili (o funzioni di stato) richieste per specificare lo stato del sistema (di solito due variabili intensive determinano lo stato del sistema)

# Processo termodinamico

➤ **stato di equilibrio TD del sistema** : tutte le variabili del sistema sono definite e indipendenti dal tempo e non vi è flusso di massa né di energia

## Processo in un sistema TD

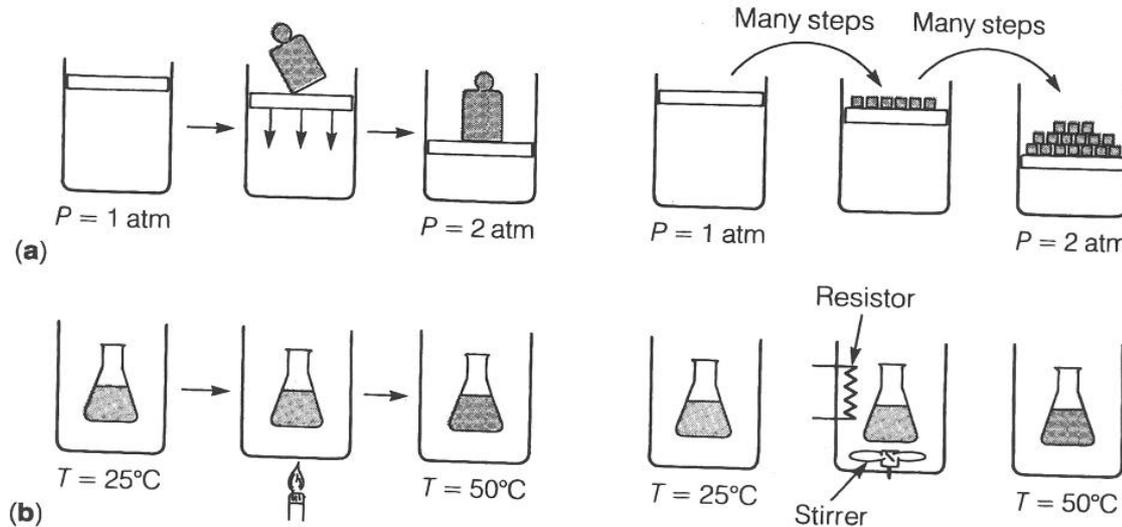
Se avviene una qualche interazione tra sistema ed ambiente l'equilibrio viene perturbato e lo **stato del sistema viene modificato (variazione delle proprietà)**: è avvenuto un **processo (trasformazione) termodinamico**.

➤ **Processo (o trasformazione) TD** : passaggio del sistema da uno **stato iniziale  $i$**  (definito da certi valori iniziali delle variabili) ad uno **stato finale  $f$**  (con uno o più valori modificati delle variabili )

Esempi di processi :

- reazione chimica (varia la concentrazione delle specie)
- transizione di fase (varia, ad es., il volume)
- compressione di un gas (varia P)
- riscaldamento di un liquido (varia T)

# In TD distinguiamo **due tipi di processi**: **irreversibile e reversibile**



- **processo irreversibile**: processo da uno stato  $i$  ad uno stato  $f$  *durante il quale* le variabili cambiano nel tempo e non possono essere specificate : il sistema non è all'equilibrio.

**Un processo irreversibile è un processo reale**

- **processo reversibile**: processo da uno stato  $i$  ad uno  $f$  che avviene mediante la successione di piccolissime perturbazioni ognuna delle quali porta il sistema da uno stato di equilibrio ad un altro stato di equilibrio molto vicino al precedente.

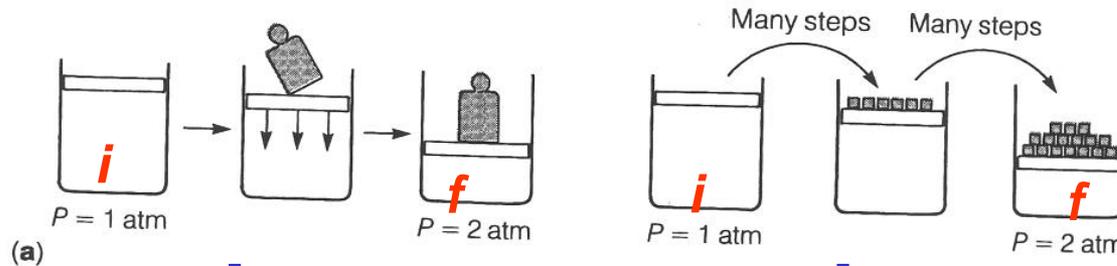
Una simile trasformazione evolve molto lentamente (**trasformazione quasistatica**). **Un processo reversibile è un processo ideale**

# Importanza del processo reversibile in TD

La TD non consente di descrivere il processo reale (in cui le variabili TD cambiano nel tempo).

La TD consente di descrivere il processo reversibile perchè le variabili TD hanno sempre valori definiti

Osserviamo che I due processi irrev. e rev. hanno in comune



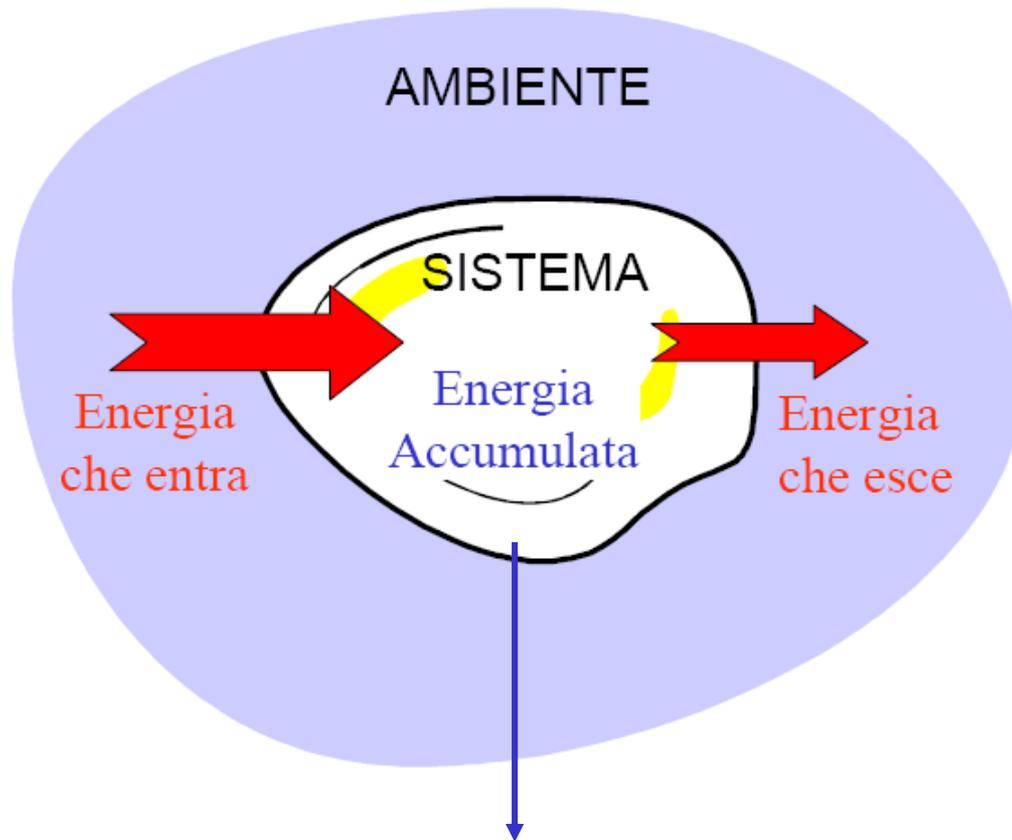
**irreversibile**                      **reversibile**  
**lo stato iniziale**            **e**            **lo stato finale**  
**(valori delle proprietà del sistema)**

$$i ( V_i, P_i, T_i )$$

$$f ( V_f, P_f, T_f )$$

# Concetti base del primo principio della TD: Energia interna, Lavoro e Calore

## ➤ Energia interna ( $U$ ) di un sistema TD



In TD l'energia interna  $U$  di un sistema è una funzione di stato che misura il suo contenuto energetico complessivo. (energia totale del sistema)

## Come è conservata l'energia interna di un sistema?

- da un punto di vista *microscopico*, possiamo identificare l'energia interna di un sistema come la somma dell'energia cinetica di tutte le particelle componenti il sistema e dell'energia potenziale delle loro interazioni

$$U = K + V$$

- da un punto di vista *macroscopico* l'energia interna  $U$  è una proprietà del sistema di cui non possiamo misurare il valore assoluto ma *solo le sue variazioni*

In TD la variazione dell'energia interna  $\Delta U$  di un sistema si può quantificare in termini di **lavoro (w)** e di **calore (q)** (acquisiti o ceduti durante un processo).

**Unità di misura dell'energia in SI : Joule (J)**  **1J = 1 N · m**

## IL LAVORO

Il lavoro eseguito in un processo TD è riconducibile all'azione di una forza

in generale, il lavoro è definito come il prodotto di una forza per uno spostamento (lavoro meccanico)

$$w = \bar{f} \cdot \bar{s}$$

w è uno scalare

$$dw = f ds$$

dimensioni in SI : **J** (= N · m)

**NB.** In TD il lavoro ha un segno

- se il lavoro è fatto dall'ambiente sul sistema, il sistema incrementa la sua energia interna (lavoro con segno positivo);
- se il lavoro è fatto dal sistema sull'ambiente, il sistema diminuisce la sua energia interna (lavoro con segno negativo)

Per i sistemi chimici il lavoro più importante è quello associato a variazioni di volume, (**lavoro PV**) che accompagna due particolari tipi di processi :

**espansione e compressione**

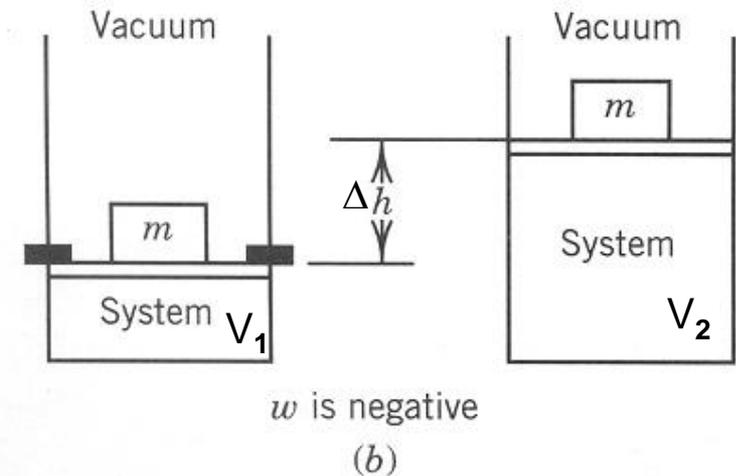
# Lavoro di volume in un fluido

## 1. ESPANSIONE

Sistema : gas chiuso da un pistone senza massa, che scorre senza attrito.

sul gas agisce una pressione ( $P_{ext}$ ) dovuta solo al peso di massa  $m$  posto sul pistone

$$P_{ext} = \frac{f}{A} = \frac{mg}{A}$$



$$dw = -f \cdot ds \longrightarrow dw = -P_{ext} A \cdot dh = -P_{ext} dV$$

**espansione** :  $P_{int} > P_{ext}$

durante l'espansione il pistone si alza di  $\Delta h$ ;  $P_{ext}$  è **costante** . il processo termina quando :  $P_{int} = P_{ext}$  .

**LAVORO:**

$$dw = -P_{ext} dV$$

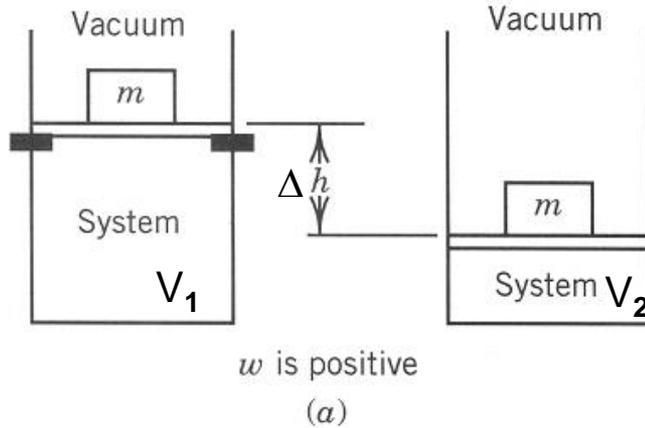
$$w = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = -P_{ext} (V_f - V_i)$$

poichè

$$dV > 0, dw < 0$$

↓  
**lavoro negativo**: il lavoro è fatto dal sistema

## 2. COMPRESIONE



**compressione** :  $P_{ext} > P_{int}$

durante la compressione il pistone si abbassa di  $\Delta h$ ;  $P_{ext}$  è **costante** . Il processo termina quando :  $P_{ext} = P_{int}$

$$dw = \ominus f \cdot ds$$

$$dw = -P_{ext} A \cdot dh = -P_{ext} dV$$

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = -P_{ext} (V_f - V_i)$$

$$dV < 0, dw > 0$$

**lavoro positivo**: il lavoro e' fatto sul sistema

## Riassumendo

L'espressione generale del lavoro di volume (espansione e compressione) è

$$dw = - P_{\text{ext}} dV$$

➤ **espansione**       $dV > 0 \Rightarrow dw < 0$

Il **segno negativo del lavoro di espansione** indica che, quando il sistema lavora contro una forza esterna, la sua **energia interna diminuisce**



**Il lavoro è fatto dal sistema sull'ambiente**

➤ **compressione**       $dV < 0 \Rightarrow dw > 0$

Il **segno positivo del lavoro di compressione** indica che il sistema aumenta la sua energia interna grazie al lavoro fatto dall'ambiente



**Il lavoro è fatto dall'ambiente sul sistema**

## ➤ Calcolo del lavoro in un processo irreversibile

il lavoro da  $V_i$  a  $V_f$  dipende da  $P_{\text{ext}}$  (condizioni sperimentali)

▶ caso estremo                      espansione libera:  $P_{\text{ext}}=0 \Rightarrow w=0$

▶ piu' comunemente                       $P_{\text{ext}} = \text{costante}$

In generale : se  $P_{\text{ext}}$  è costante  $\Rightarrow$

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i)$$

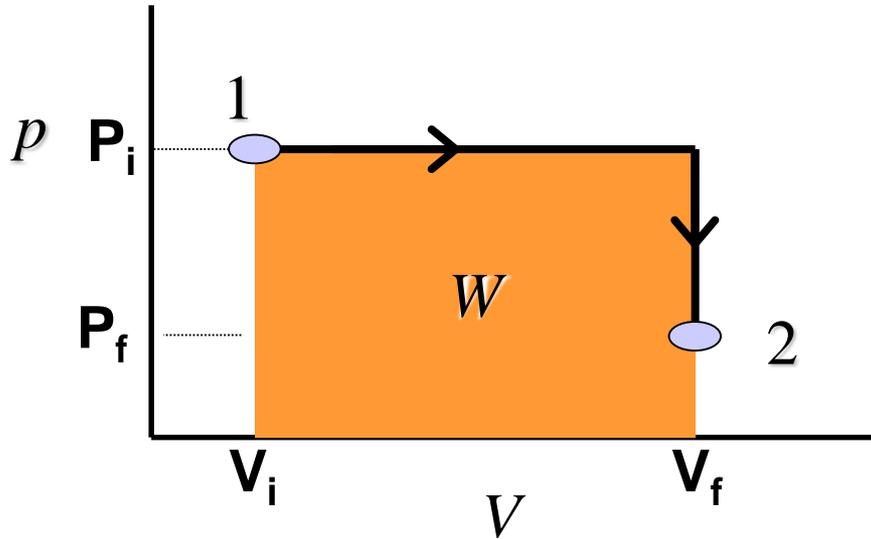
**NB.** durante l'espansione deve sempre essere  $P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$  :  $P_{\text{int}}$  diminuisce fino a quando  $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}}$  e l'espansione si ferma.

**Viceversa nella compressione**

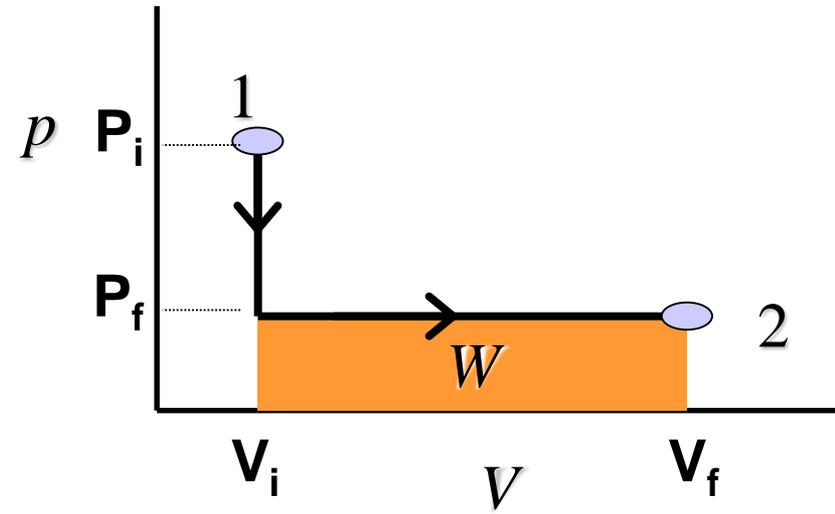
## Il lavoro dipende dal percorso del processo

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

Rappresenta un'area nel piano PV (in modulo)



$$w_1 = - P_i (V_f - V_i)$$

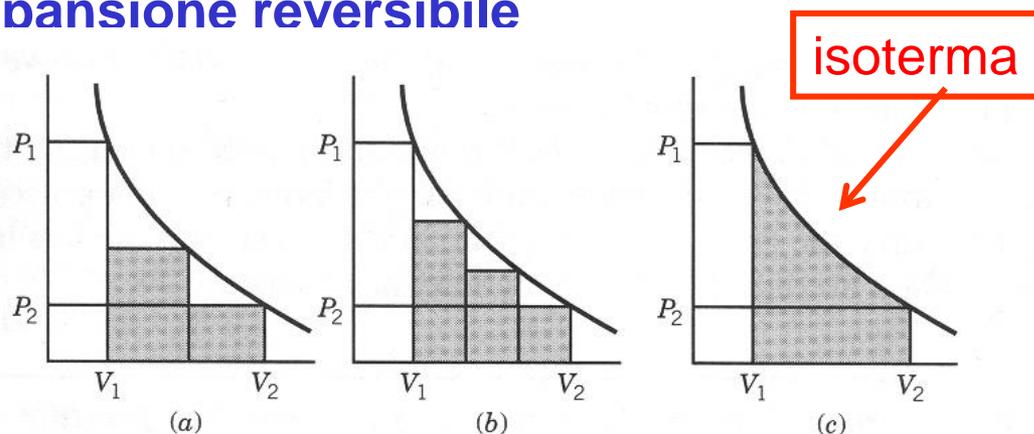


$$w_2 = - P_f (V_f - V_i)$$

la quantità di lavoro compiuto dipende dal percorso seguito dal processo per portare il sistema dallo stato  $i$  allo stato  $f$ : il lavoro non è una funzione di stato

# ➤ Calcolo del lavoro in un processo reversibile

## ➤ espansione reversibile



L'espansione è reversibile se, istante per istante, la **pressione esterna è uguale alla pressione interna**, e quindi il sistema è in equilibrio.

Figure 2.9 Expansion of a gas from  $P_1, V_1, T$  to  $P_2, V_2, T$  in two, three, and an infinite number of steps.

per ogni step  $\longrightarrow P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + dP$

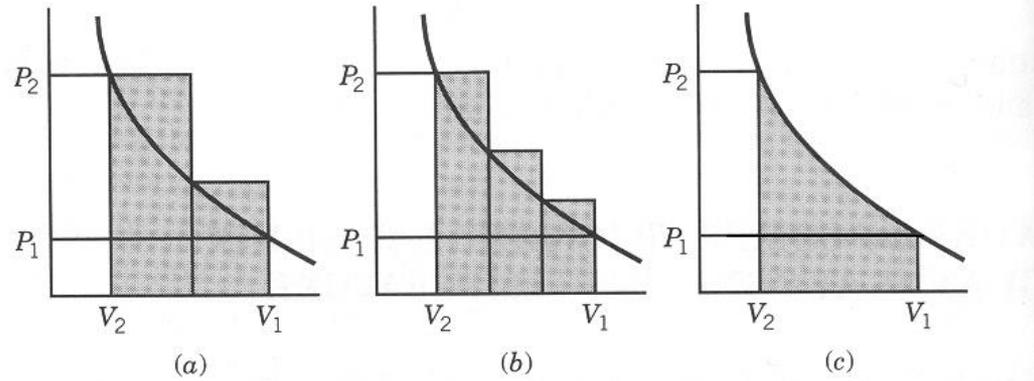
$$\Rightarrow w_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} (P_{\text{int}} - dP) dV$$

$dPdV \approx 0$ , e se il gas è ideale :

$$w_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{int}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**Il lavoro di espansione reversibile è il lavoro massimo che il sistema può fare**

## ➤ compressione reversibile



per un gas ideale

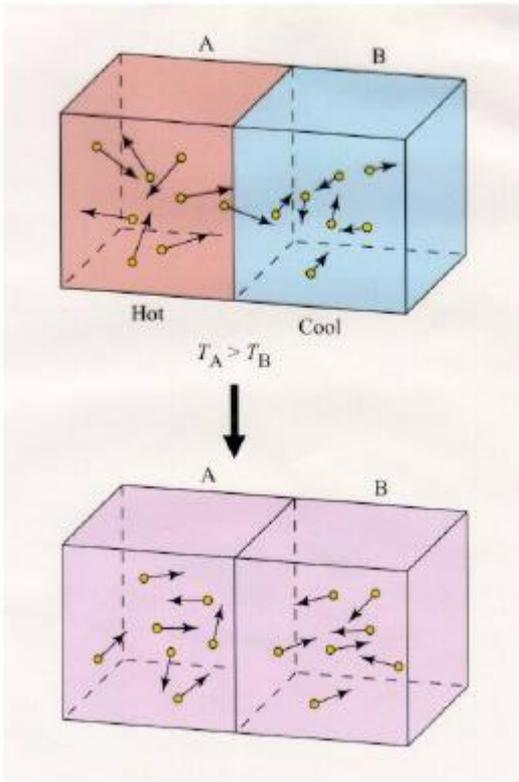
$$W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} P_{int} dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**Il lavoro di compressione reversibile è il *lavoro minimo* richiesto per comprimere il gas**

# IL CALORE

Un sistema può modificare la sua energia interna (in assenza di lavoro) se viene messo in contatto termico con un corpo a  $T$  diversa.

**CALORE** : coinvolge un trasferimento di energia (diverso dal lavoro) tra due corpi a diversa temperatura



Quando un corpo caldo (A) viene messo a contatto con un corpo freddo (B), il calore fluisce dal corpo caldo a quello freddo che aumenta la sua energia.

Il trasferimento di energia si ferma quando i due corpi hanno raggiunto l'equilibrio termico

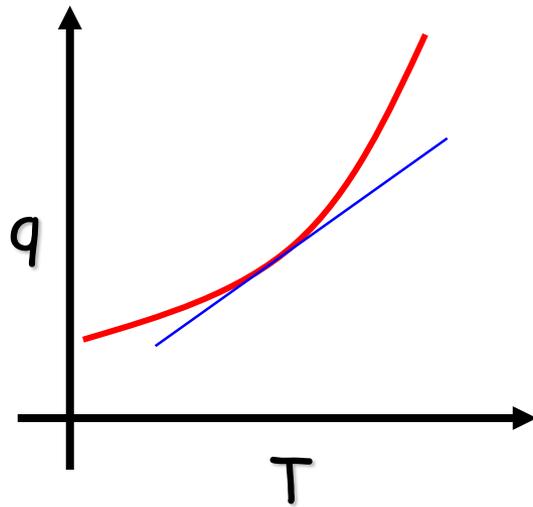
Esiste una **grandezza** che **correla la variazione di T alla quantità di calore scambiato**



**capacità termica del sistema , C**

$$dq = CdT$$

relazione non lineare tra q e T



$$C = \frac{dq}{dT} \quad [J/K]$$

C dipende da T e P

La **Capacità Termica** è una proprietà:

- caratteristica di ogni sostanza
- dipende dalla quantità di sostanza ( **propr. estensiva**)
- dipende da *come avviene il processo di riscaldamento* (isocoro, isobaro....)

## CAPACITA' TERMICA

$$C = \frac{dq}{dT} \quad \text{proprietà estensiva}$$

## CAPACITA' TERMICA MOLARE

$$C_m = \frac{C}{n} \quad \text{proprietà intensiva}$$

## CAPACITA' TERMICA SPECIFICA

$$c = \frac{C}{m} \quad \text{proprietà intensiva} \quad [c] = \text{J/Kg}\cdot\text{K}$$

Come il lavoro anche **il calore non è una funzione di stato** e il suo valore dipende da come avviene il processo  
 $i \rightarrow f$

$q$  è una quantità algebrica;

in TD viene adottata la seguente convenzione per il “segno” di  $q$

➤  $q > 0$  quando il sistema ***assorbe calore dall’ambiente*** (il calore entra nel sistema) --- ***processo endotermico***

➤  $q < 0$  quando il sistema ***cede calore all’ambiente*** (il calore esce dal sistema) ---- ***processo esotermico***

Essendo una forma di energia, il calore si misura in Joule nel SI.

Nella pratica viene tuttavia ancora spesso usata come unità di misura la **caloria**



**definizione:**

*quantità di calore richiesta per aumentare la T di 1g di H<sub>2</sub>O da 14.5 °C a 15.5 °C a P atmosferica*

Il fattore di conversione tra caloria termochimica e J è (equivalente meccanico del calore):

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

- in un bilancio del contenuto energetico di un sistema si deve quindi tener conto delle perdite e degli acquisti che avvengono mediante ***assorbimento o dispersione di calore*** oppure ***mediante un lavoro fatto o subito dal sistema***.
- la variazione dell'energia interna di un sistema è nulla in assenza di calore o lavoro scambiati.

Possiamo quindi **enunciare il principio di conservazione dell'energia, o primo principio della termodinamica** che mette in relazione la variazione dell'energia interna di un sistema con il calore ed il lavoro scambiati

**Primo principio della TD**  **conservazione dell'energia**

**L'energia interna (totale)  $U$  di sistema è una proprietà del sistema e la sua *variazione*  $dU$  si esprime attraverso il calore e il lavoro scambiati tra sistema e ambiente**

$$dU = dq + dw$$

Il primo principio è un assioma: viene cioè assunto come tale, senza alcuna dimostrazione.

E' la generalizzazione di una serie di osservazioni *sperimentali*

L'energia interna  $U$  dipende solamente dalle variabili TD che determinano lo stato del sistema ed e' quindi **una *funzione di stato* del sistema**

$$\Delta U = \int_i^f dU = U_f - U_i$$

$$\Delta U = q + w$$

## Variazione dell'energia interna del *sistema*

$$\Delta U = q + w$$

↑                    ↑

energia trasferita    energia trasferita  
come calore            come lavoro

- se il *lavoro è fatto sul sistema* ( $w > 0$ ) o se *calore viene trasferito al sistema* ( $q > 0$ ) l'energia interna aumenta  $\Rightarrow \Delta U > 0$
- se il *lavoro è fatto dal sistema* ( $w < 0$ ) o se *calore viene ceduto dal sistema* ( $q < 0$ ) l'energia interna diminuisce  $\Rightarrow \Delta U < 0$

**Ci interessa utilizzare quantitativamente il I principio  $\Delta U = q + w$**

Consideriamo dapprima il calore assorbito o ceduto durante un processo. La quantità di calore scambiato dipende dal *cammino* seguito dal processo però è facile dimostrare che:

**esistono due percorsi lungo i quali il calore  $q$  scambiato dipende solo dagli stati iniziali e finali di una funzione di stato :**



**a volume costante**  
 **$dq_v$**



**a pressione costante**  
 **$dq_p$**

In ciascun dei due casi il processo sarà costretto ad avvenire lungo un cammino tale per cui il  $q$  scambiato sarà uguale alla variazione di una proprietà di stato del sistema

➤ **Calore scambiato in un processo isocoro ( V costante )**

Il principio :  $dU = dq + dw$  ;

se  $V = \text{cost}$  e  $dw$  e' il lavoro PV  $\rightarrow dw=0 \Rightarrow dU = dq$

**Il calore scambiato in un processo a V cost e' uguale alla variazione di energia interna del sistema**

$$dU = dq_V$$

$$dU = C_V dT$$

capacità termica a V costante

per una variazione finita di T

$$\Delta U = q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

per determinare  $\Delta U$  di un sistema si può determinare q mantenendo costante il volume.

➤ **Calore scambiato in un processo isobaro ( P costante )**

$$dU = dw + dq_P = - PdV + dq_P$$

se  $P = P_{\text{ext}}$  **costante** durante un processo

$$\Delta U = - P\Delta V + \textcircled{q_P} \quad \leftarrow \text{Calore scambiato a P costante}$$

$$\Rightarrow q_P = \Delta U + P\Delta V$$

U, P e V sono tutte *proprietà di stato del sistema* quindi  $\Delta U + P\Delta V$  **rappresenta la variazione di una qualche proprietà di stato del sistema.**

Questa nuova proprietà è *un'energia* ed è chiamata **ENTALPIA, H** che è così definita:

$$H = U + PV$$

↑  
definizione di entalpia

$$H = U + PV$$

La variazione di H,  $\Delta H$ , a P costante è  $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$

$$\Rightarrow \Delta H = q_P$$
$$dH = dq_P$$

Il calore scambiato a P costante e' uguale alla variazione di entalpia del processo, quindi alla variazione di una proprietà di stato del sistema

a P costante

$$dH = dq_P = C_P dT$$

← Capacità termica a P costante

Conoscendo  $C_p$  si può calcolare  $\Delta H$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

# Capacità termica a V costante e a P costante

La capacità termica di una sostanza è la quantità di calore necessaria per aumentare di un grado la sua T nelle condizioni specificate (V o P cost.)  
Poiché il calore scambiato dipende dal percorso definiamo:

$$C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

cap.termica a V costante

$$C_P = \frac{dq_P}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

cap.termica a P costante

$$(dU)_V = C_V (dT)_V$$

$$(dH)_P = C_P (dT)_P$$

$C_V$  e  $C_P$  sono grandezze estensive; le corrispondenti grandezze intensive sono le *capacità termiche molari*

$$C_{V;m} = C_V / n \quad \text{e} \quad C_{P;m} = C_P / n$$

$$[C_m] = \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

**In generale per una certa sostanza  $C_V \neq C_P$**

**Gas:  $C_P > C_V$**

- **$C_P = C_V + nR$  per tutti i gas ideali**

**$n$  = numero di moli del gas,  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$**

**Solidi e liquidi:  $C_V \approx C_P$**

Substance	Fase	$C_p$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$C_v$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Aria	gas	29.19	20.85
CO <sub>2</sub>	gas	36.94	28.46
Diamante	solido	6.115	
Etanolo	liquido	112	
Benzina	liquido	228	
Uranio	solido	27.7	
Acqua (vapore)	gas (100 °C)	37.47	28.03
Acqua	liquido (25 °C)	<b>75.327</b>	<b>74.53</b>
Ghiaccio	solido (-10 °C)	38.09	
Zinco	solido	25.2	

# Gas ideale monoatomico

- E' una sostanza che consiste di atomi «puntuali» che non interagiscono tra loro. Vale sempre la  $PV=nRT$
- La sua energia interna  $U$  è solo cinetica (en potenziale =0)
- La teoria cinetica dei gas dimostra che  $U$  e  $T$  sono legati dalla relazione

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

Tutta l'energia fornita come calore o lavoro al gas ideale monoatomico va ad incrementare la sua en. cinetica e quindi la sua temperatura

Quindi per un **gas ideale monoatomico**

$$C_V = \frac{3}{2} n R$$

## Relazione tra $\Delta U$ e $\Delta H$

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

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

- $\Delta V$  per un processo che coinvolge **liquidi o solidi** e' di solito piccolo. Quindi in prima approssimazione

$$\Delta H \approx \Delta U + V_i \Delta P$$

- Se si considera **un gas ideale**

- $PV = nRT$

- allora  $\Delta(PV) = \Delta(nRT)$  e  $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$  a **T costante**

Ad es. se si considera una reazione in fase gassosa a **T cost** con variazione di n.di moli



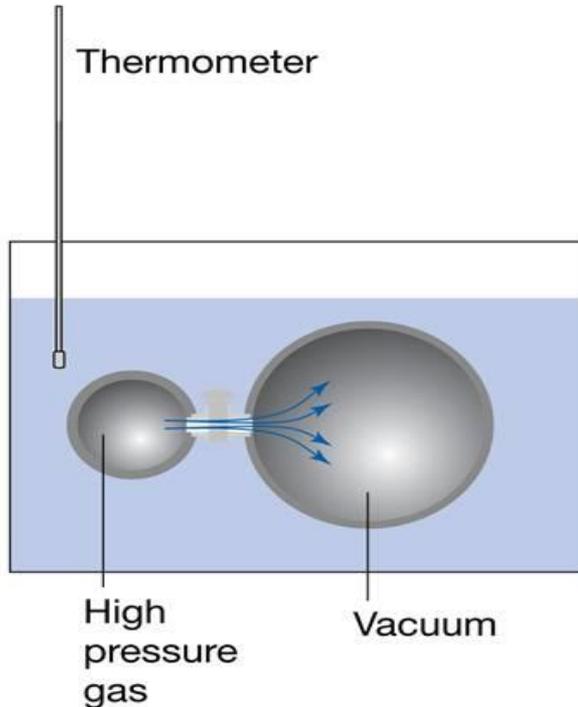
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(g) RT$$

↓  
-3

## Applicazioni I principio (gas perfetto)

- **Determinazione di  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  attraverso l'exp. di Joule**

espansione di un gas ideale nel vuoto



- non c'è lavoro (nel vuoto  $P_{\text{ext}} = 0$ )  
 $\Rightarrow dw = 0$

- non si osserva variazione di T  
 $\Rightarrow dq = 0$



$$dU = dq + dw = 0$$

NB : durante l'esperimento : T rimane cost., V aumenta

$\Rightarrow$  **per un gas ideale l'energia interna non dipende da V** :  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

U dipende solo da T; secondo la teoria cinetica dei gas  $U = \frac{3}{2} nRT$

- **Processo isoterma** (avviene a T costante)

Consideriamo i processi di espansione e compressione di un **gas ideale**

- **processo isoterma : il lavoro**

Lavoro irreversibile

$$w_{irr} = -\int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Lavoro reversibile

$$w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- **processo isoterma : il calore**

Per un gas ideale a T costante  $dU = 0 \Rightarrow dq = -dw$

**tutto il lavoro viene convertito in calore**

Per un processo reversibile

$$q_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**Durante il processo isoterma il calore scambiato tra Sistema e Ambiente consente di mantenere costante la Temperatura del gas**

## • Processo Adiabatico

In un processo adiabatico non c'è scambio di calore con l'ambiente :  $dq = 0$

$$\Rightarrow dU = dw$$

per fare lavoro il sistema deve usare la sua energia interna

calcolo del lavoro per un gas ideale

$$dw = dU = C_V dT$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1) = w \longrightarrow \text{dipende da } T_2 - T_1$$

- se si considera **un'espansione adiabatica** tutta l'energia interna viene trasformata in lavoro : il gas si raffredda  $\Rightarrow$  diminuzione della T del gas
- se si considera una **compressione adiabatica**, tutto il lavoro fatto sul sistema viene convertito in en.interna e la T del gas aumenta

In genere si conosce il valore finale di P o V e non di T.

Bisogna quindi trovare una relazione tra la variazione di V e la variazione di T.

Poiché in un processo adiabatico

$$dU = dw = -P_{ext} dV \quad e$$

$$dU = C_v dT$$

possiamo porre

$$C_v dT = -P_{ext} dV$$

Considerando un **processo reversibile in un gas ideale**,  $P_{ext} = nRT/V$ .

Sostituendo e dividendo per T

$$C_v \frac{dT}{T} = -\frac{nR}{V} dV$$

Integrando

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$